

ПІДВИЩЕННЯ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШЛАКОЛУЖНОГО БЕТОНУ ЩОДО СТАЛЕВОЇ АРМАТУРИ ПРИ ЗАМІШУВАННІ МОРСЬКОЮ ВОДОЮ

¹**Кривенко П.В.**, д.т.н., професор,
pavlo.kryvenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7697-2437

¹**Руденко І.І.**, д.т.н., п.н.с.,
igor.i.rudenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5716-8259

¹**Константиновський О.П.**, к.т.н., доцент,
alexandrkrp@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7936-5699

¹**Бойко О.В.**, аспірантка, м.н.с.,
olia.bojkoit@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7521-0166

¹*Науково-дослідний інститут в'язучих матеріалів ім. В.Д. Глуховського,
Київський національний університет будівництва і архітектури,
пр. Повітрофлотський, 31, м. Київ, 03037, Україна*

Анотація. Показано можливість підвищення захисту сталевій арматурі в пластифікованому шлаколужному бетоні, замішаного морською водою, шляхом використання комплексу добавок портландцементу, глиноземистого цементу та кліноптилоліту. Зниження ризику виникнення корозії сталевій арматурі обумовлено зв'язуванням агресивних іонів морської води Cl^- і SO_4^{2-} не тільки гідратними фазами безпосередньо шлаколужного цементу, але й цеоліт-вміщуючою добавкою та додатково сформованими АFm фазами у вигляді солі Кузеля. При цьому солі морської води забезпечують додатковий водоредуруючий ефект дії і сприяють ущільненню мікроструктури пластифікованого шлаколужного бетону.

Ключові слова: шлаколушний бетон, корозія сталевій арматурі, замішування морською водою, хімічне зв'язування, оклюдування, сіль Кузеля.

Вступ. Сучасні тенденції розвитку будівельної галузі актуалізують використання бетону на основі шлаколужного цементу (далі ШЛЦ бетон), виробництво якого здійснюється за ресурсо- та енергозберігаючими технологіями [1], при відповідальному ставленні до екології навколишнього середовища [2], забезпеченні високої якості, функціональності та довговічності [3]. До переваг ШЛЦ бетону, у порівнянні з аналогами на основі традиційного портландцементу, слід віднести можливість замішування морською водою. Відомо, що витрати води, що використовується при виробництві бетону, становлять 9 % від загального об'єму промислових вод [4]. Ризик дефіциту питної води актуалізує питання її заміни морською водою.

Відомо, що морська вода може відігравати роль активізатора гідравлічних властивостей шлаків [5]. Це обумовлено наявністю в її складі хлоридів та сульфатів (несилікатні солі сильних кислот), які відносяться до однієї з визначених груп сполук, активізуючих алюмосилікатну складову лужних цементів [3, 6]. Крім цього, використання морської води при замішуванні забезпечує підвищення легкоукладальності ШЛЦ бетонної суміші [7]. Також спостерігається підвищення показників міцності ШЛЦ бетону, що обумовлено ущільненням мікроструктури штучного каменю внаслідок впливу солей сильних кислот на структуроутворення шлаколужного цементу [8].

Однак, головною проблемою при замішуванні бетонів морською водою є ризик виникнення корозії сталевій арматурі під дією хлоридів і сульфатів [9]. Це обумовлює необхідність пошуку ефективних рішень щодо зменшення цього ризику.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Перспективним шляхом запобігання корозії сталевій арматурі при замішуванні ШЛЦ бетону морською водою є зниження вмісту

іонів Cl^- і SO_4^{2-} в поровому розчині штучного каменю шляхом їх зв'язування в малорозчинні сполуки. Відомо, що агресивні до сталеві арматури іони можуть бути хемосорбовані гідросилікатним C-S-H та гідроалюмосилікатним C-A-S-H гелями на ранніх етапах структуроутворення цементів [10]. Високий вміст в складі продуктів гідратації гелевої фази, яка представлена низькоосновними гідратами, обумовлює підвищену первинну здатність шлаколузкого цементу до зв'язування агресивних іонів [11]. Крім того, при розвитку гідратації має місце оклюдування іонів Cl^- і SO_4^{2-} лужними алюмосилікатами, які є аналогами природних цеолітів [3]. Вказані мінерали утворюються на пізніх етапах структуроутворення і характеризуються властивостями як катіонітів, так і аніонітів [12].

З метою підсилення захисної функції ШЛЦ бетону щодо сталеві арматури запропоновано спрямоване формування в фазовому складі штучного каменю комплексних сполук, відомих під загальною назвою *AFm* ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$) фази, які здатні хімічно зв'язувати аніони (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- тощо) [13]. Відомо, що *AFm* фази характеризуються більшою стабільністю у порівнянні з *AFt* фазами (еттрингіт) при високій лужності гідратаційного середовища [14].

Зазначене дає підставу до використання добавок портландцементу та глиноземистого цементу, які при співвідношенні 2,17:1 забезпечують спрямоване формування в продуктах гідратації шлаколузкого цементу високоосновної форми гідроалюмінату кальцію $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [15], який забезпечить зв'язування іонів Cl^- і SO_4^{2-} в малорозчинні *AFm* фази [13].

Ще одним заходом щодо запобігання корозії сталеві арматури в ШЛЦ бетоні, замішаного морською водою, є введення добавки алюмосилікатного іоніту у вигляді кліноптилоліту (цеолітова порода), який сприятиме підсиленню оклюдувочої дії лужних гідроалюмосилікатів (аналоги природних цеолітів) при гідратації шлаколузкого цементу [3].

Узагальнення наведених результатів дозволяє прогнозувати підвищення захисту сталеві арматури в ШЛЦ бетоні від впливу хлоридів та сульфатів морської води шляхом модифікації комплексом добавок, який забезпечує хімічне зв'язування (*AFm* фази) та оклюдування (цеоліт-вміщуюча добавка).

Мета та завдання. Метою роботи є посилення рівня захисту сталеві арматури в ШЛЦ бетоні, замішаного морською водою, шляхом використання комплексу добавок портландцементу, глиноземистого цементу та кліноптилоліту.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- дослідження впливу морської води на властивості ШЛЦ бетону;
- дослідження стану сталеві арматури в такому бетоні при використанні запропонованого комплексу добавок.

Матеріали та методика дослідження. В якості алюмосилікатної складової шлаколузкого цементу використано доменний гранульований шлак 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 %.

З метою інтенсифікації помелу алюмосилікатних компонентів і збереження властивостей лужних цементів введено добавку поліорганогідридсилоксану (рідина 136-41), 0,1 % від маси ГДШ.

В якості лужних компонентів шлаколузкого цементу використано соду кальциновану Na_2CO_3 і метасилікат натрію п'ятиводний ($\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), які використано в сухому порошкоподібному стані.

В дослідженнях використано шлаколузкий цемент контрольних складів:

- на основі соди кальцинованої (3.80 % за Na_2O);
- на основі метасилікату натрію (3.36 % за Na_2O).

Використано комплекс добавок (далі, КД), який містить:

- портландцемент ПЦ І-500Р-Н виробництва ПАТ «Івано-Франківськцемент» згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010;

– глиноземистий цемент ISTRA 40 виробництва «HeidelbergCement» (Німеччина) згідно з ДСТУ Б В.2.7-258:2011;

– природне цеолітове борошно фр. 0-0.1 мм (далі, кліноптилоліт) виробництва ТОВ «Цеоліт Біо» (м. Хуст, Україна); вміст кліноптилоліту – до 93 %, пористість – 54.0 %, іонообмінна ємкість – 1.5 мг/г (вміст оксидів, %: SiO_2 – 72.50, Al_2O_3 – 13.10, Fe_2O_3 – 0.90, TiO_2 – 0.20, CaO – 2.10, MgO – 1.07, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 5.03).

Вміст КД становив 10,0 % від маси шлаколузкого цементу. Вміст компонентів КД, %: (портландцемент + глиноземистий цемент) – 5, кліноптилоліт – 5. Співвідношення портландцементу і глиноземистого цементу в складі КД становив 2,17:1 для спрямованого формування високоосновного гідроалюмінату $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В якості сильнопластифікуючої добавки використано лігносульфонат натрію ($\text{pH} \geq 8.5$) згідно з CAS 8061-51-6, витрата 0,8 % за масою шлаколузкого цементу.

В якості дрібного заповнювача в ШЛЦ бетонах використовували стандартний кварцовий пісок Гусарівського родовища (Україна) (власні залишки на контрольних ситах, %: $\leq 0,5$ – не більше 92, $\leq 0,9$ – не більше 1) згідно з ДСТУ Б В.2.7-189:2009.

Для замішування використано морську воду складу, який моделює 99,9 % солей, %: NaCl – 78.70, MgCl_2 – 9.80, MgSO_4 – 5.76, CaSO_4 – 3.75, KCl – 1.73, CaCO_3 – 0.29. Сумарна концентрація солей морської води – 35 г/л.

Нормальну густоту цементного тіста визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-185:2009. Дослідження розвитку мікроструктури цементного каменя здійснювали за допомогою методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий аналіз (РФА) – на дифрактометрі ДРОН-3М, зондовий аналіз – на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕММА 102-02.

Бетонні суміші перемішували в будівельному міксері Raimondi Iperbet (Італія). Консистенцію дрібнозернистої бетонної суміші (співвідношення ШЛЦ:пісок = 1:3) визначали за глибиною занурення конусу згідно з ДСТУ Б В.2.7-239:2010.

Властивості ШЛЦ бетону визначали на зразках розмірами $40\times 40\times 160$ мм. Показники міцності визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009.

Стан сталевих арматурних стрижнів в ШЛЦ бетоні, замішаного морською водою, оцінювали за гравіметричним методом за наступною методикою. Зразки ШЛЦ бетону $40\times 40\times 160$ мм армували сталевими стрижнями діаметром від 3 до 6 мм і довжиною (120 ± 2) мм. Перед укладанням в бетонну суміш стрижні знежирювали ацетоном і зважували з точністю $\pm 0,001$ г. Після тверднення в нормальних умовах ($t=20\pm 2$ °C, $R.H.=95\pm 5$ %) арматурні стрижні (основні), вибиті з бетонних зразків, протравлено впродовж (25 ± 5) хв в 10 % розчині соляної кислоти з додаванням 1 % від маси кислоти інгібітору (уротропіну) для очищення продуктів корозії та залишків цементного каменю. Одночасно з основними стрижнями в розчин для травлення вкладали три заздалегідь зважені стрижні, які не піддавали випробуванням в бетоні (контрольні). Після закінчення травлення основні та контрольні стрижні було промити дистильованою водою і занурено на 5 хв у насичений розчин інгібітору корозії (нітрату натрію). Після витягнення з розчину, стрижні протерто фільтрувальним папером, висушено та зважено. Розраховано середні втрати мас основних та контрольних стрижней як відношення середніх різниць їх мас (до і після травлення) до площі поверхні. Втрати маси стрижнів розраховано як різницю між середніми втратами мас основних та контрольних стрижнів.

Результати досліджень. Вплив комплексу добавок на структуроутворення шлаколузкого цементу при замішуванні морською водою. За допомогою методів фізико-хімічного аналізу досліджено ефективність впливу КД на процеси структуроутворення шлаколузкого цементу при замішуванні морською водою. Ефективність розглянуто в напрямку хімічного зв'язування іонів Cl^- і SO_4^{2-} продуктами гідратації.

Згідно результатам РФА фазовий склад продуктів гідратації контрольного складу шлаколузкого цементу на основі метасилікату натрію, на 180 добу тверднення представлено низькоосновними гідросилікатами кальцію структури CSH (I) ($d= 0.307; 0.280; 0.183$ нм) та гіроліту $2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d= 0.33; 0.268; 0.180$ нм) (рис. 1 а, крива 1). В продуктах гідратації

шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої, наряду з гідросилікатами кальцію, зафіксовано кальцит CaCO_3 ($d=0.307$; 0.191 ; 0.160 ; 0.152 нм) (рис. 1 б, крива 1). Формування кальциту пояснюється карбонатною складовою лужного компонента та меншою щільністю структури штучного каменю в порівнянні з аналогом на основі метасилікату натрію, що є передумовою підвищеного ризику карбонізації. Вказаний фазовий склад продуктів гідратації є типовим для шлаколужного цементу [16].

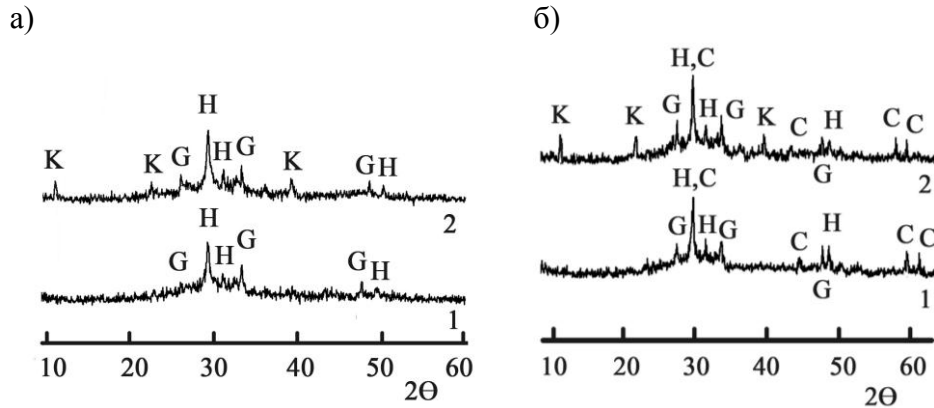


Рис. 1. Рентгенограми продуктів гідратації складів шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію (а) і соди кальцинованої (б), при замішуванні морською водою після 180 діб тверднення:

1 – контрольні складі; 2 – складі з комплексом добавок. Умовні позначення: Н – гідросилікати кальцію CSH(I) , G – гіроліт, С – кальцит, К – сіль Кузеля

В процесі гідратації шлаколужного цементу формуються цеолітоподібні лужні гідроалюмосилікати, здатні до оклюдування іонів з утворенням хлор- і сульфатвміщуючих цеолітоподібних мінералів подібних до складу нозеану $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, содаліту $\text{Na}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{12}\text{Cl}$, канкрініту $(\text{Na,Ca})_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3,\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тощо, що підтверджується, наприклад, висновками робіт [3, 12]. Однак, субмікроструктурний стан вказаних новоутворень не дозволяє ідентифікувати їх за допомогою РФА у вказаний термін тверднення.

Незалежно від виду лужного компонента, використання добавок портландцементу, глиноземистого цементу та кліноптилоліту забезпечує формування на 180 добу в складі продуктів гідратації шлаколужного цементу, крім низькосновних гідросилікатів та кальциту, додатково хлор-сульфоалюмінатних *AFm* фаз у вигляді солі Кузеля $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{CaCl}_2\cdot 0,5\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($d=0.83$; 0.42 ; 0.23 нм) (рис. 1 а, б, крива 2) [17]. Вказані *AFm* фази утворились внаслідок зв'язування іонів Cl^- і SO_4^{2-} гідроалюмінатом кальцію $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, який був сформований за участю добавок портландцементу і глиноземистого цементу в гідратаційних процесах.

Результати електронної мікроскопії підтверджують присутність в фазовому складі продуктів гідратації шлаколужного цементу із зазначеним комплексом добавок гексагональних тонкопластинчастих кристалів *AFm* фаз у вигляді солі Кузеля $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{CaCl}_2\cdot 0,5\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2 а, б). Згідно результатам зондового аналізу вміст оксидів підтверджує формування вказаних *AFm* фаз, %: CaO – 32,72, Al_2O_3 – 21,51, Cl – 10,27, SO_3 – 9,56).

Таким чином, модифікація шлаколужного цементу запропонованим КД призводить до додаткового зв'язування іонів Cl^- і SO_4^{2-} в структурі штучного каменю. Взаємодія між продуктами гідратації портландцементу та глиноземистого цементу обумовлює формування високоосновного гідросилікату кальцію $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, який забезпечує хімічне зв'язування агресивних іонів в сіль Кузеля. Кліноптилоліт в складі КД сприяє посиленню оклюдувальної дії гідратних новоутворень у вигляді цеолітоподібних гідроалюмосилікатів кальцію.

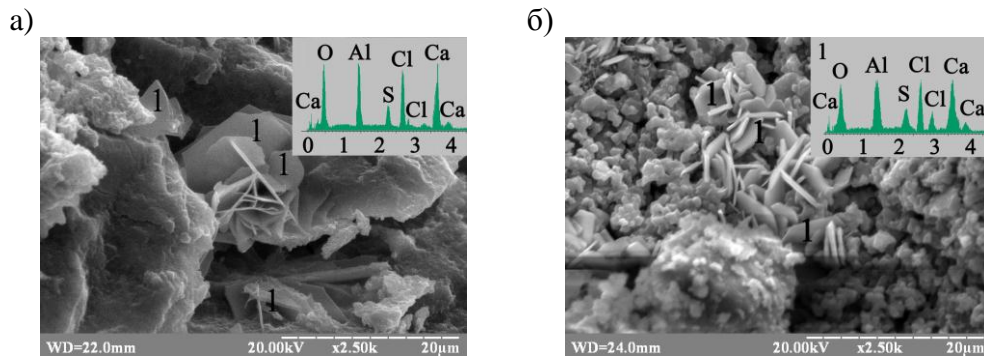


Рис. 2. Електронні мікрофотографії поверхні сколу цементного каменю з шлаколузного цементу на основі метасилікату натрію (а) і соди кальцинованої (б) із комплексом добавок, після 180 діб тверднення

Вплив морської води на властивості пластифікованого шлаколузного бетону, модифікованого комплексом добавок. Для порівняння замішування ШЛЦ бетону проводилось як морською водою, так і звичайною. Лігносульфонат натрію характеризується в ШЛЦ бетоні сильнопластифікуючою дією згідно з ДСТУ Б В.2.7-171:2008, що підтверджується зміною консистенції пластифікованої бетонної суміші відносно контрольного (немодифікованого) складу від марки П4 до П12 (згідно з ДСТУ Б В.2.7-23-95) за однакових значень В/Ц. При використанні для замішування звичайної води така зміна консистенції ШЛЦ бетонної суміші спостерігалася при В/Ц = 0,43 у випадку метасилікату натрію в складі шлаколузного цементу і при В/Ц = 0,46 у випадку соди кальцинованої. Натомість замішування морською водою визначає вказану зміну консистенції при менших значеннях В/Ц, які залежно від аніонної складової лужного компонента складали 0,41 і 0,44 відповідно. Таким чином, використання морської води забезпечує водоредукуючий ефект дії порівняно зі звичайною водою.

Відповідно, замішування морською водою замість звичайної забезпечує підвищення міцності пластифікованого ШЛЦ бетону не тільки під відомим впливом солей сильних кислот на структуроутворення шлаколузного цементу із ущільненням мікроструктури [8], але й додатково завдяки водоредукуючому ефекту дії цих солей. Так, міцність на стиск пластифікованого ШЛЦ бетону на основі соди кальцинованої при замішуванні морською водою, отриманого при консистенції бетонної суміші марки П12, на 10,9 % вища, ніж при замішуванні звичайною водою (45,8 проти 41,3 МПа). Міцність на стиск пластифікованого ШЛЦ бетону на основі метасилікату натрію при замішуванні морською водою, отриманого за тієї ж консистенції, на 21,8 % вища, ніж при замішуванні звичайною водою (35,7 і 29,3 МПа відповідно).

Стан сталевих арматур в пластифікованому шлаколузному бетоні при замішуванні морською водою. Вплив КД на захисні властивості пластифікованого ШЛЦ бетону, замішаного морською водою, оцінено за втратами маси сталевих стрижнів. Порівняно втрати маси сталевих стрижнів, вийнятих з пластифікованого ШЛЦ бетону (контрольний склад та з КД), отриманого при консистенції бетонної суміші марки П12, після 180 діб тверднення (табл. 1).

Таблиця 1 – Стан сталевих стрижнів в ШЛЦ бетоні, замішаного морською водою

Тип ШЛЦ бетону	Втрати за масою, г/м ²
Контрольний склад ШЛЦ бетону на метасилікаті натрію	2,93
Контрольний склад ШЛЦ бетону на соді кальцинованій	3,87
ШЛЦ бетон на метасилікаті натрію, модифікований КД	0,95
ШЛЦ бетон на соді кальцинованій, модифікований КД	1,12

В загальному випадку, втрати маси сталевих стрижнів, вийнятих з пластифікованого ШЛЩ бетону, замішаного морською водою, менші за регламентоване значення 10 г/м^2 (ДСТУ Б В.2.6-181:2011), при якому вважається, що бетон втрачає захисні властивості по відношенню до сталевій арматурі.

Використання КД для модифікації пластифікованого ШЛЩ бетону на основі метасилікату натрію, замішаного морською водою, забезпечує втрати маси вбудованих сталевих стрижнів в 3.1 рази менші порівняно з контрольним складом. При використанні соди кальцинованої модифікація обумовлює зменшення маси вбудованих стрижнів в 3,5 рази в порівнянні з контрольним складом. Отримані результати корелюють з вищенаведеними даними про підвищену активність ШЛЩ бетону при використанні силікатної складової в лужному компоненті, що обумовлює формування більш щільної структури бетону. Вказане спричинює додаткове підсилення захисних властивостей ШЛЩ бетону.

Висновки:

1. Виявлено посилення захисних властивостей пластифікованого ШЛЩ бетону щодо сталевій арматурі при замішуванні морською водою шляхом сумісного використання добавок портландцементу, глиноземистого цементу та кліноптилоліту.
2. Зниження ризику корозії сталевій арматурі в пластифікованому ШЛЩ бетоні, модифікованому запропонованим комплексом добавок і замішаному морською водою, обумовлений зв'язуванням іонів Cl^- і SO_4^{2-} завдяки хемосорбції гелевими фазами, хімічному зв'язуванню в *Afm* фази у вигляді солі Кузеля та оклюдуванню як в структурі цеоліт-вміщуючої добавки, так й гідратних новоутворень у вигляді лужних гідроалюмосилікатів.
3. Додатковим аргументом на користь використання морської води для замішування є підвищення міцності ШЛЩ бетону, що обумовлено як водоредукуючим ефектом дії солей сильних кислот, так і ущільненням мікроструктури штучного каменю під їх впливом.

Подяка. Автори висловлюють подяку за фінансову підтримку роботи, яка виконується в рамках бюджетного фінансування № 1020U001010, а також за розвиток теми досліджень по програмі наукового співробітництва COST Action CA15202 SARCOS «Self-Healing concrete: the path to sustainable construction», яка діє в рамках проекту європейського рівня HORIZON 2020, http://www.cost.eu/COST_Actions/ca/CA15202.

Література

1. Abyzov V.A., Pushkarova K.K., Kochevykh M.O., Honchar O.A., Bazeliuk N.L. Innovative building materials in creation an architectural environment. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 907. 012035. doi.org/10.1088/1757-899X/907/1/012035.
2. Anopko D., Honchar O., Kochevykh M., Kushnierova L. Radiation protective properties of fine-grained concretes and their radiation resistance. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 907. 012031. doi.org/10.1088/1757-899X/907/1/012031.
3. Krivenko P.V. Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017. Vol. 8 (3). P. 323-334. doi.org/10.4416/JCST2017-00042.
4. Miller A., Horvath A., Monteiro P.J.M. Impacts of booming concrete production on water resources worldwide. *Nat. Sustain.* 2018. Vol. 1. P. 69-76. doi.org/10.1038/s41893-017-0009-5.
5. Lee W.K.W., van Deventer J.S.J. The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002. Vol. 211. P. 115-126. doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00239-X.
6. Krivenko P., Rudenko I., Konstantynovskiy O. Design of slag cement, activated by Na(K) salts of strong acids, for concrete reinforced with steel fittings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 6 (6-108). P. 26-40. doi.org/10.15587/1729-4061.2020.217002.

7. Rashad A.M., Ezzat M. A Preliminary study on the use of magnetic, Zamzam, and sea water as mixing water for alkali-activated slag pastes. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 207. P. 672-678. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.162.
8. Чернявский В.Л. Адаптация абиотических систем: бетон и железобетон: монография. Днепропетровск: Изд-во Днепропетровского нац. ун-та ж.-д. трансп. им. акад. В. Лазаряна, 2008. 415 с.
9. Criado M. The corrosion behaviour of reinforced steel embedded in alkali-activated mortar. Handbook of Alkali-Activated Cements. *Mortars and Concretes*. 2015. Vol. 2015. P. 333-372. doi.org/10.1533/9781782422884.3.333.
10. Ke X., Bernal S.A., Provis J.L. Chloride binding capacity of synthetic C-(A)-S-H type gels in alkali- activated slag simulated pore solutions. *1st International Conference on Construction Materials for Sustainable Future*. 2017. P. 1-7.
11. Krivenko P., Gots V., Petropavlovskiy O., Rudenko I., Konstantynovskiy O., Kovalchuk A. Development of solutions concerning regulation of proper deformations in alkali-activated cements. *Eastern-European journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 5 (6-101). P. 24–32. doi.org/10.15587/1729-4061.2019.181150.
12. Akimkhan A. Structural and Ion-Exchange Properties of Natural Zeolite. *Ion Exchange Technologies*. 2012. doi.org/10.5772/51682
13. Baquerizo L.G., Matschei T., Scrivener K.L., Saeidpour M., Wadsö L. Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol.73. P. 143-157. doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011
14. Clark B.A., Brown P.W. The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds, Part II. *Cement and Concrete Research*. 2000. Vol. 30. P. 233-240. doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00234-3.
15. Носовський Ю.Л. Будівельні розчини на основі композиційного в'язучого для литих підлог: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Київ, 2004. 20 с.
16. Пушкарь В.І. Пластифіковані шлаколу́жні цементи та бетони на їх основі: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Київ, 2010. 24 с.
17. Mesbah A., François M., Caudit-Coumes C. et al. Crystal structure of Kuzel's salt $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{CaCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction. *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol. 41. P. 504-509. doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.015.

References

- [1] V.A. Abyzov, K.K. Pushkarova, M.O. Kochevykh, O.A. Honchar, N.L. Bazeliuk, "Innovative building materials in creation an architectural environment", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 907, 012035, 2020. doi.org/10.1088/1757-899X/907/1/012035.
- [2] D. Anopko, O. Honchar, M. Kochevykh, L. Kushnierova, "Radiation protective properties of fine-grained concretes and their radiation resistance", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 907, 012031, 2020. doi.org/10.1088/1757-899X/907/1/012031.
- [3] P.V. Krivenko, "Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials", *Journal of Ceramic Science and Technology*, vol. 8 (3), pp. 323-334, 2017. doi.org/10.4416/JCST2017-00042.
- [4] A. Miller, A. Horvath, P.J.M. Monteiro, "Impacts of booming concrete production on water resources worldwide", *Nat. Sustain*, vol. 1, pp. 69-76, 2018. doi.org/10.1038/s41893-017-0009-5.
- [5] W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer, "The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 211, pp. 115-126, 2002. doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00239-X.

- [6] P. Krivenko, I. Rudenko, O. Konstantynovskiy, "Design of slag cement, activated by Na(K) salts of strong acids, for concrete reinforced with steel fittings", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 6 (6-108), pp. 26-40, 2020. doi.org/10.15587/1729-4061.2020.217002.
- [7] A.M. Rashad, M.A. Ezzat "Preliminary study on the use of magnetic, Zamzam, and sea water as mixing water for alkali-activated slag pastes", *Construction and Building Materials*, vol. 207, pp. 672-678, 2019. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.162.
- [8] V.L. Cherniavskiy, Adaptatsiya abyotycheskykh system: beton y zhelezobeton: monohrafiya, Dnepropetrovsk: Yzd-vo Dnepropetrovskoho nats. un-ta zh.-d. transp. ym. akad. V. Lazariana, 2008.
- [9] M. Criado, "The corrosion behaviour of reinforced steel embedded in alkali-activated mortar", *Handbook of Alkali-Activated Cements. Mortars and Concretes*, vol. 2015. pp. 333-372, 2015. doi.org/10.1533/9781782422884.3.333.
- [10] X. Ke, S.A. Bernal, J.L. Provis, "Chloride binding capacity of synthetic C-(A)-S-H type gels in alkali- activated slag simulated pore solutions", *1st International Conference on Construction. Materials for Sustainable Future*, pp. 1-7, 2017.
- [11] P. Krivenko, V. Gots, O. Petropavlovskiy, I. Rudenko, O. Konstantynovskiy, A. Kovalchuk, "Development of solutions concerning regulation of proper deformations in alkali-activated cements", *Eastern-European journal of Enterprise Technologies*, vol. 5 (6-101), pp. 24–32, 2019. doi.org/10.15587/1729-4061.2019.181150.
- [12] A. Akimkhan "Structural and Ion-Exchange Properties of Natural Zeolite", *Ion Exchange Technologies*, 2012. doi.org/10.5772/51682
- [13] L.G. Baquerizo, T. Matschei, K.L. Scrivener, M. Saeidpour, L. Wadsö, "Hydration states of AFm cement phases", *Cement and Concrete Research*, vol. 73, pp. 143-157, 2015. doi.org/ 10.1016/j.cemconres.2015.02.011.
- [14] B.A. Clark, P.W. Brown, "The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds", *Part II. Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 233-240, 2000. doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00234-3.
- [15] Yu.L. Nosovskyi, "Budivelni rozchyny na osnovi kompozytsiinoho viazhuchoho dlia lytykh pidloh": avtoref. dys. ... kand. tekhn. nauk: 05.23.05. Kyiv, 2004.
- [16] V.I. Pushkar, "Plastyfikovani shlakoluzhni tsementy ta betony na yikh osnovi": avtoref. dys. ... kand. tekhn. nauk: 05.23.05. Kyiv, 2010.
- [17] A. Mesbah, M. François, C. Caudit-Coumes et al., "Crystal structure of Kuzel's salt $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{CaCl}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction", *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 504-509, 2011. doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.015.

**ПОВЫШЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ШЛАКОЩЕЛОЧНОГО БЕТОНА
К СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЕ ПРИ ЗАТВОРЕНИИ МОРСКОЙ ВОДОЙ**

¹**Кривенко П.В.**, д.т.н., профессор,
pavlo.kryvenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7697-2437

¹**Руденко И.И.**, д.т.н., в.н.с.,
igor.i.rudenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5716-8259

¹**Константиновский А.П.**, к.т.н., доцент,
alexandrkp@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7936-5699

¹**Бойко О.В.**, аспирантка, м.н.с.,
olia.bojkoyt@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7521-0166

¹*Научно-исследовательский институт вяжущих материалов им. В.Д. Глуховского,
Киевский национальный университет строительства и архитектуры,
пр. Воздухофлотский, 31, г. Киев, 03037, Украина*

Аннотация. Актуальность широкомасштабного внедрения шлакощелочного бетона (далее, ШЩЦ бетон) обусловлена современными тенденциями в строительном материаловедении в части эффективного использования сырья и энергоресурсов, а также ответственного отношения к экологии окружающей среды. Одним из преимуществ ШЩЦ бетона по сравнению с традиционным портландцементом является возможность использования морской воды для затворения смеси. Известно, что использование морской воды, состав которой представлен хлоридами и сульфатами, обуславливает повышенный риск коррозии стальной арматуры.

Целью работы является усиление уровня защиты стальной арматуры в ШЩЦ бетоне, затворенного морской водой, при использовании комплекса добавок (далее, КД) портландцемента, глиноземистого цемента и клиноптилолита.

Показано, что при использовании предложенного КД в составе продуктов гидратации шлакощелочного цемента на 180 сутки зафиксировано присутствие хлор-сульфоалюминатной AFm фазы в виде соли Кузеля $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,5CaCl_2 \cdot 0,5SO_4 \cdot 10H_2O$. Образование указанной соли обусловлено химическим связыванием ионов Cl^- и SO_4^{2-} гидроалюминатом кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$, сформированным при участии портландцемента и глиноземистого цемента в гидратационных процессах. Добавка клиноптилолита обеспечивает усиление окклюдирующей функции гидратных фаз в виде цеолитоподобных гидроалюмосиликатов кальция.

Эффективность КД в пластифицированном ШЩЦ бетоне при затворении морской водой подтверждена состоянием стальной арматуры, оцениваемого по ДСТУ Б В.2.6-181:2011. Стальные стержни, вынутых из образцов ШЩЦ бетона, модифицированного сильнопластифицирующей добавкой лигносульфоната натрия, характеризовались потерями массы меньшими регламентируемых 10 г/м^2 , что свидетельствует об отсутствии коррозии. Полученные результаты подтверждают снижение риска коррозии стальной арматуры в пластифицированном ШЩЦ бетоне при использовании морской воды в случае использования КД. Это обусловлено связыванием ионов Cl^- и SO_4^{2-} при хемосорбции гелевыми фазами шлакощелочного цемента, химическим связыванием в AFm фазы в виде соли Кузеля и окклюдированием как в структуре цеолит-содержащей добавки, так и гидратных новообразований в виде щелочных гидроалюмосиликатов.

Дополнительным аргументом в пользу использования морской воды для затворения является повышение прочности ШЩЦ бетона, что обусловлено как водоредуцирующим эффектом действия солей сильных кислот, так и уплотнением микроструктуры искусственного камня под их влиянием.

Ключевые слова: шлакощелочной бетон, коррозия стальной арматуры, затворение морской водой, химическое связывание, окклюдирование, соль Кузеля.

ENHANCEMENT OF STEEL REINFORCEMENT PROTECTION IN ALKALI-ACTIVATED SLAG CEMENT CONCRETE MIXED WITH SEAWATER

¹**Krivenko P.V.**, DSc (Eng), Professor,
pavlo.krivenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7697-2437

¹**Rudenko I.I.**, DSc (Eng), leading researcher,
igor.i.rudenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5716-8259

¹**Konstantynovskiy O.P.**, PhD (Eng), senior lecturer,
alexandrkp@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7936-5699

¹**Boiko O.V.**, postgraduate student, junior scientist,
olia.bojkoyt@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7521-0166

¹*Scientific Research Institute for Binders and Materials,
Kyiv National University of Construction and Architecture,
Povitroflotskyi prospect 31, Kyiv 03037, Ukraine*

Abstract. Modern trends in construction industry in terms of efficient use of raw materials and energy, implying a responsible attitude to environment, predetermine application of alkali-activated slag cement concrete (further, AASC concrete). It's well-known the increased risk of steel reinforcement corrosion is caused by mixing concretes with seawater, presented by chlorides and sulfates. One of the benefits of AASC concrete is possibility to be mixed with seawater.

The aim of this research was the enhancement of AASC concrete's protective properties, mixed with seawater, to steel reinforcement due to modification by complex of additives (further, CA), including portland cement, calcium aluminate cement and clinoptilolite.

Kuzel's salt ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{CaCl}_2\cdot 0,5\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) was fixed in hydration products of AASC, modified by proposed CA, after 180 d of hydration. Formation of mentioned salt is due to chemical binding of Cl^- and SO_4^{2-} ions by calcium hydroaluminate $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, formed by co-acting of Portland cement and calcium aluminate cement during hydration process. Clinoptilolite enhances occlusion function of hydrates presented by alkaline hydro-alumina-silicates.

State of steel reinforcement, evaluated according to DSTU B V.2.6-181:2011, confirms the effectiveness of CA in plasticized AASC concrete, mixed with seawater. Mass loss of steel rebars, which were reached from AASC concrete, modified by high-plasticizing additive of sodium lignosulphonate, was in compliance with mandatory requirements (no more than 10 g/m^2). This fact is evidence of corrosion absence. Obtained results confirm mitigation of steel reinforcement corrosion risk in plasticized AASC concrete, modified by CA and mixed with seawater. This phenomenon is caused by binding of Cl^- and SO_4^{2-} ions due to chemical adsorption by gel-like phases, chemical binding in Kuzel's salt as well as their occluding by zeolite-containing admixture and alkaline hydro-alumina-silicates.

In addition, increased strength of AASC concrete, while mixing with seawater, is caused by both water-reducing effect of salts of strong acids and densification of artificial stone microstructure under their influence.

Keywords: alkali-activated slag concrete, steel reinforcement corrosion, mixing with seawater, chemical binding, occlusion, Kuzel's salt.

Стаття надійшла до редакції 8.05.2021