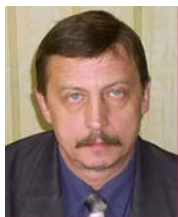




Кривенко П. В.



Петропавловский О.Н.



Гелевера А. Г.



Вознюк Г. В.



Лакуста С. О.

Кривенко П. В., д.т.н., проф., pavlo.kryvenko@gmail.com, +380679762397

Петропавловский О. Н., к.т.н., с.н.с., petropavlovskii@mail.ru, +380972547108

Гелевера А. Г., к.т.н., проф., a-gelevera@mail.ru, +380663252344

Вознюк Г. В., к.т.н., с.н.с., belinea2005@ukr.net, +380964539973

Лакуста С. О., аспирант, м.н.с., serhiilakusta@gmail.com, +380669031656

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

P. Kryvenko, DSc, Professor, pavlo.kryvenko@gmail.com, +380679762397
O. Petropavlovskii, PhD., Senior Scientist, petropavlovskii@mail.ru, +380972547108

A. Gelevera, PhD., Professor, a-gelevera@mail.ru, +380663252344

G. Vozniuk, PhD., Senior Scientist, belinea2005@ukr.net, +380964539973

S. Lakusta, PhD student, Researcher, serhiilakusta@gmail.com, +380669031656

Scientific Research Institute for Binders and Materials named after V.D.Glukhovskiy, Kyiv National University of Construction and Architecture, Povitroflotskiy ave. 31, Kyiv, 03037, Ukraine

ВЛИЯНИЕ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИХ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ЖИДКИХ СТЕКЛАХ

ВПЛИВ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИХ МОДИФІКАТОРІВ НА ФОРМУ-ВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ШВИДКОТВЕРДНУЧИХ ШЛАКОЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ НА РІДКИХ СТЕКЛАХ

THE INFLUENCE OF ORGANICMINERAL MODIFIERS ON STRUC-TURE FORMATION AND PROPERTIES OF HIGH STRENGTH ALKALI-ACTIVATED SLAG CEMENTS WITH SOLUBLE SILICATES

Аннотация. Приведены результаты исследований эффективности модификации шлакощелочных цементов на высокомодульных жидких стеклах путем введения добавок глицерина и глицирина в комплексе с метакаолином. Показана взаимосвязь термокинетики процессов структурообразования с синтезом прочности цементов при сжатии без модификации и модифицированных составов, определено влияние модификаторов на микроструктуру цементного камня и ее взаимосвязь с формированием прочности на растяжение при изгибе мелкозернистых бетонов.

Ключевые слова. Высокомодульное жидкое стекло, кинетика развития прочности микроструктура, модификаторы, прочность на растяжение при изгибе, тепловыделение.

Анотація. Наведені результати досліджень ефективності модифікації шлаколуужних цементів на высокомодульних рідких стеклах за рахунок введення добавок гліцерину та гліцирину у комплексі з метакаолином. Показаний взаємозв'язок термокінетики процесів структуроутворення з синтезом міцності цементів при стиску без модифікації та модифікованих складів, визначено вплив модифікаторів на мікроструктуру цементного каменя та її взаємозв'язок з формуванням міцності на розтяг при згині дрібнозернистих бетонів.

Ключові слова. Высокомодульне рідке скло, кінетика розвитку міцності, мікроструктура, міцність на розтяг при згині, модифікатори, тепловиділення.

Annotation. The paper covers the results of the study on efficiency of modification of the alkali activated slag cements made with high-modulus sodium silicates as alkaline activator by introduction of glycerine or glycerine in combination with metakaolin. A relationship between thermokinetics of structure formation processes and synthesis of compressive strength of the cement compositions with and without modifying agent; the influence of modifying agents on alkali-activated cement stone microstructure and its relationship with tensile strength in bending of the fine aggregate alkali-activated cement concretes were studied and the results are discussed.

Keywords. Heat of hydration, high-modulus sodium silicate, microstructure, modifying agents, strength development, tensile strength in bending.

Введение

Современное развитие строительной науки направлено на использование новых технических и технологических решений получения высокопрочных вяжущих веществ и бетонов на их основе для применения при строительстве уникальных зданий, сооружений, а также возведении сложных строительных конструкций и конструкций специального назначения, в т.ч. и для их ремонта [1-4]. В этом направлении особое место занимают щелочные цементные системы на растворимых стеклах, к которым все чаще проявляют интерес отечественные и зарубежные ученые и исследователи при создании цементов, бетонов и композиционных материалов [5-10], в т.ч. специального не строительного назначения.

Развитие школой проф. В.Д. Глуховского под руководством проф. П.В.Кривенко направленного формирования структуры и свойств шлакощелочных вяжущих систем и бетонов и их эффективного применения как в строительной индустрии, так и для специальных видов производства позволило предложить ряд перспективных направлений в области модификации составов цементных композиций и бетонов на растворимых стеклах. Особый интерес из таких работ представляют композиции

на высокомодульных жидких стеклах, характеризующиеся особо быстрым набором ранней прочности при сжатии и высокими конечными показателями [11-17]. При этом, как правило, быстрый и высокий набор прочности при сжатии не вызывает аналогичного роста на растяжение при изгибе [18-19], что несколько снижает трещиностойкость таких материалов и их эффективность.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния органического модификатора (глицерина) и совместного действия последнего с минеральным модификатором (метакаолином) на процессы гидратации, структурообразования и формирования прочности шлакощелочных цементов и бетонов на высокомодульных жидких стеклах в направлении получения композиций повышенной прочности на растяжение при изгибе при сохранении высоких показателей прочности при сжатии. Развитие поставленной цели направлено на обеспечение формирования заданных упругопластических характеристик цементной матрицы путем создания условий управления внутрискруктурными напряжениями за счет дополнительного формирования в твердеющей системе маложестких структурных элементов.

Сырьевые материалы и методы исследований

При выполнении исследований в работе в качестве шлаковой составляющей цементов использовали гранулированный доменный шлак Днепродзержинского металлургического комбината. Удельная поверхность молотого шлака составляла 4200 см²/г по Блейну.

В качестве щелочных компонентов в цементных композициях применяли промышленные жидкие стекла по ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое. Технические условия» с силикатным модулем $M_c = 2,8 \dots 2,9$ и плотностью раствора $\rho = 1400$ кг/м³.

В качестве добавки-регулятора сроков схватывания цементных композиций использовали соль $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ [10-12] (далее ТНФ) по ГОСТ 201-76 «Тринатрийфосфат. Технические условия», а в качестве модификаторов использовали трехатомный спирт – технический глицерин по ГОСТ 6824-96 «Глицерин дистиллированный. Общие технические условия», способствующий изменению структуры стекла в направлении формирования органо-минеральных комплексов повышенной деформативности, обусловленных взаимодействием глицеролатов кремния и гидроксипатитов в присутствии фосфатов кальция [20].

В качестве минеральной модифицирующей добавки использовали метакаолин Ватутинского комбината огнеупоров по ТУ У 14.2-00191916-001:2005 «Каолин кальцинированный (МЕТАКАОЛИН)».

Для изучения кинетики формирования прочностных характеристик использовали образцы размером 2×2×2 см из теста нормальной густоты (далее, ТНГ), а также образцы размером 4×4×16 см из цементно-песчаных смесей.

Стандартный песок по EN 196-1 использовался в мелкозернистых бетонах в качестве заполнителя.

Приготовление теста нормальной густоты и цементно-песчаных смесей осуществляли в смесителе типа Hobart.

Условия твердения для всех образцов, предназначенных для испытаний прочностных характеристик, характеризовались стандартными показателями ($W = 95 \dots 100\%$, $t = 20 \pm 2^\circ C$).

Известно [21-22], что калориметрия процесса гидратации и твердения цементных систем, в т.ч. с добавками, во взаимосвязи с кинетикой твердения и набора прочности цементных систем позволяют в достаточной мере характе-

ризовать начальные процессы структурообразования. Это послужило основой выбора данного метода в исследованиях. В работе использовали установку, собранную по рекомендациям определения теплоты гидратации цементных паст термосным методом [23].

Микроструктуру цементного камня изучали при помощи электронной микроскопии с применением растрового электронного микроскопа РЭМА-101А, дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ).

Результаты исследований

При выполнении исследований с использованием товарных жидких стекол с $M_c = 2,8 \dots 2,9$ определено оптимальное содержание добавки замедлителя схватывания (ТНФ) для создания условий тщательной гомогенизации смеси шлака и жидкого стекла, нормальной укладки цементного теста или цементно-песчаного раствора в формообразующую оснастку. Определено, что содержание ТНФ должно составлять не менее 10 мас. % от объема жидкого стекла. Это позволило получить цементные композиции с началом схватывания в пределах 11-19 мин. (составы №№ 1 и 4 по табл.1). При этом ТНГ таких систем при расчетах отношения исходного раствора жидкого стекла к твердой дисперсной составляющей (молотый шлак + ТНФ) отвечали значениям 24,0...31 % по массе, а при пересчете на воду в составе жидкого стекла и водосодержащих добавок (ТНФ, глицерин) ТНГ составляло 20,0...24,5 % по массе.

Следует отметить, что при изучении кинетики тепловыделения всех представленных цементных композиций (табл. 1) количество жидкой фазы при затворении шлака увеличивали на 28 % по массе для создания оптимальных условий текучести цементных паст при заполнении капсул с термопарой. Результаты полученных результатов тепловых эффектов представлены на рис. 1. Отмечено некоторое несоответствие показателей процессов схватывания и кинетики твердения цементных композиций на начальной стадии твердения (до 3 суток) с характеристиками кинетики их тепловых эффектов (смещение во времени), что связано с увеличением количества жидкости затворения при проведении исследований. Однако это не влияет на общий характер развития процессов твердения и набора прочности исследуемых композиций.

Таблица 1.

Составы и свойства цементных композиций

№ п/п	Состав, мас. ч.					Технологические и физико-механические характеристики на образцах размером 2×2×2 см из ТНГ							
	шлак	содержание стекла с ТНФ и $\rho = 1400$ кг/м ³		глицерин	метакаолин.	$\frac{\sum P^*/T}{\sum V^*/T}$, % по массе	Сроки схватыв., мин.		Прочность при сжатии, МПа, через				
		$M_c = 2,8$	$M_c = 2,9$				нач.	кон.	3 часа	1 сут.	3 сут.	7 сут.	28 сут.
1	100	39,2	–	–	–	$\frac{31,0}{25,0}$	11	12	22,5	36,5	56,94	71,54	86,17
2	100	37,8	–	1,3	–	$\frac{29,3}{24,5}$	26	29	16,74	34,1	46,43	80,84	107,32
3	100	37,8	–	1,3	2,5	$\frac{28,6}{24,0}$	22	32	15,89	31,55	49,78	88,24	121,6
4	100	–	39,2	–	–	$\frac{32,0}{25,0}$	19	21	24,5	38,5	59,4	75,22	89,41
5	100	–	37,8	1,3	–	$\frac{29,3}{24,5}$	30	34	15,65	34,33	49,76	79,43	111,3
6	100	–	32,2	6,3	–	$\frac{24,0}{20,0}$	120	150	-	12,5	35,9	55,63	90,14

Примечание: P* – раствор исходного жидкого стекла $\rho = 1400$ кг/м³; V* – вода +глицерин.

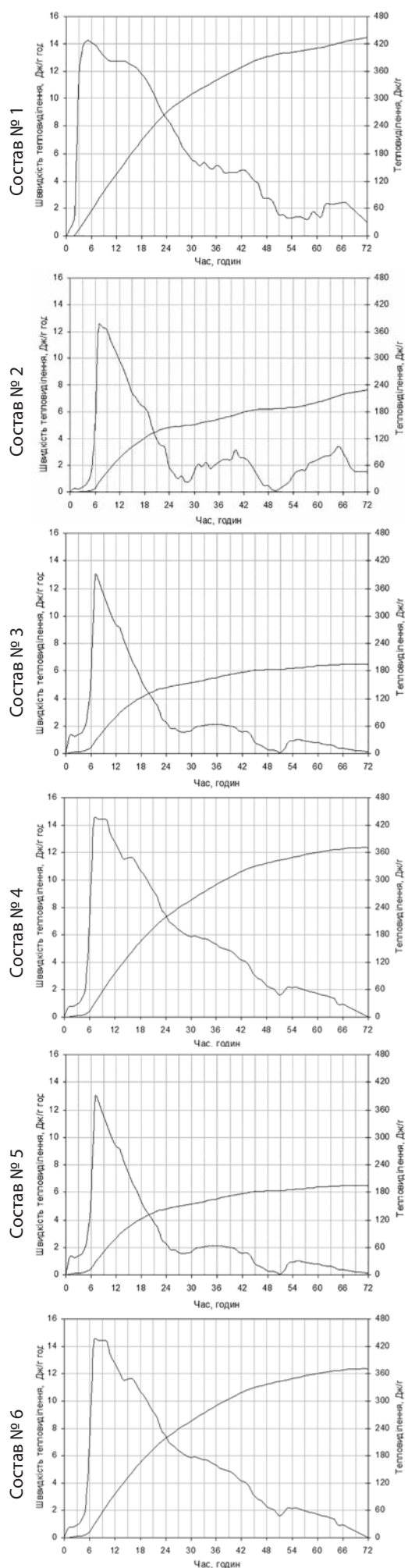


Рис. 1. Кривые тепловыделения исследуемых цементных композиций

Анализ процессов твердения и набора прочности базовых цементных композиций № 1 и № 4 (без глицерина) показывает наличие небольших тепловых эффектов после затворения шлаков, характерных для смачивания шлаковых зерен, и начала их гидратации. Характерно, что для состава № 4 с использованием жидкого стекла с повышенным силикатным модулем ($M_c = 2,9$) по сравнению с составом № 1 (жидкое стекло с $M_c = 2,8$) имеет место некоторый индукционный период перед интенсивным выделением тепла, характерного для начала схватывания цемента и процесса формирования основных структурообразующих гидратных соединений. Это вероятно связано с повышенной степенью заполимеризованности жидкого стекла с $M_c = 2,9$ и пониженной его способностью к гидролизу, что обеспечивает более длительный период начала схватывания цемента на жидком стекле с $M_c = 2,9$, который наступает через 19 мин. по сравнению с 11 мин. для системы с жидким стеклом с $M_c = 2,8$.

Дальнейшее развитие структурообразующих процессов таких систем практически идентичное до проявления основного экзоэффекта, с некоторым отставанием во времени для системы на жидком стекле с $M_c = 2,9$. После достижения основного максимума тепловыделения его снижение на жидком стекле с $M_c = 2,9$ имеет более крутой характер, что характеризует интенсификацию упорядочения структурообразующих формирований и синтезу повышенной прочности, как на 1-е сутки твердения, так и последующего относительного ее приращения. При этом цементная система на стекле с $M_c = 2,8$ за 3 сут. твердения характеризуется максимальным значением удельного тепловыделения 440 Дж/г по сравнению с цементом на жидком стекле с $M_c = 2,9$, характеристика которого составляет 370 Дж/г.

Введение в качестве модификатора глицерина в количестве 1,3 % от массы шлака от шлака способствует не только некоторой пластификации цементных композиций с $M_c = 2,8$ (состав № 2) и $M_c = 2,9$ (состав № 5), но и замедлению начала схватывания до 26 мин. и 30 мин. соответственно. Это согласуется с наличием соответствующих индукционных периодов на начальных стадиях гидратации и с изменением характера (сдвиг во времени) и скорости развития тепловых эффектов (рис. 1).

После достижения соответствующих максимумов выделения тепла, указанные цементные системы характеризуются более интенсивной скоростью упорядочения структуры по сравнению с базовыми композициями, что сказывается на более интенсивных показателях приращения прочности образцов на 1 сутки твердения. Дальнейшее развитие процессов гидратации и твердения таких систем характеризуется всплесками понижения и повышения тепловыделения. Эти всплески носят пилообразный характер и сказываются на снижении интенсивности набора прочности до 3-х суточного возраста, что вероятно объясняется перестройкой первичных и формированием вторичных гидратных структурных формирований. Однако дальнейшее развитие прочности сопровождается резким возрастанием интенсивности ее приращения в возрасте 7 и 28 сут., с достижением значений в возрасте 28 сут. 107 МПа и 111 МПа (табл.1, составы № 2 и № 5).

Введение в цементную композицию на жидком стекле с $M_c = 2,8$ наряду с глицерином метакаолина в количестве 2,5 % от массы шлака (табл. 1, состав № 3) интенсифицирует процесс гидратации и твердения системы. Так, на кривой тепловыделения такой композиции отчетливо наблюдается повышение теплоты смачивания твердой фазы, а также некоторое сокращением индукционного периода до начала схватывания системы (рис. 1, состав №3). Данная композиция характеризуется более однородным характером развития снижения тепловых эффектов, уменьшением общего удельного тепловыделения через 3 суток до значения 200 Дж/г и обеспечением достижения в возрасте 28 сут. максимальной прочности при сжатии – 121,6 МПа.

Интересным является результат введения в цементную систему на силикатном модуле жидкого стекла $M_c = 2,9$ повышенного количества глицерина. Так использование глицерина в количестве 6,3 % от массы шлака (табл.1, состав №6) обеспечивает увеличение сроков начала схватывания до 2 час и конца схватывания до 2ч.30 мин., что сопровождается также низкой прочностью искусственного камня в возрасте 1 сут. твердения ($R_{сж} = 12,5$ МПа). Дальнейшее развитие структуры такой твердеющей системы сопровождается интенсивным развитием прочности, особенно после 7 суток, достигая к 28-суточному возрасту 90 МПа, что даже несколько превышает прочность цементной композиции без добавки глицерина.

По развитию тепловыделения такой твердеющей системы (рис. 1, состав № 6) видно, что до возраста 1 сутки она характеризуется слабо выраженными тепловыми эффектами, носящими пилообразный характер. Максимальная скорость развития процесса формирования начальной

структуры сдвигается через 32 часа и характеризуется низкой интенсивностью процесса и минимальным, из рассмотренных выше систем, общим удельным тепловыделением (175Дж/г).

Микроструктура исследованных цементных композиций в возрасте 28 сут. с использованием жидкого стекла с $M_c = 2,8$ показана на рис. 2, а при использовании жидкого стекла с $M_c = 2,9$ на рис. 3.

Из представленных микрофотографий структуры цементных композиций можно увидеть, что, в отличие от базовой (рис. 2, состав 1), при добавлении глицерина в количестве 1,3 % от массы шлака (рис. 2, состав № 2) и глицерина совместно с метаксаолином (рис. 2, состав №3) мик-

роструктура цементного камня характеризуются повышенным объемом структурообразующих соединений. Об этом свидетельствует отчетливо выраженное формирование на основной стеклоподобной матрице субмикроструктурированных включений, идентификация которых является предметом дополнительных тонких исследований.

Аналогичная картина наблюдается и в композициях с использованием жидкого стекла с $M_c = 2,9$ при введении глицерина в количестве 1,3 % от массы шлака (рис. 3, состав 5) и, особенно при введении глицерина 6,3 % от массы шлака (рис. 3, состав 6).

Согласно анализу ДТА и ТГ (рис. 4), введение глицерина в состав композиции с жидким стеклом с $M_c = 2,9$ в

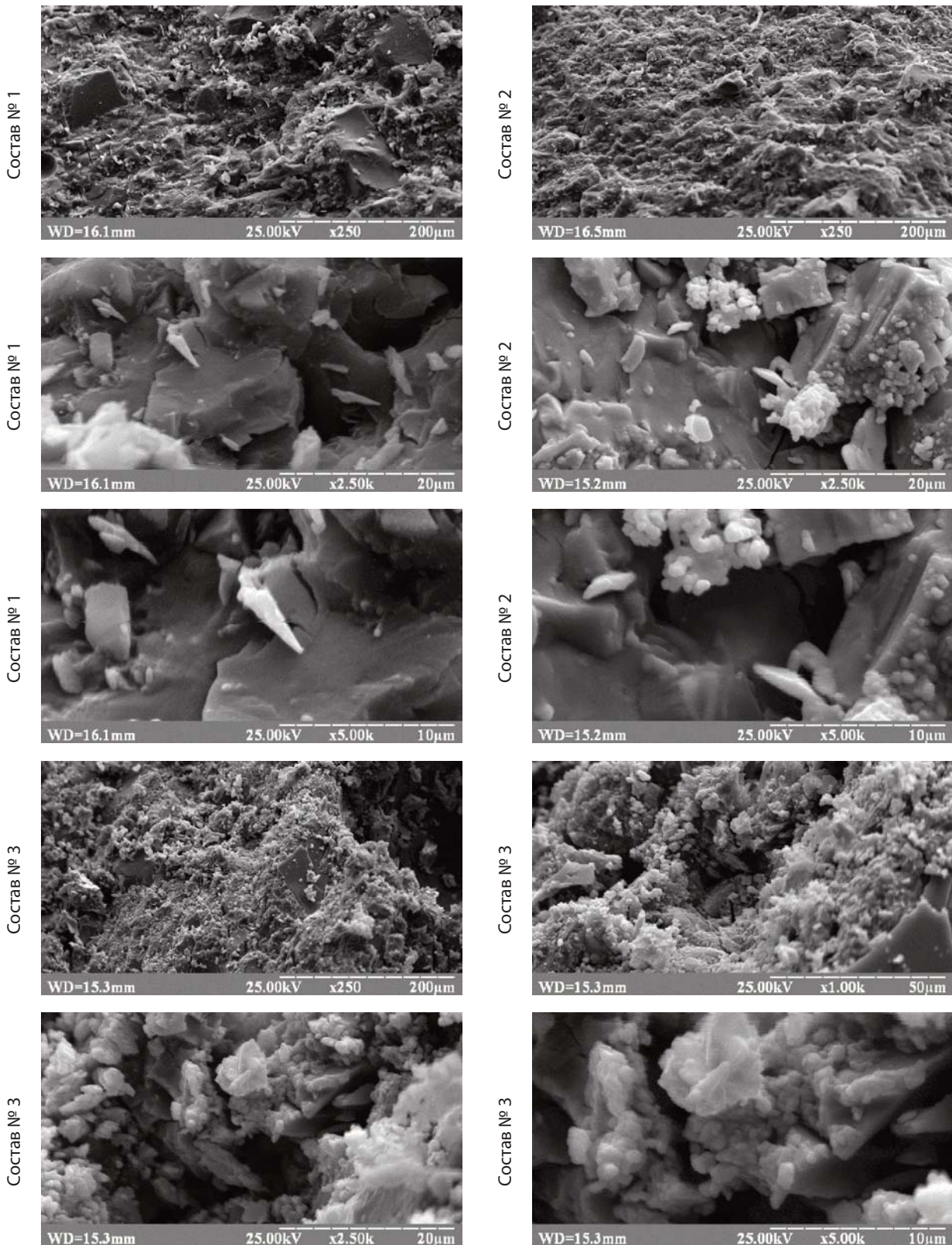


Рис. 2. Микроструктура цементного камня с использованием жидкого стекла с $M_c = 2,8$ (составы из табл.1)

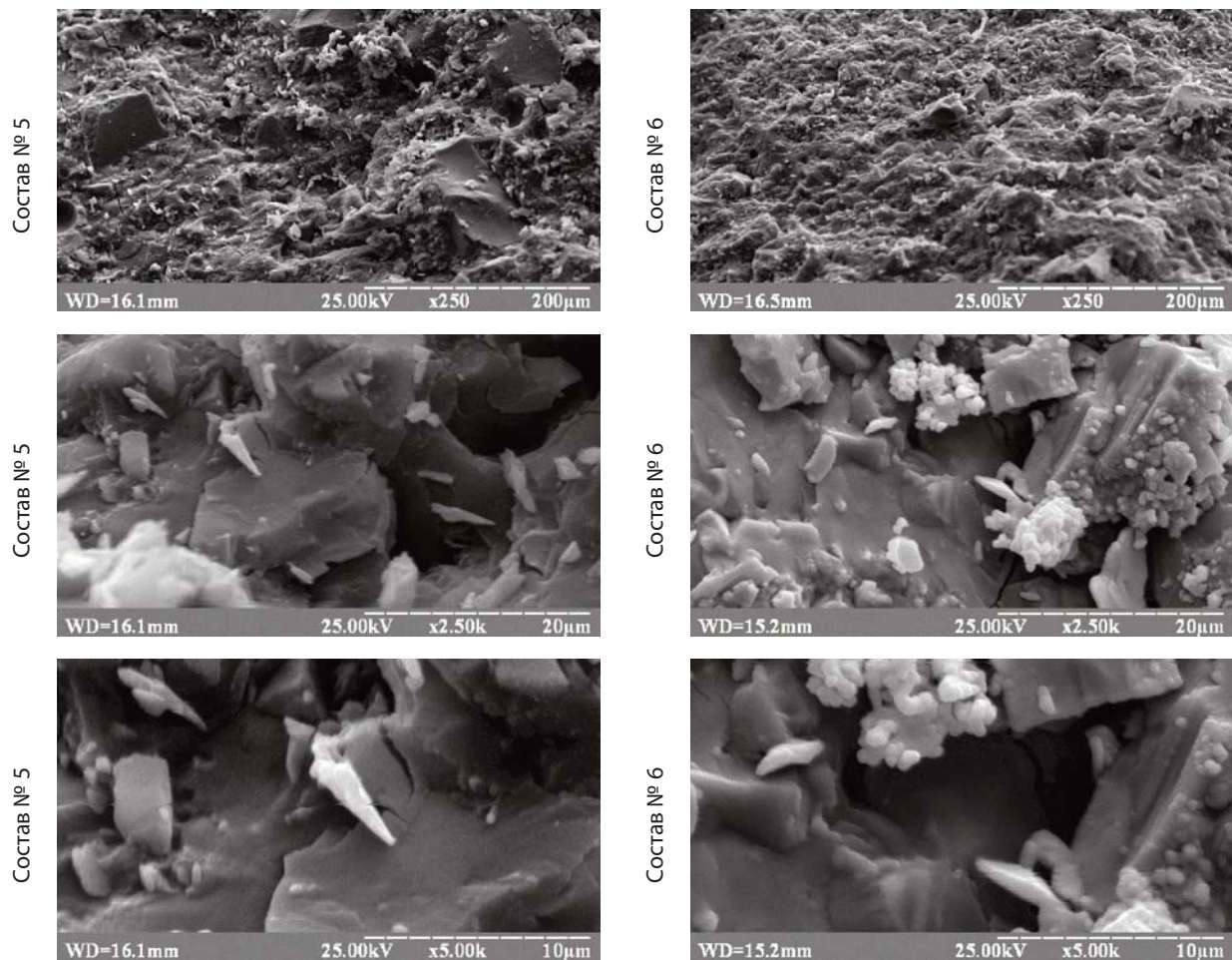


Рис. 3. Микроструктура цементного камня с использованием жидкого стекла с $M_c = 2,9$ (составы из табл.1)

количестве 1,3 % по массе (состав №5) и 6,3 % по массе (состав № 6) в отличие от базового (состав № 4), характеризуется наряду с основной низкоосновной гидросиликатной фазой (эндзэффекты при 150 °С, 705...755 °С и экззэффекты при 795...815 °С) наличием дополнительных структурных формирований в гелевидном и субмикроструктурном состоянии (экззэффекты при 350...360 °С).

При введении в композицию с жидким стеклом с $M_c = 2,8$ совместно с глицерином метакаолина дополнительно имеет место формирование цеолитных фаз (эндзэффект при 550 °С).

Следует отметить, что добавка глицерина в композициях на основе жидкого стекла с $M_c = 2,9$ способствует повышению степени гидратации шлака на 26,5 % (глицерина 1,3 % от массы шлака) и на 68,4 % (глицерина 6,3 % от массы шлака).

С целью определения взаимосвязи формирования структуры рассмотренных композиций, прочности при сжатии искусственного камня на их основе и прочности на растяжение при изгибе изготавливали и проводили испытания образцов призм размером 4x4x16 см мелкозернистых бетонов из цементно-песчаных смесей состава 1:3 (шлак: песок).

Результаты испытаний показаны в табл.2.

Из полученных результатов испытаний видно, что введение в шлакощелочные цементы на жидких стеклах глицерина и глицерина совместно с метакаолином способствует получению искусственного камня с повышенными характеристиками прочности на растяжение при изгибе.

Таблица 2.

Свойства цементно-песчаных смесей

№ состава цемента (табл.1)	Модификатор, % от массы шлака		Σ Р*/Т В*/Т, % по массе	Р.К., мм	Прочность $R_{сж}/R_{изг}$, МПа, на призмах 4x4x16 см, в возрасте				
	глиц.	метакаолин			3 час	1 сут	7 сут	28 сут	$R_{изг} R_{сж}$ после 28 сут
Жидкое стекло $M_c = 2,8$									
1	-	-	0,50 0,35	126	21,5 4,6	32,3 5,0	66,5 7,2	86,8 8,7	0,102
2	1,3	-	0,49 0,33	132	19,5 4,2	30,3 5,2	68,5 7,6	95,4 11,0	0,115
3	1,3	2,5	0,48 0,32	142	22,2 4,6	29,5 6,0	74,8 8,4	115,5 14,8	0,128
Жидкое стекло $M_c = 2,9$									
4	-	-	0,50 0,35	124	23,5 4,6	31,3 5,2	64,5 7,2	89,8 9,4	0,105
5	1,3	-	0,49 0,33	131	18,5 4,4	30,0 5,2	69,5 7,6	93,4 11,0	0,117
6	6,3	-	0,46 0,30	150	-	13,0 3,0	51,0 7,8	84,5 11,4	0,135

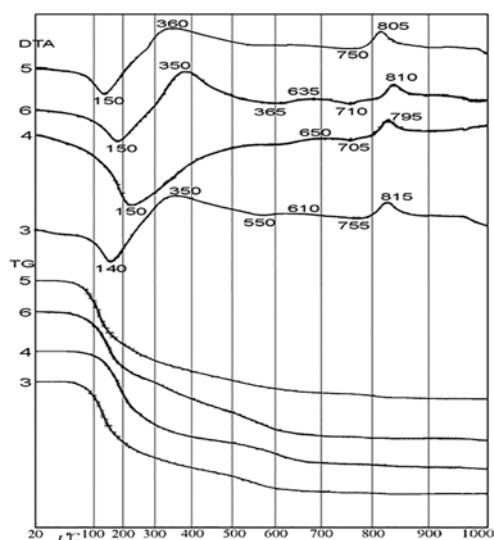


Рис. 4. ДТА и ТГ исследуемых композиций (номера кривых соответствуют составам, приведенным в табл.1)

Отмечено, что отношение прочности на растяжение при изгибе к прочности при сжатии мелкозернистых бетонов при модификации цемента глицерином повышается на 11,4...28,5 % при сохранении прочностных характеристик при сжатии.

Использование в качестве модифицирующей добавки глицерина совместно с метаксаолином способствует повышению прочности при сжатии на 33,4 % и на 25,5 % повышению отношения прочности на растяжение при изгибе к прочности при сжатии.

Согласно [18] такое развитие процессов формирования прочностных характеристик должно благоприятно сказываться на повышении трещиностойкости бетонов, вязкости их разрушения и, как следствие повышение долговечности материала, что является следующим этапом исследовательской работы.

Выводы

Определено положительное влияние глицерина и совместного действия последнего в комплексе с метаксаолином в качестве модифицирующих добавок на формирование структуры и свойства шлакощелочных цементов на основе высокомолекулярных растворимых стекол. Отмечено, что указанные модификаторы способствуют пластификации цементных композиций (снижение Р/Т (В/Т) на 5,5-25 % (2,0-18 %), удлинению сроков схватывания цементов на 58-531 %, развитию процессов структурообразования в направлении формирования мелкозернистых бетонов с высокой прочностью при сжатии ($R_{сж} = 84,5-115$ МПа) и высокими показателями отношения прочности на растяжение при изгибе к прочности при сжатии ($R_{изг}/R_{сж} = 0,115-0,135$).

Литература:

1. Дзюба И.С., Ватин Н.И., Кузнецов В.Д. Монолитное большепролетное ребристое перекрытие с постнапряжением // Инженерно-строительный журнал. 2008. № 1. С. 5-12.
2. Кишиневская Е.В., Ватин Н.И., Кузнецов В.Д. Перспективы применения нанобетона в монолитных большепролетных ребристых перекрытиях с постнапряжением // Инженерно-строительный журнал. 2009. № 2. С. 54-58.
3. Кишиневская Е.В., Ватин Н.И., Кузнецов В.Д. Усиление строительных конструкций с использованием постнапряженного железобетона // Инженерно-строительный журнал. 2009. № 3. С. 29-32.
4. Усиление железобетонных конструкций с использованием композиционных материалов на основе углеродных волокон и постнапрягаемых стрендов / Ватин Н.И., Дьячкова А.А., Кишиневская Е.В., Кузнецов В.Д. // Стройпрофиль. 2009. № 4. 20 с.
5. Шишкин А.А. Щелочные реакционные порошковые бетоны. Строительство уникальных зданий и сооружений, 2014, №2 (17). С.57-65.
6. Рахимова Н.Р. Шлакощелочные вяжущие с добавками молотого боя керамического кир-пича. Известия КазГАСУ, 2007, №2 (8). С. 83-88.
7. Гришина А.Н., Королев Е.В. Жидкостекольные строительные материалы специального назначения : монография /; М-во образования и науки Рос. Федерации, Моск. гос. строит. ун-т. Москва: МГСУ, 2015. 224 с.
8. Хабибулин Ш.А. Разработка составов и технологии получения модифицированного жидкостекольного вяжущего и композиционных материалов на его основе. Дис. на соиск. уч. степени канд. техн. наук. Томск – 2015. – 137с.
9. Скорина Т. В. Структурообразование в композициях на основе растворимых силикатов щелочных металлов. Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва – 2010. – 19 с.
10. Тихомирова И.Н., Скорина Т.В. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на свойства вяжущих материалов // Строительные материалы. – 2009. – № 12. – С. 72-74.
11. Кривенко П.В., Блажис А.Р., Ростовская Г.С. Супербыстротвердеющие высокопрочные щелочные клинкерные и бесклинкерные цементы // Цемент. –1994. – № 4. – С.27-29.
12. High strength alkali activated slag cements with controlled setting times and early strength gain. Krivenko P., Petropavlovsky O., Petranek V., Pushkar V., Vozniuk G. Advanced Materials Research, Vol. 1100, pp. 44-49, Apr. 2015 <http://www.scientific.net/AMR.1100.44/>
13. Methods of regulation the properties of alkali slag cements and concretes on based on the liquid-glass Krivenko P.V., Petropavlovskii O.N., Pushkar V.I. 18. Ibautil/ Internationale Baustofftagung. – Weimer, September 12-15, 2012. – Tagungsbericht – Band 2. – P. 1-1178-1-1185.
14. Патент на корисну модель №87013 «Модифікований шлаколушний цемент для виго-товлення і використання в розчинах і бетонах на їх основі в умовах підвищених температур зовнішнього середовища (25-40 ° С)» Кривенко П., Петропавловський О., Пушкар В., Ковальчук О. Державний реєстр патентів України на корисні моделі 27.01.2014. Бюл. №2. 6 с.
15. Krivenko P., Hailin Cao, Petropavlovsky O., Luqian Weng, Pushkar V. Effect of Technology of Manufacturing the Alkali Activated Cement Concretes: Porous Structure and Frost Resistance. Proceed. International Conference "Non-Traditional Cement & Concrete V". Brno University of Technology. – Brno, June 16-19, 2014. – P. 119-122.
16. Krivenko P., Petropavlovsky O., Petranek V., Pushkar V., Vozniuk G. High strength alkali activated slag cements with controlled setting times and early strength gain. Advanced Materials Research. – Vol. 1100. – Trans Tech Publications, Switzerland, 2015 – P. 44-49.
17. Кривенко П.В., Петропавловский О.Н., Гелевера А.Г., Пушкар В.И., Вознюк Г.В., Хайлин Цао, Лигуан Венг. Оптимизация составов и свойств высокопрочных щелочных цементов и бетонов. Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса «Зовнішрекламсервіс», 2014. – Вип. 53. – С. 210-219.
18. Солодкий С.И. Шлакощелочной бетон для строительства жестких дорожных покрытий. Дис. на соиск.уч. степени канд. техн. наук. – Киев, 1991. – 181 с
19. Коротких Д.М. Повышение прочности и трещиностойкости современных цементных бетонов: проблемы материаловедения и технологии. Дис. На соиск. уч. степени докт. техн. наук. Воронеж, 2014. – 354 с
20. Богданова Е.К. Физико-химические свойства биоактивных композиционных материалов на основе фосфатов кальция и кремнийорганических соединений. Автореф. дис. Канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2012. 23 с
21. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. – Харьков: Факт, 2002. – 183 с.
22. Ушеров-Маршак А.В., Кабусь А.В. Калориметрический мониторинг ранних стадий твердения цемента в присутствии добавок // Неорганические материалы. 2013. – Т. 49. – № 4. С. 449-452.
23. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих систем. Высшая школа, Москва-1973. С. 460-462.