

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА І
АРХІТЕКТУРИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

БОЙКО ОЛЬГА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 691.5; 691.3

ДИСЕРТАЦІЯ

ЛУЖНІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ РУХЛИВИХ БЕТОННИХ СУМІШЕЙ З
ПІДВИЩЕНИМИ ЗАХИСНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПО ВІДНОШЕННЮ
ДО СТАЛЕВОЇ АРМАТУРИ

Спеціальність: 192 – Будівництво та цивільна інженерія

Галузь знань: 19 – Архітектура та будівництво

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії вперше

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Бойко Ольга Володимирівна

Науковий керівник Ковальчук Олександр Юрійович, к.т.н., с.н.с.

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Бойко О.В. Лужні бетони на основі рухливих бетонних сумішей з підвищеними захисними властивостями по відношенню до сталеві арматури. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 192 «Будівництво та цивільна інженерія» (19 – Архітектура та будівництво). – Київський національний університет будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки України, Київ, 2023.

В дисертаційній роботі встановлено закономірності структуроутворення шлаколуужних цементів систем «доменний гранульований шлак – сода кальцинована» та «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію» при введенні в них мінеральних добавок, солей сильних кислот та при замішуванні їх морською водою. За результатами досліджень модельних систем встановлено, що фазовий склад гідратних новоутворень переважно представлений гідросилікатами кальцію та кальцитом. З метою визначення композиційного складу шлаколуужного цементу, який буде забезпечувати максимальне зв'язування агресивних до сталеві арматури аніонів Cl^- , SO_4^{2-} гідратними новоутвореннями досліджено вплив мінеральних добавок та морської води на іммобілізуючу здатність цементу та встановлено залежність властивостей шлаколуужного цементу системи «доменний гранульований шлак – лужний компонент» від виду мінеральної добавки та розчину замішування. Введення до системи добавок портландцементу і кліноптилоліту призводить до підвищення показника ТНГ, але не впливає на строки тужавлення цементу. Модифікація добавкою $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сприяє підвищенню ТНГ та подовженню строків тужавлення незалежно від виду затворювача. Використання добавок портландцементу, кліноптилоліту та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ призводить до погіршення показників міцності шлаколуужного цементу, найбільш негативним впливом характеризується добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Добавка глиноземистого цементу несуттєво впливає на показник ТНГ

шлаколужного цементу, однак призводить до розтягування строків тужавлення, особливо кінця. При цьому спостерігається позитивний вплив добавки глиноземистого цементу на формування міцності шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована».

Щодо впливу виду затворювача на властивості шлаколужного цементу визначено, що замішування шлаколужного цементу морською водою призводить до сповільнення процесу тужавлення. При цьому спостерігається незначне погіршення міцнісних властивостей на 28 добу тверднення. Оскільки морська вода представляє собою суміш солей, серед яких превалюють хлориди і сульфати, оцінити роль кожної складової на властивості шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої можливо при затворюванні насиченими розчинами NaCl і MgSO₄. Показано, що більшим впливом на сповільнення тужавлення характеризується сульфатна складова. Однак при затворюванні шлаколужного цементу насиченим розчином NaCl спостерігається більше погіршення міцності штучного каменю.

Запропоновано модифікування шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – лужний компонент» комплексною добавкою складу «глиноземистий цемент – портландцемент – кліноптилоліт» з метою максимального зв'язування іонів Cl⁻, SO₄²⁻ для попередження корозії сталеві арматури в бетоні. Поєднання глиноземистого цементу і портландцементу при співвідношенні 2,17:1 сприяє найбільш інтенсивному формуванню в складі продуктів гідратації шлаколужного цементу високоосновного гідроалюмінату кальцію 3CaO·Al₂O₃·10H₂O, який забезпечує зв'язування іонів Cl⁻, SO₄²⁻ в водонерозчинні AFm-фази. Використання добавки кліноптилоліту сумісно з портландцементом і глиноземистим цементом сприяє підсиленню оклюдуєчої функції шлаколужного цементу внаслідок обміну іонами OH⁻ на іони Cl⁻ і SO₄²⁻.

Дослідження поверхні сколу штучного каменю показало, що при замішуванні систем «доменний гранульований шлак – лужний компонент – комплексна добавка» морською водою в складі продуктів гідратації штучного

каменю на 28 добу тверднення згідно ДТА поряд з кальцитом, гідросилікатами та гідроалюмінатами кальцію, ідентифіковано хлоридо-сульфатні AFm-фази у вигляді солі Кузеля $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{CaCl}_2\cdot 0,5\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. За допомогою методів фізико-хімічного аналізу показано ефективність використання в шлаколузних цементах системи «доменний гранульований шлак – лужний компонент» комплексної добавки складу «глиноземистий цемент – портландцемент – кліноптилоліт», яка забезпечує формування в складі гідратації малорозчинних AFm-фаз для надійного зв'язування агресивних до сталеві арматури іонів Cl^- та SO_4^{2-} з формуванням щільної мікроструктури. Використання комплексної добавки визначеного складу запропоновано як метод управління транспортними властивостями бетону на основі шлаколузного цементу.

Досліджено вплив солей сильних кислот на процеси структуроутворення шлаколузного цементу. Показано, що введення добавок NaNO_3 , Na_3PO_4 і NaCl до складу шлаколузного цементу призводить до додаткового ущільнення мікроструктури штучного каменю і підвищення міцності внаслідок збільшення ступеня закристалізованості гідратних новоутворень, а також інтенсифікації кінетики структуроутворення цементу. Визначено, що ефективність солей сильних кислот за їх впливом на кінетику структуроутворення зменшується в ряду: нітрат натрію > хлорид натрію > фосфат натрію. Показано, що добавка NaNO_3 забезпечує найбільший ступінь закристалізованості мікроструктури внаслідок найінтенсивнішого впливу на розвиток конденсаційно-кристалізаційної структури після сповільюючого ефекту на розвиток коагуляційної.

Отже, теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено на модельних системах можливість зв'язування іонів Cl^- , SO_4^{2-} в малорозчинні AFm-фази у вигляді солей Фріделя, моноссульфоалюмінату кальцію та солі Кузеля із забезпеченням підвищених захисних властивостей штучного каменю лужного цементу по відношенню до сталеві арматури.

В роботі досліджено залежність транспорту іонів Cl^- , SO_4^{2-} з агресивних середовищ від особливостей макроструктури шлаколузних бетонів,

отриманих з високорухомих сумішей (марка P4). З метою управління транспортними властивостями бетону щодо агресивних до сталевій арматури іонів Cl^- і SO_4^{2-} шляхом їх зв'язування гідратними новоутвореннями шлаколузний бетон модифікували комплексною добавкою складу «глиноземистий цемент – портландцемент – кліноптилоліт».

Згідно отриманим значенням коефіцієнтів корозійної стійкості (близько 1,0) зразки дрібнозернистих шлаколузних бетонів після 90 діб тверднення в агресивних середовищах характеризуються щільною макроструктурою, яка запобігає руйнуванню штучного каменю внаслідок проникання агресивних іонів Cl^- і SO_4^{2-} . Значення коефіцієнтів хімічної стійкості дрібнозернистих шлаколузних бетонів, які дещо менші за 1,0, обумовлені сповільненням гідратаційних процесів внаслідок модифікування складів поверхнево-активними речовинами та комплексною добавкою. Для визначення глибини проникнення хлорид-іонів на половини зразків дрібнозернистих шлаколузних бетонів, які знаходились в морській воді, розприскували розчин 0,1 М AgNO_3 згідно з Nordtest NT Build 492, а для визначення глибини проникнення сульфат-іонів на половини зразків дрібнозернистих шлаколузних бетонів, які знаходились в розчині Na_2SO_4 , розприскували розчин 0,5 Н ацетату свинцю (II). Глибина проникнення хлорид- та сульфат-іонів вимірюється за білими осадами хлориду срібла та PbSO_4 відповідно. Відсутність на перерізах білого осаду свідчить про відсутність транспорту іонів Cl^- і SO_4^{2-} в зразках дрібнозернистих шлаколузних бетонів на 90 добу тверднення в агресивних середовищах внаслідок щільної структури, обумовленої формуванням АFm-фаз за участю в процесах гідратації комплексної добавки.

Досліджено вплив умов експлуатації на властивості модифікованого шлаколузного бетону. Визначено особливості карбонізації в структурі пластифікованого шлаколузного бетону при його модифікації добавками солей сильних кислот, виявлених за їх ефектом дії на ущільнення мікроструктури внаслідок підвищення ступеня закристалізованості гідратних новоутворень.

Показано вплив добавок солей сильних кислот і морської води на міцнісні властивості на 28 добу тверднення шлаколужного бетону. Так, модифікація шлаколужного бетону на основі соди кальцинованої добавкою нітрату натрію забезпечує підвищення міцності на стиск на 9,5 % (з 33 до 35 МПа) відносно контрольного складу. Зменшення показників міцності на 9,8 % (з 33 до 29 МПа) спостерігається при модифікації шлаколужного бетону добавкою ТНФ. Шлаколушний бетон, замішаний морською водою, характеризується найбільшим зниженням відносно контрольного складу показників міцності на стиск – на 19,7 % (з 33 до 26 МПа).

Аналогічні закономірності впливу солей сильних кислот і морської води на міцнісні властивості шлаколужного бетону спостерігаються і при використанні метасилікату натрію як лужного компоненту. Використання нітрату натрію призводить до збільшення міцності на стиск на 9,3 % (з 53 до 56 МПа) відносно контрольного складу. Добавка ТНФ обумовлює зменшення міцності на стиск на 3,8 % (з 53 до 50 МПа). Замішування морською водою призводить до зменшення міцності на стиск – на 14,9 % (з 53 до 44 МПа).

Визначено, що введення добавки NaNO_3 до складу пластифікованого шлаколужного бетону на основі метасилікату натрію, що зазнає дії агресивного середовища комбінованого класу впливу XC4+XS3 впродовж 90 діб, забезпечує ущільнення структури, а також зниження загальної пористості на 24,6 %, що обумовлює підвищення міцності на згин і міцності на стиск матеріалу на 8,3 і 7,5 %. Заміна добавки NaNO_3 на Na_3PO_4 призводить до незначного падіння міцності на згин і міцності на стиск на 8,3 і 5,2 % внаслідок сповільнюючого ефекту добавки на кінетику структуроутворення. У разі використання як лужного компоненту соди кальцинованої при модифікації шлаколужного бетону солями у вигляді NaNO_3 і Na_3PO_4 спостерігається ущільнення структури внаслідок заповнення порового простору гідросилікатним гелем. При цьому на зниження загальної пористості ефекту солей не зафіксовано.

Запропоновано методику випробування карбонізації пластифікованого

шлаколужного бетону, який використовується в конструкціях, поверхні яких періодично знаходяться в контакті з морською водою. Вказане агресивне середовище класифікується як комбінація класів впливу XC4 (періодичний контакт з морською водою) + XS3. Доцільність методики обумовлена відсутністю об'єктивної оцінки стану карбонізації шлаколужного бетону в умовах підвищеної концентрації CO₂.

Показано, що модифікація бетону добавками NaNO₃ і Na₃PO₄ призводить до зменшення глибини карбонізації з 2 до 1 мм на 90 добу тверднення в умовах поперемінного зволоження та висушування. Замішування шлаколужного бетону морською водою не забезпечує зменшення глибини карбонізації, що також обумовлює доцільність вживання заходів по зв'язуванню солей морської води для підвищення ефективності її використання.

Отже, визначено значимі чинники дифузії вуглекислого газу в структуру і експериментально обґрунтовані ефективні заходи по раціональному обмеженню карбонізації в його захисному шарі.

Досліджено процеси корозії арматури в бетоні прискореним методом та у природніх умовах. Показано, що після 90 діб тверднення в умовах дії агресивного середовища комбінованого класу впливу XC4+XS3 модифікований шлаколужний бетон характеризується високими захисними властивостями, що підтверджується значеннями втрати маси стрижнів, вбудованих в зразки шлаколужного бетону, в 1,8...2,7 рази меншими в порівнянні з немодифікованим аналогом при використанні метасилікату натрію як лужного компонента. Довготривалі дослідження доводять, що після 180 та 360 діб тверднення у звичайній та морській воді модифікований солями сильних кислот та комплексною добавкою шлаколужний бетон також характеризується високими захисними властивостями, що підтверджується значеннями втрати маси стрижнів в 1,9...2,4 рази меншими в порівнянні з немодифікованим аналогом. Отже, підтверджено ефективність використання солей сильних кислот і морської води сумісно з комплексом добавок, який містить портландцемент, глиноземистий цемент і кліноптилоліт, як засобу

запобігання корозії сталевій арматурі в пластифікованому шлаколужному бетоні.

Ключові слова: лужний цемент, лужний бетон, корозія сталевій арматурі, хлорид-іони, сульфат-іони, карбонізація, замішування морською водою, хімічне зв'язування.

Список публікацій здобувача:

1. Ковальчук О.Ю., Бойко О.В. (2019). Розробка засобів протидії корозії сталевій арматурі в пластифікованих шлаколужних бетонах для підвищення їх довговічності в умовах дії агресивних середовищ. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2019»*, Київ, КНУБА. С. 172-173.
2. Бойко О.В., Ковальчук О.Ю., Кривенко П.В. (2020). Роль Al_2O_3 у складі шлаку у запобіганні корозії арматурі у шлаколужному бетоні. *Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції «Теорія і методи будівельного матеріалознавства»* 5-6 листопада 2020 р. Харків, ХНУБА
3. Бойко О.В., Ковальчук О.Ю. (2020). Корозія арматурі у лужних бетонах: проблеми і шляхи запобігання. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. – 2020. – Вип.38. – С. 78-83.
4. О.В. Бойко, О.Ю. Ковальчук (2020). Дослідження впливу композиційного складу і особливостей мікроструктури шлаколужного цементу на зв'язування іонів Cl^- , SO_4^{2-} в системі. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2020»*, Київ, КНУБА. С.162-163.
5. Бойко О.В., Ковальчук О.Ю., Кривенко П.В. (2021). Роль Al_2O_3 у складі шлаку у запобіганні корозії арматурі у шлаколужному бетоні. *Науковий вісник будівництва* – 2021. – т. 103, №1 – с. 140-144
6. Бойко О.В., Ковальчук О.Ю. (2021). Вплив компонентного складу на транспорт іонів Cl^- та SO_4^{2-} в шлаколужному бетоні. *Тези доповідей III науково-практичної конференції «Будівлі та споруди спеціального призначення: сучасні матеріали та конструкції»*. 22-23 квітня 2021 р. Київ, КНУБА с. 122-123
7. P Kryvenko, I Rudenko, O Konstantynovskyi, and O Boiko (2021) Restriction of

Cl⁻ and SO₄²⁻ Ions Transport in Alkali Activated Slag Cement Concrete in Seawater. *APEM 2021 IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 1164 (2021) 012066 doi:10.1088/1757-899X/1164/1/012066

8. Кривенко П.В., Руденко І.І., Константиновський О.П., Бойко О.В. (2021) Обмеження транспорту іонів Cl⁻ і SO₄²⁻ в шлаколужному бетоні при експлуатації в морській воді. *Тези доп. VIII Міжнар. наук.-практ. конф. «Актуальні проблеми інженерної механіки»* 11-14 травня 2021 року, Одеса, с.242-245.
9. Кривенко П.В., Руденко І.І., Константиновський О.П., Бойко О.В. (2021). Протидія дифузії іонів морської води в структуру шлаколужного залізобетону. *Науковий вісник будівництва* – 2021. – т. 104, №2 – с. 246-256
10. Кривенко П.В., Руденко І.І., Константиновський О.П., Бойко О.В. (2021). Підвищення захисних властивостей шлаколужного бетону щодо сталеві арматури при замішуванні морською водою. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. – 2021. – Вип. 83. – С. 67-76.
11. P Kryvenko, I Rudenko, O Konstantynovskyi, and O Boiko (2021). Prevention of steel reinforcement corrosion in alkali-activated slag cement concrete mixed with seawater. *E3S Web of Conferences* 280(6-106):07004 DOI: 10.1051/e3sconf/202128007004
12. О.В. Бойко, В.О. Лісогор (2021). Дослідження впливу морської води як середовища замішування на захисні властивості шлаколужного бетону по відношенню до сталеві арматури. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2021»*, Київ, КНУБА. С.150-151.
13. O.V. Boiko, O.P. Konstantynovskyi, O.Yu. Kovalchuk, V.O. Lisohor (2022). The role of sodium nitrate in counteracting the carbonation of plasticized alkali-activated slag cement concrete under cyclic influence of sea water. *Bulletin of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture* – 2022. –Вип. 87. – С.32-39.

ABSTRACT

Boiko O.V. Alkali activated concrete based on high-slump concrete mixes with increased protective properties to steel reinforcement. – Qualification scientific work on the rights of manuscript.

The thesis for scientific degree of the Doctor of Philosophy by specialty 192 “Construction and Civil Engineering” (19 – Architecture and Construction). – Kyiv National University of Construction and Architecture of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2023.

The PhD thesis covered the regularities of structure formation of alkali activated cements in the systems «granulated blast furnace slag - soda ash» and «granulated blast furnace slag - sodium metasilicate» when mineral additives, salts of strong acids were introduced into them and when they were mixed with sea water. According to the results of studies of model systems, it was established that the phase composition of hydrated products is mainly represented by calcium hydrosilicates and calcite. In order to determine the composition of alkali activated cement, which will ensure the maximum binding of Cl^- , SO_4^{2-} anions aggressive to steel reinforcement by hydrated products, the influence of mineral additives and sea water on the immobilizing capacity of cement was investigated and the dependence of the properties of alkali activated cement system «granulated blast furnace slag – alkaline component» on the type of mineral additive and the mixing solution was determined. The introduction of Portland cement and clinoptilolite additives into the system leads to an increase in the standard consistence of cement paste index, but does not affect the cement hardening period. Modification with the addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contributes to the increase of normal consistence of cement paste and lengthening of hardening periods, regardless of the type of mixing solution. The use of additives of Portland cement, clinoptilolite and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ leads to deterioration of the strength indicators of alkali activated cement, the most negative effect is characterized by the addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

The addition of alumina cement does not significantly affect the standard

consistence of cement paste index of alkali activated cement, but it leads to stretching of the hardening period, especially the end. At the same time, there is a positive effect of the addition of alumina cement on the formation of the strength of alkali activated cement of the «granulated blast furnace slag - soda ash» system.

Regarding the effect of the type of mixing solution on the properties of alkali activated cement, it was determined that mixing alkali activated cement with seawater slows down the hardening process. At the same time, there is a slight deterioration of the strength properties on the 28th day of hardening. Since sea water is a mixture of salts, among which chlorides and sulfates prevail, it is possible to evaluate the role of each component on the properties of alkali activated cement based on soda ash when mixed with saturated solutions of NaCl and MgSO₄. It is shown that the sulfate component has a greater effect on slowing down hardening. However, when alkali activated cement is mixed with a saturated NaCl solution, there is a greater deterioration in the strength of the artificial stone.

It is proposed to modify the alkali activated cement of the system «granulated blast furnace slag - soda ash» with a complex additive of the composition «alumina cement - portland cement – clinoptilolite» in order to maximally bind Cl⁻, SO₄²⁻ ions to prevent corrosion of steel reinforcement in concrete. The combination of alumina cement and portland cement at a ratio of 2.17:1 contributes to the most intensive formation of highly basic calcium hydroaluminate 3CaO·Al₂O₃·10H₂O as part of the hydrated products of alkali activated cement, which ensures the binding of Cl⁻, SO₄²⁻ ions in the water-insoluble AFm phase. The use of clinoptilolite additive in combination with portland cement and alumina cement helps to strengthen the occlusive function of alkali activated cement due to the exchange of OH⁻ ions for Cl⁻ and SO₄²⁻ ions.

The study of the chipped surface of artificial stone showed that when mixing the systems «granulated blast furnace slag - alkaline component - complex additive» with sea water in the composition of artificial stone hydrated products for 28 days of hardening according to DTA along with calcite, hydrosilicates and calcium hydroaluminates, chloride-sulfate AFm-phases in the form of Kuzel's salt

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{CaCl}_2\cdot 0.5\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ were identified. Using the methods of physico-chemical analysis, the effectiveness of the use in the «granulated blast furnace slag - alkaline component» system of the «alumina cement - portland cement – clinoptilolite» complex additive, which ensures the formation of poorly soluble AFm phases in the hydrated composition for reliable binding of aggressive to the steel reinforcement of Cl^- , SO_4^{2-} ions with the formation of a dense microstructure was shown. The use of a complex additive of a specified composition is proposed as a method of controlling the transport properties of concrete based on alkali activated cement.

The influence of salts of strong acids on the processes of structure formation of alkali activated cement was studied. It is shown that the introduction of NaNO_3 , Na_3PO_4 and NaCl additives into the composition of alkali activated cement leads to an additional compaction of the microstructure of artificial stone and an increase in strength due to an increase in the degree of crystallization of hydrated products, as well as an intensification of the kinetics of cement structure formation. It was determined that the effectiveness of salts of strong acids in terms of their influence on the kinetics of structure formation decreases in the order: sodium nitrate > sodium chloride > sodium phosphate. It is shown that the addition of NaNO_3 provides the highest degree of crystallization of the microstructure due to the most intense effect on the development of the condensation-crystallization structure after the retarding effect on the development of the coagulation structure.

So, the possibility of binding Cl^- , SO_4^{2-} ions in poorly soluble AFm-phases in the form of Friedel salts, calcium monosulfoaluminate, and Kuzel salt was theoretically substantiated and experimentally confirmed on model systems, providing increased protective properties of artificial stone of alkaline cement in relation to steel reinforcement.

The paper examines the dependence of Cl^- , SO_4^{2-} ion transport from aggressive environments on the macrostructure features of alkali activated concretes obtained from high-mobility mixtures (P4). In order to control the transport properties of concrete in relation to Cl^- and SO_4^{2-} ions, which are aggressive to steel

reinforcement, by binding them with hydrated products, alkali activated concrete was modified with a complex additive of the composition «alumina cement - Portland cement – clinoptilolite».

According to the obtained values of corrosion resistance coefficients (about 1.0), samples of fine-grained alkaline concrete after 90 days of hardening in aggressive environments are characterized by a dense macrostructure that prevents the destruction of artificial stone due to the penetration of aggressive Cl^- and SO_4^{2-} ions. The values of the coefficients of chemical resistance of fine-grained slag-alkaline concrete, which are slightly less than 1.0, are due to the slowing down of hydration processes due to the modification of compositions with surface-active substances and a complex additive. To determine the depth of penetration of chloride ions on half of the samples of fine-grained alkaline concrete that were in seawater, a solution of 0.1 M AgNO_3 according to Nordtest NT Build 492 was sprayed, and to determine the depth of penetration of sulfate ions on half of the samples of fine-grained alkaline concrete that were in a Na_2SO_4 solution, a solution of 0.5 N lead acetate (II) was sprayed. The penetration depth of chloride and sulfate ions is measured by white precipitates of silver chloride and PbSO_4 , respectively. The absence of white sediment on the cross-sections indicates the absence of transport of Cl^- and SO_4^{2-} ions in samples of fine-grained alkaline concrete after 90 days of hardening in aggressive environments due to the dense structure caused by the formation of AFm phases with participation in the hydration processes of the complex additive.

The influence of operating conditions on the properties of modified alkaline concrete was studied. The features of carbonization in the structure of plasticized alkaline concrete during its modification with the addition of salts of strong acids, revealed by their effect on the compaction of the microstructure due to the increase in the degree of crystallization of hydrated products, were determined.

The effect of the addition of salts of strong acids and sea water on the strength properties on the 28th day of hardening of alkaline concrete is shown. Thus, the modification of concrete based on soda ash with the addition of sodium nitrate

provides an increase in compressive strength by 9.5% (from 33 to 35 MPa) relative to the control composition. A decrease in strength indicators by 9.8% (from 33 to 29 MPa) is observed when alkaline concrete is modified by addition of sodium phosphate. Concrete, mixed with sea water, is characterized by the greatest decrease in strength indicators relative to the control composition - by 19.7%.

Similar regularities of the influence of salts of strong acids and sea water on the strength properties of alkaline concrete are observed when sodium metasilicate is used as an alkaline component. The use of sodium nitrate leads to an increase in compressive strength by 9.3% (from 53 to 56 MPa) relative to the control composition. The addition of sodium phosphate causes a decrease in compressive strength by 3.8% (from 53 to 50 MPa). Mixing with sea water leads to a decrease in compressive strength - by 14.9% (from 53 to 44 MPa).

It was determined that the addition of NaNO_3 to the composition of plasticized alkaline concrete based on sodium metasilicate, exposed to the aggressive environment of the combined XC4+XS3 exposure class for 90 days, ensures the compaction of the structure, as well as a decrease in total porosity by 24.6%, which causes an increase in strength on bending and compressive strength of the material by 8.3 and 7.5%. Replacing NaNO_3 additive with Na_3PO_4 leads to a slight drop in flexural strength and compressive strength by 8.3 and 5.2% due to the retarding effect of the additive on the kinetics of structure formation. In the case of using soda ash as an alkaline component in the modification of alkaline concrete with salts in the form of NaNO_3 and Na_3PO_4 , a compaction of the structure is observed due to the filling of the pore space with hydrosilicate gel. At the same time, the effect of salts on the reduction of the total porosity was not recorded.

A method of testing the carbonation of plasticized alkaline concrete, which is used in structures whose surfaces are periodically in contact with sea water, is proposed. This aggressive environment is classified as a combination of exposure classes XC4 (periodic contact with seawater) + XS3. The feasibility of the technique is due to the lack of an objective assessment of the state of carbonation of alkaline concrete under conditions of increased CO_2 concentration.

It is shown that the modification of concrete with NaNO_3 and Na_3PO_4 additives leads to a decrease in the depth of carbonation from 2 to 1 mm per 90 days of hardening in conditions of alternating wetting and drying. Mixing concrete with sea water does not reduce the depth of carbonation, which also determines the feasibility of measures to bind sea water salts to increase the efficiency of its use.

Therefore, significant factors of diffusion of carbon dioxide into the structure have been identified and effective measures for rational limitation of carbonation in its protective layer have been experimentally substantiated.

Corrosion processes of reinforcement in concrete by the accelerated method and under natural conditions were studied. It is shown that after 90 days of hardening in the aggressive environment of the combined influence class XC4+XS3, the modified alkaline concrete is characterized by high protective properties, which is confirmed by the values of the mass loss of the rods embedded in the samples of concrete, which are 1.8...2.7 times smaller in compared with the unmodified analogue when sodium metasilicate is used as an alkaline component. Long-term studies prove that after 180 and 360 days of hardening in ordinary and sea water, alkaline concrete modified with salts of strong acids and a complex additive is also characterized by high protective properties, which is confirmed by the values of the weight loss of rods 1.9...2.4 times lower compared to unmodified analog. Therefore, the effectiveness of the use of salts of strong acids and sea water in combination with a complex of additives containing portland cement, alumina cement and clinoptilolite as a means of preventing corrosion of steel reinforcement in plasticized alkaline concrete has been confirmed.

Key words: alkali activated cement, alkali activated concrete, corrosion of steel reinforcement, chloride ions, sulfate ions, carbonation, mixing with sea water, chemical binding.

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 СТАН НАУКОВОЇ РОЗРОБКИ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	27
1.1 Проблема виникнення корозії арматури в лужних бетонах.....	27
1.2 Шляхи запобігання корозії арматури в рухливих бетонних сумішах на основі лужних цементів.....	29
1.3 Теоретичні передумови, наукова гіпотеза, мета та задачі досліджень.....	47
РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	50
2.1 Сировинні матеріали.....	50
2.2 Методи дослідження.....	54
РОЗДІЛ 3 ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОТИДІЇ ШКІДЛИВОМУ ВПЛИВУ ПРОНИКНЕННЯ ІОНІВ Cl^- ТА SO_4^{2-} В СТРУКТУРУ ШТУЧНОГО КАМЕНЮ ЛУЖНОГО ЦЕМЕНТУ НА МОДЕЛЬНИХ СИСТЕМАХ	56
3.1 Розробка складів лужних цементів, здатних до імобілізації аніонів Cl^- , SO_4^{2-} шляхом їх зв'язування і включення до складу гідратних новоутворень	56
3.1.1 Система «доменний гранульований шлак – кальцинована сода»	57
3.1.2 Система «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію»	70
3.2 Вивчення процесів зв'язування шлаколужним цементом	82

	агресивних іонів методом оклюдування (хемосорбції)	
3.3	Дослідження процесів структуроутворення шлаколужного цементу, модифікованого комплексною добавкою «глиноземистий цемент – портландцемент – кліноптилоліт».....	85
3.3.1	Система «доменний гранульований шлак – кальцинована сода».....	86
3.3.2	Система «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію».....	93
3.4	Модифікація компонентного складу шлаколужних цементів солями сильних кислот	99
3.5	Висновки до розділу 3.....	112
РОЗДІЛ 4	ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЛУЖНИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ РУХЛИВИХ БЕТОННИХ СУМІШЕЙ З ПІДВИЩЕНИМИ ЗАХИСНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО СТАЛЕВОЇ АРМАТУРИ	114
4.1	Дослідження впливу транспорту іонів Cl^- , SO_4^{2-} на розвиток макроструктури шлаколужного бетону на основі високорухомих сумішей	114
4.2	Дослідження впливу умов експлуатації на властивості модифікованого шлаколужного бетону	118
4.2.1	Дослідження фізико-механічних властивостей.....	121
4.2.2	Дослідження характеристик мезоструктури бетону.....	127
4.2.3	Вивчення процесу карбонізації структури бетону.....	133
4.3	Висновки до розділу 4.....	136
РОЗДІЛ 5	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЇ АРМАТУРИ В БЕТОНІ.....	139
5.1	Дослідження процесу корозії арматури у конструкціях	139

	прискореним методом.....	
5.2	Дослідження процесу корозії арматури у конструкціях у природних умовах.....	143
5.3	Висновки до розділу 5.....	147
РОЗДІЛ 6	ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ РОЗРОБЛЕНОГО МАТЕРІАЛУ.....	148
6.1	Дослідно-промислова апробація виготовлення лужних бетонів на основі рухливих бетонних сумішей з підвищеними захисними властивостями по відношенню до сталевій арматури	148
6.2	Висновки до розділу 6.....	150
	ВИСНОВКИ.....	151
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	153
Додаток А	Акт промислової апробації лужних бетонів на основі рухливих бетонних сумішей з підвищеними захисними властивостями по відношенню до сталевій арматури	164

ВСТУП

Актуальність роботи. Аналіз сучасних тенденцій в світовому матеріалознавстві свідчить, що економічні, технологічні і екологічні аспекти є пріоритетними при використанні цементів, альтернативних портландцементу, при забезпеченні їх ефективності в бетонах нового покоління при зведенні стратегічних споруд спеціального призначення, в т.ч. фортифікаційних, морських портів, фундаментів мостів, тунелів, тощо, що функціонують в умовах дії агресивних середовищ. Довговічність бетонів, отриманих із жорстких бетонних сумішей на шлаколузких цементах, доведена практично 60-ти річним досвідом експлуатації та поширенням у світовій науковій спільноті досліджень, спрямованих на використання таких цементів. Однак із переходом на монолітне будівництво виникла необхідність в бетонних сумішах з високою легкоукладальністю, що спричинює зміни у структурі бетону. Ефективне управління транспортними властивостями бетону шляхом зв'язування агресивних до арматури іонів гідратними новоутвореннями з формуванням щільної мікроструктури цементного каменю є першопочатковим заходом комплексного підходу до вирішення проблеми запобігання корозії сталевій арматури в бетонах на основі шлаколузких цементів. Дослідженню та вирішенню цих питань присвячується дисертаційна робота, яка є актуальною, виходячи з наведеного обґрунтування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась відповідно до держбюджетної теми Міністерства освіти і науки України № 3ДБ-2020 «Розробка засобів протидії корозії сталевій арматури в пластифікованих шлаколузких бетонах для спеціального призначення» (2020-2022 рр., № державної реєстрації 1020U001010)

Мета роботи і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є створення нового наукового знання щодо розробки і поєднання ефективних способів запобігання корозії сталевій арматури в шлаколузких бетонах,

отриманих з високорухливих бетонних сумішей, для підвищення довговічності залізобетонних конструкцій, що експлуатуються в агресивних середовищах.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- дослідити вплив композиційного складу і особливостей мікроструктури шлаколужного цементу на транспорт іонів Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} в шлаколужному бетоні, отриманому із високорухливих сумішей (марки P4, P5);

- обґрунтувати природи речовин, здатних до прояву функції інгібіторів корозії, і розкрити їх ролі у прояві пластифікованим шлаколужним бетоном захисних функцій щодо сталевій арматури залежно від терміну та умов його твердіння як до, так і після початку дії агресивних середовищ;

- визначити значимі чинники дифузії вуглекислого газу в структуру пластифікованого шлаколужного бетону і експериментально обґрунтувати ефективні заходи по раціональному обмеженню карбонізації в захисному шарі;

- визначити оптимальні склади лужного цементу в залежності від факторів впливу;

- розробити і оптимізувати склади лужного бетону в залежності від умов експлуатації;

- дослідити функціональні властивості лужних бетонів на основі рухливих бетонних сумішей з підвищеними захисними властивостями по відношенню до сталевій арматури.

Об'єктом досліджень є направлене регулювання фізико-хімічного впливу на процеси формування мікро- та макроструктури шлаколужного бетону на стадії виробництва високорухомих товарних сумішей (марок за легкоукладальністю P4), що призводять до запобігання корозії сталевій арматури.

Предметом досліджень є шлаколужний бетон, армований сталевією арматурою, який отримано із високорухомих товарних сумішей і піддається впливу дії агресивних середовищ.

Методи досліджень. Експериментальні результати отримано із застосуванням комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (РФА), диференціально-термічного (ДТА), растрової електронної мікроскопії. Визначення реологічних (легкоукладальність та її збереження в часі), фізичних (пористість), фізико-механічних та спеціальних (міцність, карбонізація) властивостей досліджуваних бетонних сумішей та бетонів здійснювалось за стандартними методиками згідно з чинними нормативами.

Наукова новизна одержаних результатів:

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено на модельних системах можливість зв'язування іонів Cl^- і SO_4^{2-} з забезпеченням фізико-механічних властивостей штучного каменю лужного цементу

- виявлено позитивний вплив добавок портландцементу, глиноземистого цементу, кліноптилоліту на властивості шлаколуужних цементів при затворюванні насиченими розчинами NaCl , MgSO_4 і морською водою, запропоновано поєднання добавок глиноземистого цементу, портландцементу і кліноптилоліту в складі комплексної добавки для забезпечення найбільш ефективного зв'язування іонів Cl^- і SO_4^{2-} при формуванні щільної мікроструктури штучного каменю гідратованого шлаколуужного цементу

- визначено, що в складі продуктів гідrataції шлаколуужних цементів, модифікованих комплексною добавкою, при затворенні насиченими розчинами NaCl , MgSO_4 і морською водою поряд з гідросилікатами кальцію, гідроалюмінатами та кальцитом в складі продуктів гідrataції спостерігається формування *AFm*-фаз у вигляді солей Фріделя, моносольфоалюмінату кальцію та солі Кузеля відповідно.

- досліджено вплив аніонної складової солей сильних кислот на процеси структуроутворення шлаколуужного цементу, показано, що введення добавок NaNO_3 , Na_3PO_4 і NaCl до складу шлаколуужного цементу призводить до додаткового ущільнення мікроструктури штучного каменю і підвищенням міцності внаслідок збільшення ступеня закристалізованості гідратних

новоутворень, а також інтенсифікації кінетики структуроутворення цементу, а також визначено, що ефективність солей сильних кислот за їх впливом на кінетику структуроутворення зменшується в ряду: нітрат натрію>хлорид натрію>фосфат натрію

- визначено значимі чинники дифузії вуглекислого газу в структуру і експериментально обґрунтовані ефективні заходи по раціональному обмеженню карбонізації в його захисному шарі, доведено, що аніонна складова солей сильних кислот є основним фактором впливу на обмеження карбонізації в структурі шлаколужного бетону

- запропоновано методику випробування карбонізації пластифікованого шлаколужного бетону, який використовується в конструкціях, поверхні яких періодично знаходяться в контакті з морською водою

- показано позитивний вплив морської води на підвищення щільності пластифікованого шлаколужного бетону, а також зменшення його загальної пористості при твердненні в умовах перемінного зволоження і висушування, однак, при цьому спостерігається зменшення міцності на згин і на стиск бетону

- підтверджено ефективність використання солей сильних кислот і морської води сумісно з комплексом добавок, який містить портландцемент, глиноземистий цемент і кліноптилоліт, як засобу запобігання корозії сталевій арматури в пластифікованому шлаколужному бетоні.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблено склади лужних дрібнозернистих бетонів на основі рухливих бетонних сумішей (П12) з підвищеними захисними властивостями по відношенню до сталевій арматури.

- показано, що після 90 діб тверднення в умовах дії агресивного середовища комбінованого класу впливу XC4+XS3 модифікований шлаколушний бетон характеризується високими захисними властивостями, що підтверджується значеннями втрати маси стрижнів, вбудованих в зразки шлаколужного бетону, в 1,8...2,7 рази меншими в порівнянні з

немодифікованим аналогом.

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні експериментальних досліджень, обробці отриманих результатів та впровадженні розроблених матеріалів у виробництво, що відображено у наукових працях:

1. Ковальчук О.Ю., Бойко О.В. (2019). Розробка засобів протидії корозії сталевій арматури в пластифікованих шлаколузних бетонах для підвищення їх довговічності в умовах дії агресивних середовищ. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2019»*, Київ, КНУБА. С. 172-173.
-визначено об'єкт досліджень, запропоновано шляхи вирішення проблеми корозії арматури у лужному бетоні та визначено завдання роботи.
2. Бойко О.В., Ковальчук О.Ю., Кривенко П.В. (2020). Роль Al₂O₃ у складі шлаку у запобіганні корозії арматури у шлаколузному бетоні. *Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції «Теорія і методи будівельного матеріалознавства»* 5-6 листопада 2020 р. Харків, ХНУБА
- досліджено вплив вмісту алюмінатної складової у складі доменного гранульованого шлаку на зв'язування вільних іонів SO₂- та Cl- у стабільні новоутворення типу солі Фріделя або комплексні «подвійні» солі.
3. Бойко О.В., Ковальчук О.Ю. (2020). Корозія арматури у лужних бетонах: проблеми і шляхи запобігання. *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди.* – 2020. – Вип.38. – С. 78-83.
-наведено теоретичні передумови дослідження впливу дії агресивних середовищ на високорухливі лужні бетони, армовані сталевією арматурою. Визначено об'єкт досліджень, запропоновано шляхи вирішення проблеми корозії арматури у лужному бетоні та визначено завдання роботи.
4. О.В. Бойко, О.Ю. Ковальчук (2020). Дослідження впливу композиційного складу і особливостей мікроструктури шлаколузного цементу на зв'язування іонів Cl⁻, SO₄²⁻ в системі. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2020»*, Київ, КНУБА. С.162-163.
- визначено вплив добавок на оклюдування іонів Cl⁻ і SO₄²⁻, які спричиняють корозію арматури в лужному бетоні. Досліджено

експлуатаційні та технологічні властивості розроблених систем. Встановлено основні залежності між видом лужного компонента, середовищем замішування та міцнісними показниками затверділого матеріалу.

5. Бойко О.В., Ковальчук О.Ю., Кривенко П.В. (2021). Роль Al₂O₃ у складі шлаку у запобіганні корозії арматури у шлаколужному бетоні. *Науковий вісник будівництва* – 2021. – т. 103, №1 – с. 140-144

-досліджено вплив складу доменного шлаку на корозію арматури в шлаколужних бетонах та визначено основні принципи запобігання процесу корозії шляхом зв'язування вільних іонів SO₄²⁻ та Cl⁻. Розглянуто методологію проведення досліджень та визначено безпосередній вплив кількісного вмісту хімічних елементів шлаку, а саме Al на корозію арматури в шлаколужному бетоні.

6. Бойко О.В., Ковальчук О.Ю. (2021). Вплив компонентного складу на транспорт іонів Cl⁻ та SO₄²⁻ в шлаколужному бетоні. *Тези доповідей III науково-практичної конференції «Будівлі та споруди спеціального призначення: сучасні матеріали та конструкції»*. 22-23 квітня 2021 р. Київ, КНУБА с. 122-123

-визначено вплив композиційного складу і особливостей мікроструктури шлаколужного цементу на транспорт іонів Cl⁻, SO₄²⁻ в шлаколужному бетоні, отриманому із високорухливих сумішей і підтверджено зв'язування іонів Cl⁻ і SO₄²⁻ в AFm фази, що дозволяє передбачити підвищену довговічність арматури у матеріалах на їх основі.

7. P Kryvenko, I Rudenko, O Konstantynovskyi, and O Boiko (2021) Restriction of Cl⁻ and SO₄²⁻ Ions Transport in Alkali Activated Slag Cement Concrete in Seawater. *APEM 2021 IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 1164 (2021) 012066 doi:10.1088/1757-899X/1164/1/012066

-забезпечено обмеження транспорту агресивних іонів із морської води в пластифікований шлаколужний бетон за рахунок їх хімічної адсорбції гелеподібними фазами, хімічного зв'язування в солі Кузеля та хлорпатит,

а також включення їх у структуру цеолітвмісної добавки та гідратів, представлених лужними гідросилікатами.

8. Кривенко П.В., Руденко І.І., Константиновський О.П., Бойко О.В. (2021) Обмеження транспорту іонів Cl^- і SO_4^{2-} в шлаколужному бетоні при експлуатації в морській воді. *Тези доп. VIII Міжнар. наук.-практ. конф. «Актуальні проблеми інженерної механіки»* 11-14 травня 2021 року, Одеса, с.242-245.
-досліджено стан сталеві арматури та підтверджено підвищені захисні властивості пластифікованого шлаколужного бетону, модифікованого комплексом добавок.
9. Кривенко П.В., Руденко І.І., Константиновський О.П., Бойко О.В. (2021). Протидія дифузії іонів морської води в структуру шлаколужного залізобетону. *Науковий вісник будівництва* – 2021. – т. 104, №2 – с. 246-256
10. Кривенко П.В., Руденко І.І., Константиновський О.П., Бойко О.В. (2021). Підвищення захисних властивостей шлаколужного бетону щодо сталеві арматури при замішуванні морською водою. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. – 2021. – Вип. 83. – С. 67-76.
11. P Kryvenko, I Rudenko, O Konstantynovskyi, and O Boiko (2021). Prevention of steel reinforcement corrosion in alkali-activated slag cement concrete mixed with seawater. *E3S Web of Conferences* 280(6-106):07004 DOI: 10.1051/e3sconf/202128007004
-запобігання корозії сталеві арматури в шлаколужному бетоні, замішаному морською водою, за рахунок зв'язування іонів Cl^- і SO_4^{2-} в солі Кузеля в продуктах гідратації і обміну цих агресивних іонів з іонами OH^- в структурі кліноптилоліту підтверджується станом поверхні та відсутністю втрати маси сталевих арматурних стрижнів
12. О.В. Бойко, В.О. Лісогор (2021). Дослідження впливу морської води як середовища замішування на захисні властивості шлаколужного бетону по відношенню до сталеві арматури. *Збірник тез конференції «Build-master-class-2021»*, Київ, КНУБА. С.150-151.

-досліджено дрібнозернисті шлаколузні бетони, замішані морською водою, на основі різних лужних компонентів. Встановлено залежності пластифікації бетонної суміші від середовища замішування та визначено втрати маси сталевих стрижнів, вилучених зі зразків бетонів на різних лужних компонентах, замішаних морською водою.

13. O.V. Voiko, O.P. Konstantynovskyi, O.Yu. Kovalchuk, V.O. Lisohor (2022). The role of sodium nitrate in counteracting the carbonation of plasticized alkali-activated slag cement concrete under cyclic influence of sea water. *Bulletin of Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture* – 2022. –Вип. 87. – С.32-39.

-досліджено процеси карбонізації пластифікованого шлаколузного бетону в умовах періодичного впливу морської води при використанні модифікуючої добавки у вигляді NaNO_3 .

Апробація результатів дисертації. Основні положення висвітлені на міжнародних науково-практичних конференціях КНУБА «Build-Master-Class-2019» (Київ, 2019), «Build-Master-Class-2020» (Київ, 2020), «Build-Master-Class-2021» (Київ, 2021), «Теорія і методи будівельного матеріалознавства» (Харків, 2020 р.), «Актуальні проблеми інженерної механіки» (Одеса, 2021).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 13 наукових праць, з них 5 – у наукових фахових виданнях України; 2 публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, які включені до міжнародних наукометричних баз; 6 – у матеріалах доповідей міжнародних конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 132 сторінках друкованого тексту основної частини, яка складається зі вступу, 6 розділів та висновків. Повний обсяг дисертації становить 164 сторінки і включає 48 рисунків, з них 9 рисунків на окремій сторінці, 14 таблиць, з них 10 таблиць на окремій сторінці, список використаних джерел із 92 найменувань на 11 сторінках та 1 додаток на 1 сторінці.

РОЗДІЛ 1

СТАН НАУКОВОЇ РОЗРОБКИ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

1.1 Проблема виникнення корозії арматури в лужних бетонах

Аналіз сучасних тенденцій в світовому матеріалознавстві свідчить, що економічні, технологічні і екологічні аспекти є пріоритетними при використанні цементів, альтернативних портландцементу, при забезпеченні їх ефективності в бетонах нового покоління при зведенні стратегічних споруд спеціального призначення, в т.ч. фортифікаційних, морських портів, фундаментів мостів, тунелів тощо, що функціонують в умовах дії агресивних середовищ. Довговічність бетонів, отриманих із жорстких бетонних сумішей на шлаколуужних цементах, доведена практично 60-ти річним досвідом експлуатації та поширенням у світовій науковій спільноті досліджень спрямованих на використання таких цементів. Однак практика будівництва висуває все вищі вимоги до технологічності бетонних сумішей. Виконання цих вимог викликає необхідність в бетонних сумішах з високою легкоукладальністю, що спричинює зміни у структурі бетону. Вказане актуалізує проблему забезпечення пасивного стану металеві арматури в бетоні і спричинює необхідність розробки методів запобігання її корозії.

Ефективне управління транспортними властивостями бетону шляхом зв'язування агресивних до арматури іонів гідратними новоутвореннями з формуванням щільної мікроструктури цементного каменю є першопочатковим заходом комплексного підходу до вирішування проблеми запобігання корозії сталеві арматури в бетонах на основі шлаколуужних цементів.

Вказане актуалізує питання визначення особливостей впливу композиційного складу і особливостей мікроструктури будь-якого типу цементу на транспорт іонів Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} в бетоні з метою запобігання або

попередження корозії сталевій арматури. Складність цього питання підвищується з огляду на різницю в механізмах гідратації традиційних клінкерних цементів і лужних (лужно-активованих) [1].

Сталева арматура в бетонах на основі традиційного портландцементу захищена від корозії тонкою оксидною плівкою, яка утворюється і підтримується на поверхні сталі завдяки високому рН навколишнього гідратаційного середовища [2]. Однак природа і стабільність цієї оксидної плівки змінюється у випадку лужних (лужно-активованих) в'язучих речовин [3 – 5], що є визначальним фактором при розгляді потенційного використання таких матеріалів в об'єктах інфраструктури, що піддаються впливу агресивних середовищ. Під час гідратації традиційного портландцементу портландіт $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ відіграє ключову роль у затримці початку корозії сталевій арматури, оскільки визначає відносно високі значення рН порового розчину [6]. Однак у випадку лужних цементів портландіт зазвичай не ідентифікується як продукт гідратації, а отже, концентрація іонів OH^- в контактній зоні системи «сталева арматура – бетон» матиме більший вплив на функціонування захисного шару [3]. Дослідження показали, що збільшення вмісту доменного гранульованого шлаку у складі шлакопортландцементу підвищує стійкість сталевій арматури до корозії, уповільнюючи транспорт хлориду в бетон, затримуючи початок (ініціацію) корозії і зменшуючи її швидкість [7 – 12].

Крім того, як традиційні шлакопортландцементи, так і шлаколузні цементы створюють при гідратації фази гідротальцитової групи при гідратації, що забезпечує хімічний ефект зв'язування [13, 14], що додатково обмежує транспорт хлориду.

Згідно з [15] є два основні процеси, які поєднуються при корозійній атаці на сталеву арматуру в бетоні: реакція карбонізації і точкова корозія в присутності хлорид-іонів. При карбонізації, що починається на поверхні бетону і поступово просувається в напрямку до внутрішніх зон, лужність бетону може бути нейтралізована за рахунок вуглекислого газу атмосфери із

зниженням показника рН порової рідини бетону до значень близьких до 9, коли пасивуюча плівка вже не є стійкою.

Хлорид-іони можуть проникати в бетон з навколишнього середовища і мігрувати до арматури; якщо їх концентрація на поверхні арматури досягає критичного рівня, то захисний шар може бути локально зруйнований [16]. Якщо карбонізація бетону призводить до повного розчинення захисного шару арматури, то хлорид-іони викликають лише локальний розпад, поки їх концентрація не стає дуже значною. Тому:

- корозія, викликана карбонізацією, може відбуватися по всій поверхні сталі, що контактує з карбонізованим бетоном (загальна корозія);
- корозія, викликана хлоридами, є локалізованою (піттинг-корозія), місця агресії (корозійні виразки) оточені ділянками, не зачепленими корозійним процесом. Тільки при дуже високому рівні концентрації хлоридів або зниженні показника рН пасивуюча плівка може бути пошкоджена на широких ділянках арматури і її корозія набуде загального характеру.

Найбільш поширеними причинами корозії арматури в ряді робіт розглядаються *локальна* депасивація поверхні сталі внаслідок потрапляння хлориду та/або *більш загальна* депасивація внаслідок підкислення порового розчину в результаті карбонізації цементного каменю [17, 18]. В будь-якому з цих двох випадків стан сталеві арматури в бетоні може бути описано трьома фазами [17]:

- фаза (I) пасивації - під час якої на поверхні сталі утворюється пасивуюча плівка;
- фаза (II) активації (або ініціювання) корозії - під час якої пасивуюча плівка втрачає стабільність і нарешті руйнується;
- фаза (III) деградації або розповсюдження корозії - під час якої продукти корозії починають осідати на поверхні сталі, що призводить до розтріскування бетону.

В роботі [17] запропоновано розглядати процес корозії сталі під впливом хлориду з огляду на існування двох категорій лужно-активованих (лужних)

матеріалів, що принципово відрізняються між собою фазовим складом гідратних новоутворень:

- системи з низьким вмістом Са (низькоосновні) - засновані на активації алюмосилікатного компонента з низьким вмістом Са (наприклад, зола-виношення або метакаолін), де основним продуктом гідратації є гідроалюмосилікат лужного металу (у випадку натрію - N-A-S-H) в гелевидному стані;

- системи з високим вмістом Са (високоосновні) - засновані на активації алюмосилікатного компонента з високим вмістом Са (наприклад, шлак), де основним продуктом гідратації є гідроалюмосилікат кальцію (C-A-S-H) в гелевидному стані.

Оцінка стану сталі в лужних матеріалах є ускладненою, оскільки процес пасивації регулюється окислювально-відновлювальним потенціалом сталі, наявністю кисню, показником рН та хімічним складом навколишнього середовища: різний склад як алюмосилікатного, так і лужного компонента змінює цю рівновагу. Найважливіший фактор, який впливає на стабільність пасивуючої плівки – це показник рН, тобто хімічний склад порового розчину. В свою чергу, склад порового розчину системи залежить від складу в'язучої системи; з цієї причини хімічні характеристики в'язучої системи (лужність гідратаційного середовища, вміст сульфідів і здатність до зв'язування хлориду) суттєво впливають на швидкість корозії сталі в бетоні.

Звідси висновок – будь-яке узагальнення щодо механізму деградації через корозію сталеві арматури у випадку лужних (лужно-активованих) матеріалів є наразі практично неможливим, оскільки всі значимі характеристики в'язучої системи і, відповідно, будівельного розчину або бетону на її основі відрізняються залежно від типу і хімічного складу алюмосилікатного компонента, типу і вмісту лужного компонента [17].

Однак відомими є загальні ключові чинники, пов'язані з особливостями композиційного складу і мікроструктури шлаколужного цементу, що визначають або істотно впливають на стан сталеві арматури в бетоні, тобто

забезпеченості і тривалості її перебування в фазах I та II до початку розвитку фази III.

1.2 Шляхи запобігання корозії арматури в рухливих бетонних сумішах на основі лужних цементів

Можливість формування пасивуючого шару оксиду заліза на поверхні сталі (фаза I) визначається, перш за все, значенням показника рН порового розчину і його хімічним складом.

Показник рН розглядається як основний фактор, що впливає на стійкість пасивуючої плівки на поверхні сталі [17]. Встановлено [19], що пасивуюча плівка стабільна до рН 12,1-11,75. Вилуговування OH^- з шлаколужного цементу і, ймовірно, також прискорена карбонізація може знижувати значення рН в шлаколужному цементі швидше, ніж в звичайному портландцементі (ОРС) [20]. Показано [21], що шлаколужний цемент має вищий рівень рН в ранньому віці, але під впливом хлоридного середовища впродовж року значення рН порового розчину знижуються швидше, ніж у випадку ОРС [22]. Крім того, значення рН різко зменшилося поблизу поверхневої зони каменю шлаколужного цементу через дифузію. У випадку ОРС наявний $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поступово розчиняється і слугує буфером лужності; це пояснює причину постійного значення рН в ОРС-бетоні на різній глибині. Однак, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не є продуктом гідратації шлаколужного цементу, і з цієї причини втрата лужності є більш серйозною проблемою у випадку шлаколужних бетонів, особливо в приповерхневій зоні.

Концентрація гідроксид-іонів (OH^-) в поровому розчині ОРС зазвичай знаходиться в діапазоні від 0,53 до 0,71 М. В роботі [23] показано зміну концентрації груп OH^- в шлаколужних цементах та ОРС після 90 днів гідратації; в системі на базі ОРС вона збільшується у 2,5 - 2,8 рази, а в системах

вміщуючих золи-винесення, силікофьюм або шлак – є більш стабільною або навіть зменшується до значень в 5 разів нижче, ніж у ОРС. Це зменшення концентрації груп OH^- гальмує здатність системи зберігати стабільність пасивуючої плівки на сталевій поверхні. Показано [24], що показник рН шлаколужного цементу нижче, ніж ОРС. Так значення рН для шлаколужного цементу становило близько 11,5 порівняно із загальноприйнятим рН приблизно 12,5 для некарбонізованого ОРС.

Важливий вплив на стійкість пасивуючої плівки має не тільки значення рН розчину, а й хімічний склад порового розчину [25].

У випадку лужно-активованих систем із низьким вмістом Са, Mundra та ін. [4] показано, що, незважаючи на хімічний склад алюмосилікатного компоненту, ця в'язуча система за процесом пасивації є подібною до традиційних клінкерних цементів (ОРС).

Однак, у випадку лужно-активованих систем з високим вмістом Са, наприклад на основі гранульованого доменного шлаку або при його великому вмісті в сумішах з портландцементом (ПЦ), процес пасивації може бути як традиційним, так і здебільшого специфічним завдяки формуванню сульфідів заліза (сіль сірководневої або сульфідної кислоти). При вмісті шлаку до 90 % у сумішах з ПЦ діапазон зміни концентрації сульфідів в поровому розчині складає від 110 до 300 мг/л [26]. Такий діапазон є справедливим також і для шлаколужного цементу [27].

Спочатку сульфід окислюється до сульфату наявним у системі киснем, знижуючи таким чином концентрацію кисню в сталі, що призводить до формування відновлювального середовища і більш негативних значень потенціалу корозії [1, 23]. Відновлювальне середовище сприятиме утворенню Fe (II) замість Fe (III), яке окислюється до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, відповідаючого за пасивацію сталеві арматури [23].

В присутності сірки замість пасивуючої плівки оксиду заліза Fe (III) на поверхні сталі відбувається осадження маккінавіту (Fe_{1+x}S , де $X = 0 \dots 0,1$) [20, 28]. Відповідно, традиційний процес пасивації буде загальмований.

Однак, показано, що швидкість корозії, як правило, зменшується із збільшенням концентрації сульфїду за рахунок підвищення відновлювальних властивостей середовища [22].

В шлаколужному будівельному розчині або бетоні, за відсутності доступу кисню, катодна реакція на поверхні сталі буде загальмована і процес корозії буде контрольованим [29].

Таким чином, ключовим питанням є забезпечення мікроструктури каменю шлаколужного цементу, протидіючої проникненню кисню ззовні. У випадку роботи у воді для цього будуть створюватися більш сприятливі умови, ніж на повітрі (фактор умов тверднення). У випадку використання поверхнево-активних речовин необхідно враховувати можливість залучення повітря в бетонну суміш під час приготування завдяки зниженню поверхневого натягу на границі твердої і рідкої фази з повітрям, що може спричинювати небезпеку утворення сульфату заліза замість сульфїду (при відсутності доступу кисню).

Найбільш значимими факторами для виникнення і інтенсивності розвитку II фази є вміст агресивних по відношенню до сталевї арматури іонів (Cl^- , SO_4^{2-}), здатність матеріалу до їх зв'язування, в т.ч. залежно від складу лужного компоненту, транспортні властивості структури, наявність в системі ефективних інгібіторів корозії і умови експлуатації матеріалу.

Відомо, що вміст хлоридів є основним чинником, що визначає початок і інтенсивність розвитку корозії арматури в бетоні, тобто його довговічність. Наявність хлорид-іонів сприяє руйнуванню пасивуючої плівки на поверхні сталі, в той час як інші аніони, такі як OH^- , забезпечують її стабільність.

У зв'язку з цим нормами ДСТУ Б В.2.7-176:2008 (EN 206-1:2000, NEQ) встановлено допустимий або критичний вміст хлору (в розрахунку на масу в'язучої речовини, в т.ч. з мінеральними добавками) – 1,0 % для неармованих бетонів, 0,4 % для армованих бетонів і 0,2 % якщо арматура в бетонах напружена.

Відомо, що в штучному камені хлор може перебувати в трьох основних формах [30]: хімічно зв'язаний хлор, хімічно і фізично адсорбований хлор (хемосорбція), вільний хлор в поровому розчині.

Загальний вміст хлоридів не збігається з вмістом вільного хлору (Cl^- в поровому розчині) завдяки тому, що хлорид-іони можуть обмежено мігрувати через поровий розчин або/і зв'язуватись продуктами гідратації системи, бути одночасно присутніми як у поровому розчині, так і в цементній матриці [17]. У загальному випадку [31] кількість зв'язаного хлору залежить від загального вмісту хлору, типу і складу цементу, характеру пористості і значень водневого показника рН порового розчину.

Відомо [31], що ризик корозії сталеві арматури зростає зі збільшенням вмісту хлору в цементі (бетоні) до так званого «критичного» значення. У великій кількості досліджень, присвячених визначенню критичного вмісту хлору і проаналізованих роботах [32], єдина думка в цьому питанні відсутня. Це пов'язано як з численністю чинників, що визначають межі зв'язування хлору в'язуючою речовиною, так і з численністю методик ідентифікації депасивації (корозії) сталі. В роботі [31] зроблено висновок про те, що універсальної величини «критичного вмісту хлору» не може бути навіть теоретично, тому що кожна критична концентрація хлору пов'язана з певним корозійним потенціалом. Існує думка, що коли концентрація агресивних іонів стає більшою за концентрацію інгібуючих іонів, то ініціюється корозія і це явище визначає критичний вміст хлориду (C_{crit}) [33].

Головною характеристикою в'язуючої речовини щодо проникнення хлориду є забезпечення протидії транспорту (міграції) хлорид-іонів. Очевидно, що тільки вільні іони хлору в поровому розчині можуть розглядатися як такі, що здатні до руйнування пасивуючої плівки на поверхні арматури і ініціації її корозії [33]. Тому найбільш перспективним є зниження концентрації вільного хлору в поровому розчині шляхом його зв'язування, в т.ч. при загальному вмісті хлору, що перевищує нормативні межі.

Щодо вирішення проблеми забезпечення протидії агресивному впливу аніонного залишку солей-електролітів (Cl^- , SO_4^{2-}) на сталеву арматуру, в роботі [34] продемонстровано більший вплив ГДШ на зв'язуючу здатність системи, ніж клінкерної складової. Показано, що при збільшенні вмісту шлакової складової, концентрація вільного хлору знижується, а значення критичного вмісту хлору (C_{crit}) підвищується. Це свідчить про те, що вміст іонів Cl^- , зв'язаних в AFm фазах, вище ніж кількість, що поглинається гідросилікатами кальцію. В роботі [35] пояснено, що при збільшенні вмісту шлакової складової в ШЦ, утворення AFm фаз збільшується, оскільки воно пов'язане з вмістом Al_2O_3 в системі.

В контексті впливу складу продуктів гідратації шлакових цементів на зв'язування аніонної складової солей-електролітів, роботою [36] виявлено формування значного об'єму AFt фази у вигляді еtringіту. Можна було б припустити, що ця фаза є визначальною не тільки для вирішення проблеми міцності шлакових цементів, особливо в ранньому віці, але й для хімічного зв'язування вільних аніонів Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} та ін. Однак і тут є свої особливості. Так, з однієї сторони, здатність до зв'язування іонів Cl^- такими фазами поступово знижується зі збільшенням вмісту іонів SO_4^{2-} , як це показано в роботі [35]. Цей ефект в роботі [37] пояснено тим, що сульфат знижує зв'язування хлору у $C-S-H$ і AFm фазах. Це обумовлено здатністю гідросилікатів замінювати іони хлору на сульфат-іони та частковим перетворенням AFm фаз на AFt фази (етрингіт). З іншої сторони, в роботі [38] виявлено більшу стабілізацію саме фази AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$) у порівнянні з еtringітом внаслідок збільшення лужності гідратаційного середовища.

В зв'язку з цим, перспективним є результат роботи [39], в якій показано, що кількість зв'язаного хлору (P_{cb}) залежить від типу активізатора, значення В/Ц і вмісту фаз типу $C-S-H$. По-друге, цей показник залежить від вмісту вихідних фаз C_3A і C_4AF , з яких утворюються AFm фази, в т.ч. сіль Фріделя ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Роль алюмінійвміщуючих фаз в процесі гідратації підтверджується висновками роботи [40], якою показано, що, у випадку

активізатора у вигляді солей-електролітів, саме шлакова складова цементу визначає додаткову здатність до зв'язування хлору. Авторами зроблено аргументоване припущення, що це відбувається через трансформацію вже утвореного етрингіту (фази типу *AFt*) в фази типу *AFm*. Етрингіт і моноссульфоалюмінат розглядаються як основні продукти гідратації C_3A також в роботі [41]. Зазначене дає підставу для розгляду C_3A як мінеральної добавки для модифікації активізованого солями-електролітами шлаколужного цементу.

Важливим є також забезпечення певної рівноваги в складі в'язучої системи для забезпечення надійного зв'язування аніонної частини солей-електролітів. Щодо різномайття *AFm* фаз, з роботи [42] відомо, що вони можуть включати різні аніони (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- тощо). В залежності від цього *AFm* фази можуть бути представлені монокарбоалюмінатом, хемікарбоалюмінатом, стратлінгітом, гідроксі-*AFm* фазою, моноссульфоалюмінатом та ін. В роботі [43] показано можливість утворення нітратної *AFm* фази наряду з хлоридною та сульфатною. При цьому в роботі [44] показано відсутність етрингіту та моноссульфоалюмінату в продуктах гідратації в умовах браку Al_2O_3 , навіть при достатньому вмісті у в'язучій системі сполук лужно-земельних металів. В підтвердження цієї тези відмічено, що нестача C_3A і C_4AF в системі загалом є перешкодою для конденсації солі Фріделя [45].

Ще одним проблемним питанням є забезпечення стабільності вже сформованих при гідратації фаз із зв'язаними в них агресивними іонами, залученими із солей-електролітів. Так, наприклад, у *AFm* фазах можлива заміна хлору на карбонатні групи, що описано в роботі [46]. Іншим прикладом є результати роботи [47], якою показано, що стабільність зв'язаного хлору дуже чутлива також до дії солей-електролітів у вигляді Na_2SO_4 . В умовах сульфатної атаки є ризик переходу хлору із зв'язаного стану у вільний стан в зв'язку і заміщення на іон сульфату із розкладанням солі Фріделя. Моноссульфоалюмінат (*AFm* фаза), що утворився в процесі іонообміну між Cl^- та SO_4^{2-} може далі перетворюватися на етрингіт (*AFt* фаза). Це в свою чергу

може спричинити небезпеку утворення вторинного еттрингіту в штучному камені.

Відомо також, що сульфат-іони, які знаходяться в розчині, не призводять до прямої депасивації сталі [48]. Однак ці іони визначають формування сірководню (H_2S) і є каталізаторами процесу окислення (карбонізації) гідратних новоутворень в'язучого. Очевидно, що при цьому спостерігається зниження значень показника рН і, як наслідок, руйнування солі Фріделя.

Як критерій оцінки умов для депасивації сталі під впливом хлору відомим є також співвідношення концентрацій іонів хлору і гідроксид-іонів в поровому розчині (Cl^-/OH^-). Відповідно до досліджень [32] саме цей критерій є найбільш представницьким для оцінки ймовірності виникнення корозії сталевій арматури в бетоні. Відсутність умов для депасивації арматури забезпечуються при мольному співвідношенні Cl^-/OH^- в поровому розчині $\leq 0,6$.

В зв'язку з цим необхідно розглянути відомі особливості зв'язування хлоридів саме лужно-активованими в'язучими речовинами (системами) і відповідно прояв транспортних властивостей штучним каменем на їх основі.

Babaee та Castel [49] проаналізували значення критичного вмісту хлориду для різних лужно-активованих матеріалів. За їх даними, при використанні як алюмосилікатного компонента золи-винесення цей показник становить 0,19 - 0,69 % (від маси в'язучої речовини) порівняно з 0,2 - 0,4 для залізобетону на основі ОРС [50]. Для традиційних в'язучих систем на основі портландцементного клінкеру з переважним вмістом шлаку (шлакопортландцемент або шлаковий цемент), при збільшенні вмісту шлаку значення C_{crit} зменшується незалежно від вмісту лугу або модуля силікату натрію, що вказує на менш розвинену пасивуючу плівку, яка порівняно легко може бути зруйнована. Нижчу стійкість пасивуючої плівки можна пояснити розглянутим вище окисленням сульфідних аніонів.

При цьому системи з більшим значенням показника рН характеризуються більш високими значеннями C_{crit} за рахунок підвищення швидкості розчинення алюмосилікатного компонента. В результаті, навколо арматури утворюється

менш проникна пасивуюча плівка із більшим терміном стійкості. Іншим впливовим фактором тут є наявність більшої концентрації іонів OH^- , які реагують з катіонами заліза з утворенням шару гідроксиду заліза на поверхні сталі [49].

В загальному випадку лужно-активовані матеріали виявляють меншу проникність для хлоридів, навіть порівняно з шлакопортландцементами, за однакових умов тверднення і методів випробування [51].

Відомо, що кількість зв'язаного хлориду (P_{cb}) залежить, по-перше, від здатності системи до зв'язування, тобто від вмісту C-S-H, типу лужного компонента, значення В/Ц [39]. По-друге, цей показник залежить від вмісту C_3A і C_4AF , з яких утворюється сіль Фріделя і інші *AFm* фази.

Лужно-активовані матеріали характеризуються дуже різними значеннями P_{cb} з огляду на різноманітність хімічного та мінералогічного складу. Відмічено, що брак C_3A і C_4AF в системі загалом перешкоджає конденсації солі Фріделя [49]. Однак хлорид може зв'язуватися також і іншими шаруватими фазами [14].

У висококальцієвих лужних системах хлорид-іони можуть бути не тільки хемосорбованими на продукти C-A-S-H у шарах та міжшаровому просторі, але й хімічно зв'язуватися фазами типу C-S-H [52]. Вивчення сорбції хлорид-іонів на вторинних двошарових гідроксидних фазах в лужно-активованих матеріалах показала, що гідротальцит (магнієво-алюмінатний гідрокарбонат $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) є основним вторинним продуктом гідратації шлаколужних в'язучих систем [53], здатний до іонообміну гідроксидів на хлориди. Зроблено припущення, що саме гідротальцит відіграє ключову роль у зв'язуванні хлоридів в камені шлаколужного цементу та бетонами на його основі [13].

При цьому, відповідно до Ке та ін. [14] в висококальцієвих лужноактивованих системах гідратні новоутворення, які поглинають хлорид з високолужних розчинів, подібні за структурою як до фаз типу *AFm*

(наприклад, стратлінгіт $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_{10}\cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$), так і до подібних гідротальциту.

Необхідно відмітити, що у гідротальцитоподібних фазах іони Cl^- в основному (~ 90%) адсорбуються і масовий обмін становить лише 10 %, тоді стратлінгіт поглинає хлорид в основному завдяки іонному обміну із залученням в кристалічну решітку [14, 49].

Однак структура і включені аніони (тобто, OH^- , CO_3^{2-} і SO_4^{2-}) у міжшаровому просторі гідротальциту та AFm фаз можуть змінюватися при зміні складу лужного компоненту шлаколужного цементу і таким чином хлорид зв'язується по різному. По суті систематизовані дослідження щодо зв'язування хлориду в шлаколужних цементах з використанням різних типів сполук лужних металів наразі відсутні. Залишається незрозумілим, яким чином аніонні групи лужного компоненту впливають на процес утворення та склад гідротальциту та AFm фаз, а також на їх здатність до зв'язування хлориду.

У низькокальцієвих лужних системах спостігається вищий ступінь прямого зв'язування (адсорбції) хлориду, ніж в висококальцієвих [29]. Знайдено кореляцію [54] між формуванням алюмосилікатного гелю і здатністю до зв'язування хлориду в лужно-активованих матеріалах: збільшення вмісту гелю визначає збільшення значень $P_{\text{сб}}$. Це пояснено більшою площею поверхні гелю типу N–A–S–H порівняно з типом C–A–S–H [55], що сприяє більш високому рівню фізичної адсорбції хлоридів у гелях з низьким вмістом кальцію. Крім того, можуть мати місце хімічні ефекти, що виникають внаслідок відмінностей в заряді решітки силікатів і алюмосилікатів, або випадання осаду галіту (halite, NaCl), що є свідченням залучення хлориду в поровий розчин гелем типу N–A–S–H [29]. В роботах [22, 56] висока здатність до зв'язування луку пояснюється поверхневим зарядом N–A–S–H, який притягує більше іонів з оточуючого порового розчину. В низькокальцієвих системах збільшення здатності до зв'язування хлориду підвищується із збільшенням вмісту золи-винесення і із зменшенням вмісту

шлаку, оскільки додавання золи-винесення призводить до більшої фізичної адсорбції хлориду гелем типу N-A-S-H порівняно з гелем типу C-(A)-S-H, що обумовлено більшою площею поверхні гелю першого типу.

Концентрація лужного компоненту відіграє важливу роль під час зв'язування хлориду - більше іонів хлориду зв'язується в геополімері з підвищенням концентрації NaOH через вищий ступінь геополімеризації [56].

Підсумовуючи розглянуті вище фактори, в роботі [17] зроблено заключення, що оскільки лужно-активовані (лужні) матеріали відрізняються за хімічним і мінералогічним складом від OPC, то сильно відрізняються також і перебіг фаз корозії сталевих арматур. У випадку систем з низьким вмістом Ca підвищений вміст гелю N-A-S-H (у порівнянні з C-S-H) сприяє адсорбції хлориду, але відсутність C_3A і C_4AF перешкоджає утворенню AFm фаз, які можуть забезпечувати хімічне зв'язування. У випадку систем з високим вмістом Ca, наприклад шлаколушний цемент, високий вміст сульфідів створює відновлювальне середовище в якому формується переважно тонша і потенційно менш міцна пасивуюча плівка. В таких системах основним продуктами гідратації є фази типу C-A-S-H, а високий вміст Ca і Al сприяють формуванню AFm фаз із хімічним зв'язуванням хлориду. Хоча обидва типи систем показали зв'язування хлоридів, основна відмінність полягає в типах гелевих фаз. Більш тонка структура C-A-S-H зменшує проникнення хлориду і зв'язує його фізично, в той час як пориста структура N-A-S-H характеризується більшою проникаючою здатністю, але і вищим ступенем адсорбції щодо хлорид-іонів.

Відомо, що розчини на основі шлаколушного цементу, активованого $Ca(OH)_2$, демонструють вищу стійкість до корозії, ніж аналоги, активовані KOH і NaOH, що пов'язано з утворенням $Ca(OCl)_2$ з видаленням вільного хлориду з порової рідини і, таким чином, обмежується ризик корозії [57]. Виявлено [22], що підвищена концентрація лугу в лужному компоненті і використання силікатів натрію з силікатним модулем $M_s = 1,5$ визначає

мікроструктуру каменю з підвищеною стійкістю до транспорту хлориду та захисними властивостями щодо сталевій арматури від корозії.

В роботі [40] розглянуто механізм зв'язування хлориду в камені шлаколужного цементу з точки зору ролі лужного компонента (на прикладі розчинів NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₄, KOH і K₂CO₃). Вплив хлориду на мінералогічний і композиційний склад шлаколужного цементу досліджено за допомогою рентгенівської дифракції (XRD), термогравіметричного аналізу (TGA), скануючої електронної мікроскопії з енерго-дисперсійною рентгенівською спектроскопією (SEM/EDS) та термодинамічного моделювання. Результати свідчать, що при твердінні в 1,0 М NaCl середовищі шлаколужний цемент характеризується на 70 – 150 % більшою здатністю до зв'язування хлоридів, ніж звичайні портландцементи, залежно від типу лужного компонента. Фази типу AFm (переважно стратлінгіт Ca₂Al₂(SiO₂)(OH)₁₀·2.5(H₂O)) і гідротальцит (магнієво-алюмінатний гідрокарбонат Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O) в камені шлаколужного цементу вносять приблизно 40 - 70 % від загальної зв'язуючої здатності щодо хлориду. Тип аніонів у AFm фазах (наприклад, OH⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻) визначає морфологію солей Фріделя, що утворюються при гідратації. У випадку використання сульфат-вміщуючого лужного компонента шлаколужний цемент має дещо вищу здатність до зв'язування хлориду, ніж гідроксидні та карбонатні аналоги, ймовірно, через трансформацію існуючого еттрингіту (фази типу AFt) в солі Фріделя (фази типу AFm).

На швидкість корозії сталевій арматури в бетонах на основі шлаколужного цементу істотно впливає також концентрація вільного сульфіду [58]. Наявність сульфіду в поровому розчині бетону може значно знизити його окислювально-відновлювальний потенціал, що в класичній електрохімії бетону вважається доказом депасивації сталі. Однак в останніх дослідженнях зафіксовано хімічні реакції на межі контакту сталь-бетон, які включають сульфід і певною мірою забезпечують захист сталі від корозії [59]. Більше того, початок точкової корозії, спричиненої хлоридом, на сталевій поверхні в моделі

порового розчину шлаколужного цементу залежить від концентрації сульфїду та часу дії, що пояснено зміною хїмічного складу пасивуючої плївки у присутності сильного відновника, що є перевагою для обмеження корозїї, якщо концентрація сульфїду досить висока [58]. І навпаки, сульфїд може бути включений до магнетиту, зменшуючи потенційну область, де пасивуюча плївка є стабільною [60]. В цьому випадку спостерїгається збільшення щільності струму, що тлумачилося як зменшення захисних властивостей пасивного шару. Тому присутність сульфїду в шлакових цементах означає, що окислювально-відновлювальний потенціал їх порових розчинів буде значно нижчим, ніж в бездобавочних цементах, а отже, корозійна поведінка сталї в шлаколужних цементах буде відрізнятися від тієї, що спостерїгається в портландцементях. Однак деталї і механїзм цього процесу залишаються невідомими [1].

Проникність хлориду в лужно-активованих матеріалах (на основї золи-винесення або шлаку, тобто як низько-, так і високоосновних систем) сильно залежить від природи гелю в'язучої речовини [29]. Відомим є комбінований ефект заповнення порового простору принципово різними за складом гелями (гібридна система), де гель типу C-A-S-H є менш пористим, ніж гель «геополїмерного» типу N-A-S-H, і використовуються особливості кожного з типів у зв'язуванні хлорид-їонів [61].

Врахування природи гелевидної складової лужно-активованих в'язучих матеріалів є ключовим фактором прогнозування проникнення хлоридів в залізобетон, оскільки посилення зв'язування хлоридів продуктами гїдратації знизить вміст вільних хлоридів, які можуть мігрувати, сприяючи корозійним процесам у сталевій арматурі [51]. Підкреслено, що аналіз і управління хїмічним складом гелю надає додаткові можливості для підвищення довговічності матеріалів на основї лужно-активованих в'язучих речовин.

Добавки, що сповільнюють корозію сталевої арматури в бетоні, класично подїляють на катодні, анодні і змішані в залежності від того, до вони переважно впливають на реакцію корозїї – на аноді, катоді або на обох [62].

Катодні інгібітори діють або шляхом сповільнення катодної реакції, або шляхом вибіркового осадження на катоді. Речовини цієї групи є сильними акцепторами протонів і їх дія є зазвичай опосередкованою (непрямою) на відміну від анодних інгібіторів. Як катодні інгібітори як правило використовують основи (NaOH, NH₄OH) або кальциновану соду (Na₂CO₃), які підвищують значення рН середовища і таким чином зменшують розчинність сполук заліза. У випадку шлаколужного цементу такі речовини присутні у в'язучій системі апріорі, оскільки вводяться до неї в ролі лужних компонентів (активізаторів) або формуються при гідратації в процесі обмінних реакцій.

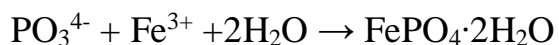
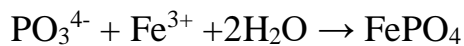
На противагу до катодних, анодні інгібітори є речовинами, дія яких ґрунтується на їх здатності поглинати електрони. Вони пригнічують реакції, які протікають на аноді. Інгібітори корозії цієї групи, отримані на основі нітратів та нітритів, вивчалися десятиліттями для попередження (зменшення) корозії сталі в бетонах на основі традиційного портландцементу. Такий інгібітор корозії повинен бути присутнім в досить високій концентрації (наприклад, співвідношення [NO₂⁻]/[Cl⁻] у поровому розчині має бути > 0,6) для того, щоб бути ефективним протягом тривалого періоду. Однак, співвідношення вмісту інгібітора і хлориду з часом зменшується за рахунок накопичення хлориду і вивільнення інгібітора [63]. При цьому якщо вміст анодного інгібітора є недостатнім, то відбувається корозія сталевих арматур, інтенсивність якої локалізована, що визначає сильну точкову корозію [62].

Змішані інгібітори можуть водночас діяти і як на анодні, так і на катодні процеси [62]. Вважається, що змішаний інгібітор є зазвичай ліпшим за наведені вище дві групи, оскільки його дія спрямована на всеосяжну поверхневу корозію, виникаючу в результаті присутності хлоридів і наявності мікропор на поверхні металу. Оскільки корозія мікропор характеризується мікроскопічними відстанями, які розділяють анодні і катодні області, є неможливим локалізувати на арматурі окремо анодні і катодні площадки. Звідси витікає, що використання змішаного інгібітора дає найкращий результат.

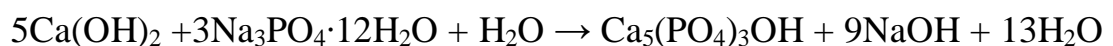
До інгібіторів змішаного типу, які впливають як на анодні, так і на катодні процеси, відносять фосфати [64]. На відміну від нітратів, фосфати вважають «зеленими» інгібіторами, які не містять шкідливих речовин, і є відносно менш вартісними [65].

Одним з найбільш розповсюджених фосфатних інгібіторів є тринатрійфосфат ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Показано, що при певних умовах (концентрація 0,4 моль на 1 кг цементу) тринатрійфосфат може виконувати також роль інгібітору катодного типу [66]. Порівняння ефективності дії NaNO_2 та $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ показало, що при однаковому вмісті нітрит має більший вплив на зменшення загальної корозії сталеві арматури. Однак вірогідність виникнення точкової корозії нижча при використанні фосфату [66]. Звідси, з огляду на зменшення ризику виникнення фази (II) активації (ініціювання) корозії сталеві арматури, використання тринатрійфосфату є більш доцільним.

Інгібуючий ефект дії тринатрійфосфату обумовлений цілим рядом процесів. Так, по-перше, утворені при взаємодії з іонами заліза фосфати залізу FePO_4 і $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (стренгіт) створюють захисний пасивуючий шар для сталеві арматури [67]:



По-друге, сформовані внаслідок взаємодії портландиту з тринатрійфосфатом кристалічні утворення гідрофосфатів кальцію типу гідроксилапатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ [67, 68] ущільнюють структуру при заповненні мікропор та мікротріщин штучного каменю, сповільнюючи тим самим дифузію іонів Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} тощо.



Крім цього, формування кристалічних утворень щільної структури гідроксилапатиту сприяє зменшенню деформації усадки бетонів на основі шлаколуужних цементів, підвищенні значення яких обумовлені високим вмістом гелевої фази в продуктах гідратації в цементному камені [43, 44]. Зменшення деформації усадки шлаколуужних бетонів сприяє підвищенню

тріщиностійкості і, як наслідок, попередженню ризику виникнення корозії сталеві арматури [69].

При цьому, сформовані структури можуть зв'язувати аніони Cl^- у сполуки типу хлорапатиту ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), зменшуючи вміст таких аніонів в поровій рідині штучного каменю при виникненні їх транспорту бетоном з агресивного середовища. Окрім того, утворені хлорапатит і фосфати заліза виступають як пасивуючий шар, що додатково запобігає корозії сталеві арматури [70].

Необхідно відмітити, що останніми роками так звані фази двошарових гідроксидів (LDH) розглядаються як «розумні» інгібітори для забезпечення тривалого захисту сталеві арматури від корозії в бетонах на основі традиційних цементів [71]. Відомо, що інгібітори корозії у вигляді LDH фаз зазвичай синтезують і додають у бетон як добавки [72].

Показано, що фази LDH, які містять Ca-Al (AFm-фази) і Mg-Al (типу гідротальциту) відіграють важливу роль у зв'язуванні хлориду як через іонообмін, так і завдяки фізичній адсорбції, або тому і іншому процесу [14 ; 71]. У звичайному портландцементі внесок фаз LDH (переважно фаз типу AFm) становить близько 70 % від загальної кількості зв'язаного хлориду [73]. Аніони, зайняті в міжшаровому просторі Ca-Al і Mg-Al фаз LDH можуть обмінюватися місцем з хлорид-іонами з оточуючого середовища, тим самим іммобілізуючи вільний хлорид в структурі гідратних новоутворень.

У випадку використання анодних інгібіторів поглинання хлориду в прошарках фаз LDH супроводжується додатковим виділенням нітрат- або нітрит-іонів в оточуючий розчин [74, 75]. Збільшення концентрації нітратів і нітритів у поровому розчині бетону, в свою чергу, збільшує антикорозійну дію анодного інгібітора. Однак, відомим є зворотній процес коли нітрати і нітрити легко замінюють гідроксид, сульфат та карбонат в структурах AFm-фаз з утворенням відповідних нітрит- та нітрат-вмішуваних AFm фаз у цементному камені [76].

Відомо небагато досліджень щодо впливу фаз LDH на корозійну стійкість сталеві арматури в бетоні при використанні лужних (лужно-активованих)

в'язучих речовин. У випадку шлаколузних цементів (висококальцієві системи), показано, що саме Ca-Al і Mg-Al фази LDH відіграють вирішальну роль у прояві здатності до зв'язування хлориду [77]. Утворення LDH фаз в таких цементах супроводжується при гідратації розчиненням склоподібного кальцієво-магнієвого алюмосиліката в високолузному середовищі [78]. Деякі дослідження показують, що кількість Mg-Al фази LDH, що утворюються в шлаколузному цементі, в основному контролюється вмістом магнію в алюмосилікатному компоненті [79].

Крім утворення осаду, Mg-Al фази LDH можуть бути також змішані з гелевидними продуктами у складі гідратних новоутворень [78, 80]. Аніони в Mg-Al фазах LDH шлаколузного цементу може бути представлено гідроксидом, сульфатними і карбонатними групами, або їх твердим розчином, залежно від реагентів в системі.

З метою підвищення ефективності фаз LDH як інгібіторів корозії сталі в шлаколузному цементі при дії хлорид і карбонат іонів на бетон, в роботі [81] досліджено вплив трьох активаторів, що містять азот (нітрат натрію, нітрат магнію та нітрат алюмінію, кожен з яких був змішаний з розчином гідроксиду натрію) на розвиток міцності, порову структуру, фазовий склад та їх стабільність в шлаколузних цементах при впливі хлориду та природної карбонізації. Результати свідчать, що додавання нітрату, незалежно від його форми, істотно не змінює тип основних реагуючих фаз, тобто гідроалюмосилікатів кальцію (C-A-S-H) та Mg-Al двошарових гідроксидів (фаз LDH). Однак, добавка нітрату алюмінію збільшує міцність на стиск, додатково посилює утворення саме Ca-Al фази LDH (AFm-фаза) і, ймовірно, забезпечує залучення аніону нітрату у прошарки утворених Ca-Al і Mg-Al фаз LDH. Отримані висновки дозволяють припустити, що нітратвміщуючі Ca-Al і/або Mg-Al фази LDH, якщо вони утворюються в достатній мірі, можуть потенційно вивільняти іони нітратів при зв'язуванні хлорид та карбонат іонів, працюючи як «розумний» інгібітор корозії.

Обмеження негативного впливу іонів Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} на сталеву арматуру в лужному бетоні, отриманому із високорухомих бетонних сумішей, є можливим шляхом реалізації комплексу заходів – ущільнення структури бетону при використанні ефективних водоредукуючих добавок, запобігання впливу навколишнього середовища на арматуру при застосуванні інгібіторів корозії із контрольованим окисленням поверхні металу, хемосорбцією і включенням зазначених аніонів в склад первинних та вторинних гідратних новоутворень (нерозчинних лужних гідроалюмосилікатів) шлаколужного цементу із створенням і підвищенням щільності захисного шару бетону.

Створення ефективного захисту бар'єрного типу є можливим із застосуванням лужних алюмосилікатних покриттів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, спроможних у складі утворюваних цеолітоподібних новоутворень хімічно зв'язувати агресивні іони Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} та запобігати їх транспорту в напрямку сталевій арматури.

1.3 Теоретичні передумови, наукова гіпотеза, мета та задачі досліджень

Аналіз літературних джерел свідчить про недостатню кількість інформації за тематикою досліджень. У відомих підходах до вивчення корозійних процесів сталевій арматури в структурі бетонів на основі традиційних цементів особлива увага приділяється методам, спрямованим на зниження водо-цементного відношення, додаткове ущільнення та формування оптимальної порової структури бетону, що дозволяє знизити його дифузійну проникність та підвищити довговічність залізобетонних конструкцій при експлуатації в умовах впливу агресивних середовищ. Такі підходи хоча і знижують ризики виникнення корозії сталевій арматури в залізобетоні, але не завжди виправдовують себе, особливо при впливі агресивних середовищ,

враховуючи розкриття тріщин і, внаслідок, підвищення проникності структури бетону.

Новизна запропонованого підходу полягає в тому, що вирішення проблеми запобігання корозії сталевій арматурі в шлаколузних бетонах при забезпеченні високих експлуатаційних властивостей буде вирішуватись шляхом комплексного застосування ряду рецептурних та технологічних підходів, розроблених на основі поєднання наукових теорій і узагальнення практичного досвіду світової наукової спільноти. Зокрема, управління транспортними властивостями бетону щодо агресивних до сталевій арматурі іонів передбачається шляхом їх зв'язування гідратними новоутвореннями з формуванням щільної мікроструктури шлаколузного цементного каменю. Крім того, передбачається застосування хімічних модифікаторів, які посилюють адаптивну функцію структури шлаколузних бетонів, забезпечують додатковий захист сталевій арматурі і посилюють пасивуючий ефект дії лужного компоненту, як катодного інгібітору корозії.

Узагальнення вищенаведених результатів і практичних досягнень за тематикою дозволяє висунути *гіпотезу* щодо обмеження негативного впливу іонів Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} на сталеву арматуру в шлаколузному бетоні, отриманому із високорухомих бетонних сумішей, шляхом реалізації комплексу заходів – ущільнення структури бетону за рахунок використання ефективних водоредукуючих добавок (пластифікаторів), запобігання впливу навколишнього середовища на арматуру за рахунок застосування інгібіторів корозії із контрольованим окисленням поверхні металу, хемосорбцією і включенням (оклюдуванням) зазначених аніонів в склад первинних (гелевидних) та вторинних гідратних новоутворень (нерозчинних лужних гідроалюмосилікатів) шлаколузного цементу.

Це дозволяє прогнозувати ефективність засобів запобігання корозії сталевій арматурі в бетонах на основі шлаколузних цементів, отриманих із високорухливих сумішей, шляхом введення до їх складу мінеральних добавок, які забезпечують зв'язування агресивних до сталевій арматурі іонів Cl^- і SO_4^{2-}

сформованими гідратними новоутвореннями заданного фазового складу, у поєднанні з ПАР пластифікуючої дії та інгібіторами корозії, ефективних в гідратаційному середовищі шлаколузних цементів.

Метою дисертаційної роботи є створення нового наукового знання щодо розробки і поєднання ефективних способів запобігання корозії сталевій арматури в шлаколузних бетонах, отриманих з високорухливих бетонних сумішей, для підвищення довговічності залізобетонних конструкцій, що експлуатуються в агресивних середовищах.

Основними завданнями роботи є:

- дослідження впливу композиційного складу і особливостей мікроструктури шлаколузного цементу на транспорт іонів Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} в шлаколузному бетоні, отриманому із високорухомих сумішей (марки P4, P5);

- обґрунтування природи речовин, здатних до прояву функції інгібіторів корозії, і розкриття їх ролі у прояві пластифікованим шлаколузним бетоном захисних функцій щодо сталевій арматури залежно від терміну та умов його твердіння як до, так і після початку дії агресивних середовищ;

- визначення значимих чинників дифузії вуглекислого газу в структуру пластифікованого шлаколузного бетону і експериментальне обґрунтування ефективних заходів по раціональному обмеженню карбонізації в його захисному шарі;

- аналіз і опис основних чинників, що визначають здатність шлаколузних бетонів, отриманих із високорухомих сумішей, до адаптації та відновлення структури на стадії експлуатації в умовах впливу агресивних середовищ.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Сировинні матеріали

В дослідженнях як алюмосилікатний компонент шлаколузних цементів було використано доменний гранульований шлак виробництва ВАТ «ММК ім. Ілліча» (Маріуполь, Україна) 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 %.

Як лужні компоненти цементів було використано метасилікат натрію п'ятиводний $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (МС) згідно з ТУ 2145-5225, ТУ 7004-01-2002 та соду кальциновану технічну Na_2CO_3 згідно з CAS 497-19-8. Лужні компоненти використовували в сухому порошкоподібному стані.

Як ПАР з пластифікуючим ефектом дії використовували:

- лігносульфонат натрію виробництва «Vorrespers» (Норвегія);
- глюконат натрію, CAS № 527-07-1.

Як мінеральні добавки для посилення оклюдувочної функції шлаколузних цементів було використано:

- портландцемент ПЦ І-500Р-Н виробництва ПРАТ «Дікергофф Цемент Україна», питома поверхня $S_{\text{пит}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$ (за Блейном). Фазовий склад представлений мінералами C_3S (62,8 %), C_2S (16,3 %), C_3A (6,1 %) та C_4AF (14,8 %);

- природне цеолітове борошно 0 - 0,1 мм, вміст кліноптилоліту – до 93 %, пористість – 54 %, іонообмінна ємкість – 1,5 мг/г виробництва ТОВ «Цеоліт Біо» (м.Хуст, Україна) (далі кліноптилоліт), питома поверхня $S_{\text{пит}}= \text{м}^2/\text{кг}$ (за Блейном);

- гідроксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ згідно з CAS 1305-62-0;

– глиноземистий цемент ISTRA 40 виробництва «HeidelbergCement» (Німеччина), питома поверхня $S_{\text{пит}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$ (за Блейном).

Речовини, що використовували для приготування розчинів для агресивних середовищ:

- NaCl згідно з CAS 7647-14-5;
- MgSO₄ згідно з CAS 7487-88-9;
- морська вода (склад, %: NaCl – 78,67, MgCl₂ – 9,80%, MgSO₄ – 5,76, CaSO₄ – 3,75, KCl – 1,73, CaCO₃ – 0,29), сумарна концентрація солей – 35 г/л.

Хімічний склад використаних сировинних матеріалів наведено в таблиці 2.1. Особливості мінералогічного складу, визначеного методом рентгенографічного аналізу, зображено на рисунку 2.1(а), а результати дериватографічного аналізу – на рисунку 2.1(б).

Як заповнювачі для бетонів використовували стандартний кварцовий пісок відповідно до EN 196-1.

Як арматуру у дрібнозернистих бетонах використовували сталеві стрижні довжиною 120 мм та діаметром 4 мм.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад сировинних матеріалів

Найменування	Вміст оксидів, % за масою									В.П.П., %
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O+K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	
Доменний гранульований шлак (м. Маріуполь, Україна)	39,0	0,31	5,9	0,3	5,82	47,3	-	-	1,5	-
Портландцемент ПЦ І-500Р-Н ПРАТ «Дікергофф Цемент Україна» (Україна)	21,44	-	5,22	4,84	0,55	64,68	0,95	-	2,32	0,20
Глиноземистий цемент ISTRА 40 «HeidelbergCement» (Німеччина)	4,78	-	41,00	14,05	1,50	37,15	-	0,19	0,30	-
Природне цеолітове борошно ТОВ «Цеоліт Біо» (м.Хуст, Україна)	72,5	0,2	13,1	0,9	1,07	2,1	5,03	0,003	-	-

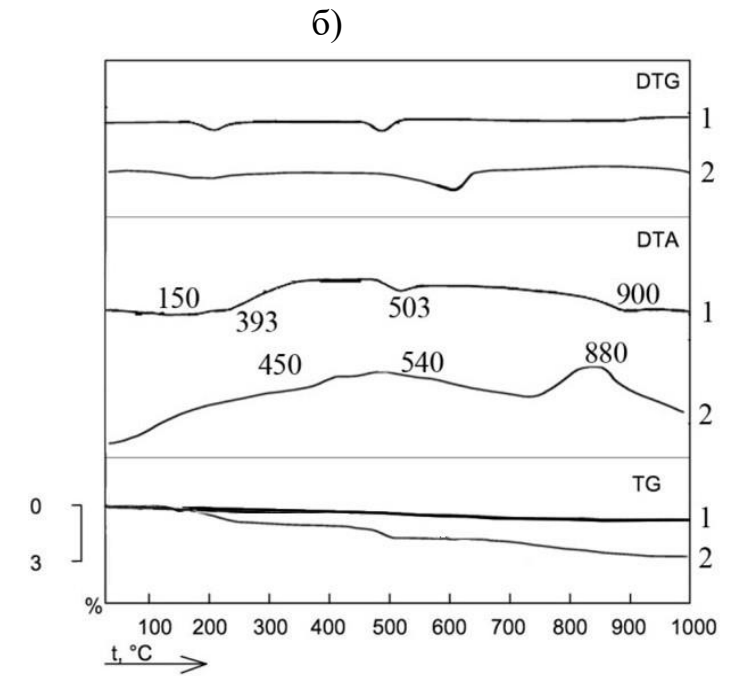
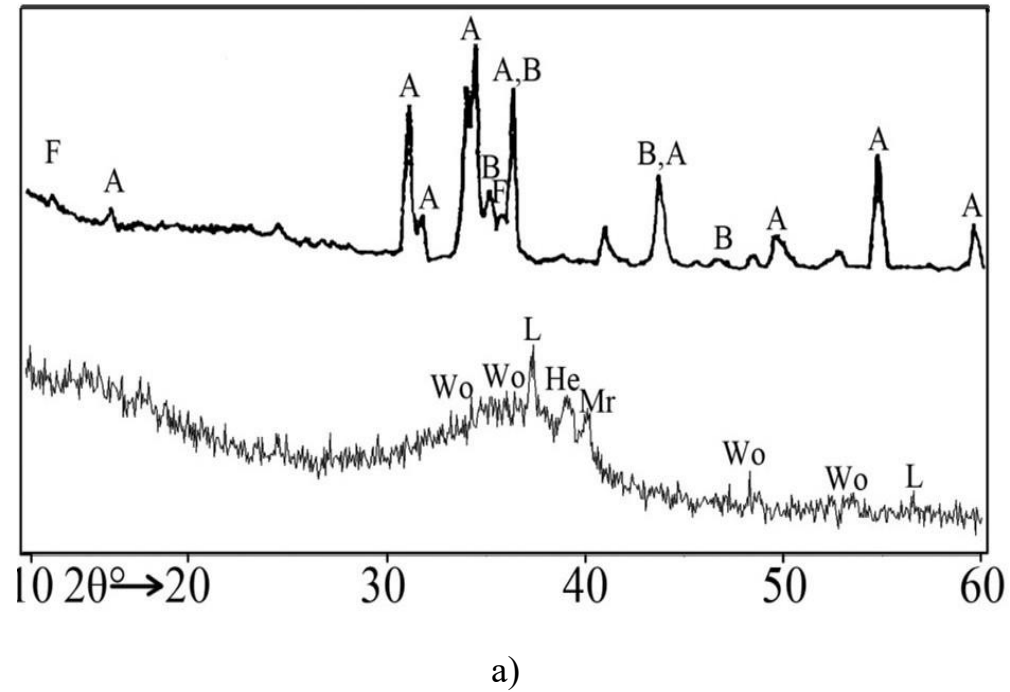


Рисунок 2.1 – Рентгенограми (а) та дериватограми (б) сировинних матеріалів: 1 –портландцемент ПЦ І-500, 2 – доменний гранульований шлак. Позначення: А – аліт, В – беліт, F – чотирикальцієвий алюмоферит, Mr – мервініт, Wo – волластоніт, L – ларніт, He – геленіт.

2.2 Методи дослідження

Вивчення особливостей процесів структуроутворення лужних цементів проводили із застосуванням комплексу фізико-механічних та фізико-хімічних методів досліджень на зразках штучного каменю.

Фізико-механічні випробування лужного цементу проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-185:2009, ДСТУ Б В.2.7-187:2009, ДСТУ Б В.2.7-188:2009, які охоплювали визначення нормальної густоти цементного тіста, строки тужавлення, границі міцності на стиск та згин цементного каменю та тонкості помелу цементу. Склад новоутворень лужних цементів та продуктів їх дегідратації вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного аналізів та електронної мікроскопії.

Питому поверхню вихідних подрібнених сировинних компонентів і готових цементів визначали за допомогою приладу Блейна.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрах ДРОН-3М та ДРОН-4-07 з мідною трубкою за напруги 30 кВ, струму 10...20 мА та діапазону кутів $2\theta = 10...60^\circ$ при швидкості обертання лічильника 2° на хвилину. Ідентифікацію новоутворень проводили на основі даних з використанням бази даних PDF-2 Data Base.

Диференційно-термічний та термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми MOM (Будапешт). Нагрівання зразків проводили із швидкістю 10°C на хвилину до температури 1000°C .

Електронну мікроскопію проводили за допомогою растрового електронного мікроскопу REMMA 102М з мікроаналізатором.

Приготування бетонних сумішей здійснювали змішуванням вихідних компонентів у змішувачі примусової дії «Raimondi Iperbet» (Італія, передаточне число двигуна до ємності = 25:1; 1 ємність — 45 л, 230В/50—60 Гц) протягом 3 хв.

Консистенцію дрібнозернистих бетонних сумішей на основі

шлаколузних цементів визначали за занурюванням стандартного конусу згідно з ДСТУ Б В.2.7-239:2010 (EN 1015-11:1999, NEQ).

Показники міцності дрібнозернистих бетонів на основі шлаколузних цементів визначали на зразках-призмах розмірами 40x40x160 мм згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009.

Водопоглинання і пористість шлаколузних бетонів визначали згідно ДСТУ Б В.2.7-170:2008.

Швидкість проходження ультразвукового імпульсу визначали відповідно до ДСТУ Б В.2.7-226:2009.

Глибину проникнення хлорид-іонів визначали за білим осадом хлориду срібла, утвореного в результаті розприскування розчину 0,1 М AgNO_3 на переріз половини балочки 40x40x160 мм згідно з Nordtest NT Build 492.

Глибину проникнення сульфат-іонів визначали за білим осадом сульфату свинцю, утвореного в результаті розприскування розчину 0,5 Н $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на переріз половини балочки 40x40x160.

Оцінку стану поверхні сталевих арматурних стрижнів, площі та глибини ураження, форми корозійних ділянок здійснювали за допомогою цифрового мікроскопа Dino-lite Pro при збільшенні у 500 разів. Втрату маси сталевих арматурних стрижнів визначали ваговим методом.

Оптимізацію рецептурних рішень проводили за допомогою методів математичного планування експерименту. Розрахунки здійснювали в програмному середовищі STATISTICA і MICROSOFT OFFICE EXSEL.

РОЗДІЛ 3

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОТИДІЇ ШКІДЛИВОМУ ВПЛИВУ ПРОНИКНЕННЯ ІОНІВ Cl^- ТА SO_4^{2-} В СТРУКТУРУ ШТУЧНОГО КАМЕНЮ ЛУЖНОГО ЦЕМЕНТУ НА МОДЕЛЬНИХ СИСТЕМАХ

3.1 Розробка складів лужних цементів, здатних до іммобілізації аніонів Cl^- , SO_4^{2-} шляхом їх зв'язування і включення до складу гідратних новоутворень

З метою визначення композиційного складу шлаколужного цементу, який буде забезпечувати максимальне зв'язування агресивних до сталеві арматури аніонів Cl^- , SO_4^{2-} гідратними новоутвореннями досліджено вплив мінеральних добавок на оклюдуючу здатність цементу.

Як об'єкт досліджень обрано системи «доменний гранульований шлак - лужний компонент» (контрольні склади). Як лужні компоненти використано метасилікат натрію та соду кальциновану. Як мінеральні добавки використано: кліноптилоліт, гашене вапно $Ca(OH)_2$, потрландцемент, глиноземистий цемент. Добавки вводили в кількості 10 %.

Досліджувані склади шлаколужного цементу (контрольні і модифіковані мінеральними добавками) затворювали водою, насиченими розчинами солей $NaCl$, $MgSO_4$, а також водним розчином солей, що імітує 99,9 % солей морської води. Загальна концентрація солей становила 35 г/л. На цементному тісті, отриманому внаслідок затворювання, визначали нормальну густоту цементного тіста (далі за текстом ТНГ) та строки тужавлення. Міцність на стиск складів визначали на зразках-кубах з ребром 20 мм, виготовлених з тіста нормальної густоти.

3.1.1 Система «доменний гранульований шлак – кальцинована сода»

Склади шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої, немодифікований (контрольний) і модифіковані мінеральними добавками, а також значення показників ТНГ, строків тужавлення, зміна рН водної витяжки в'язучої системи, міцності на стиск наведено в таблицях 3.1, 3.2 і на рисунках 3.1 - 3.5.

Шлаколушний цемент системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована»

Згідно отриманим результатам, контрольний склад шлаколужного цементу (склад СВ), затворений водою, характеризується ТНГ 22,5 %, початком і кінцем тужавлення 20 і 30 хв відповідно. Показник рН водної витяжки в'язучої системи впродовж 3 год з моменту затворення є майже сталим – його значення змінюється від 11,8 до 11,9. Міцність на стиск складу СВ на 28 добу становить 77,5 МПа (рис.3.1).

Затворювання контрольного складу шлаколужного цементу насиченим розчином NaCl (склад СХ) призводить до зменшення ТНГ з 22,5 до 18,0 %. Строки тужавлення залишаються незмінними порівняно з складом СВ. Значення показника рН складу СХ впродовж 3 год після затворювання залишається на рівні 11,9. Міцність контрольного складу на основі СК при затворюванні насиченим розчином хлориду натрію зменшується з 77,5 до 48,3 МПа на 28 добу тверднення у порівнянні зі складом СВ, затвореним водою (рис.3.1).

Склад СС, отриманий затворюванням шлаколужного цементу контрольного складу насиченим розчином $MgSO_4$, характеризується меншим порівняно з затвореним водою складом СВ показником ТНГ – 21,4 %. Строки тужавлення при цьому незначно збільшуються відносно складу СВ: початок – з 20 до 30 хв, кінець – з 30 до 40 хв. Затворювання насиченим розчином $MgSO_4$ замість води призводить до зменшення показника рН водної витяжки в'язучої

системи з 11,9 до 11,0 на 5 год після затворювання. Міцність на 28 добу тверднення складу СС становить 40 МПа, що на 48 % менше порівняно з складом СВ (рис.3.1).

Затворювання шлаколужного цементу контрольного складу морською водою (склад СМ) призводить до підвищення ТНГ відносно складу СВ з 22,5 до 25,0. Строки тужавлення складу СМ як і у складу СС є дещо більшими порівняно з затвореним водою контрольним складом: початок – 30 хв, кінець – 40 хв. Значення показника рН зазначеного складу є на рівні складу СВ – 11,9 впродовж 5 год затворювання. Міцність складу СМ на 28 добу тверднення становить 65,5, що ненабагато менше в порівнянні з затвореним водою складом СВ – на 15 % (рис.3.1).

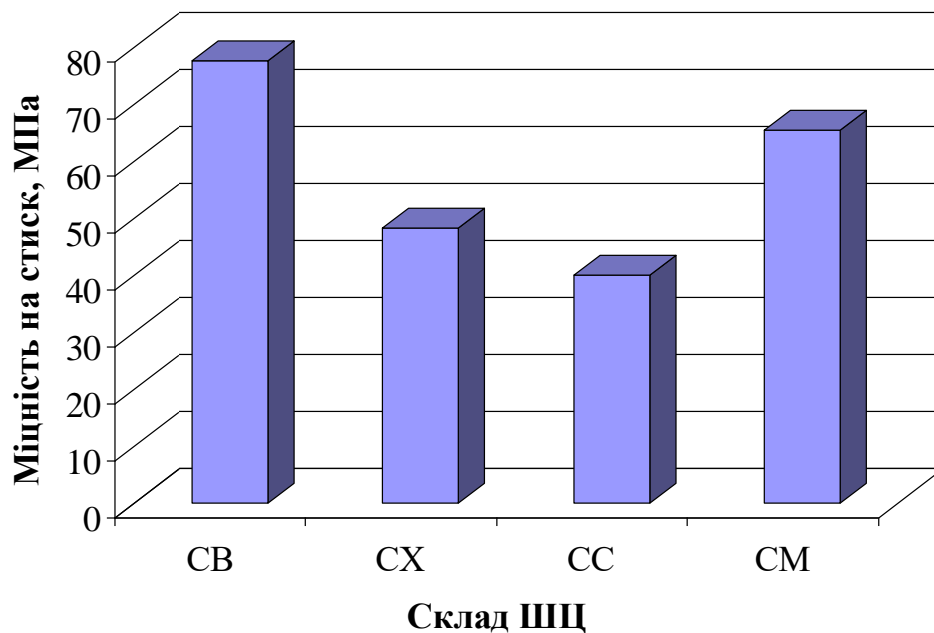


Рисунок 3.1 – Міцність на стиск у віці 28 діб шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована» в залежності від виду затворювача

Таблиця 3.1 – Вплив мінеральних добавок на ТНГ і строки тужавлення шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована»

Маркування	Вміст компонентів, %						Затворювання	ТНГ, %	Строки тужавлення, хв	
	ГДШ	СК	ПЦ	Кліноптил.	Ca(OH) ₂	ГЦ			початок	кінець
СВ	93,5	6,5	–	–	–	–	водою	22,5	20	30
СХ							насиченим розчином NaCl	18,0	20	30
СС							насиченим розчином MgSO ₄	21,4	30	40
СМ							морською водою	25,0	30	40
САВ	83,5	6,5	10,0	–	–	–	водою	25,0	20	30
САХ							насиченим розчином NaCl	19,8	20	30
САС							насиченим розчином MgSO ₄	22,1	30	40
САМ							морською водою	27,5	30	40
СКВ	83,5	6,5	–	10,0	–	–	водою	27,5	20	30
СКХ							насиченим розчином NaCl	21,3	20	30
СКС							насиченим розчином MgSO ₄	23,0	30	40
СКМ							морською водою	30,4	30	40

СІВ	83,5	6,5	–	–	10,0	–	водою	28,3	70	75
СІХ							насиченим розчином NaCl	22,9	90	115
СІС							насиченим розчином MgSO ₄	27,6	100	130
СІМ							морською водою	32,5	70	100
СГВ	83,5	6,5	–	–	–	10,0	водою	24,2	30	80
СГХ							насиченим розчином NaCl	18,6	20	60
СГС							насиченим розчином MgSO ₄	20,2	260	420
СГМ							морською водою	23,8	10	30

Таблиця 3.2 – Зміна показника рН водної витяжки шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована»

Маркування	Показник рН водної витяжки в'язучих систем, терміном, год					
	0	1	2	3	4	5
СВ	11,8	11,7	11,7	11,7	11,8	11,9
СХ	11,8	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9
СС	11,2	11,2	11,0	11,0	11,0	11,0
СМ	11,8	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9
САВ	11,8	11,8	11,9	11,9	11,9	11,9
САХ	11,8	11,8	11,9	11,9	11,9	11,9
САС	10,8	10,8	10,9	11,2	11,7	11,9
САМ	11,8	11,8	11,9	11,9	11,9	11,9
СКВ	11,8	11,8	11,8	11,9	11,9	11,9
СКХ	11,8	11,8	11,8	11,9	11,9	11,9
СКС	11,0	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
СКМ	11,8	11,8	11,9	11,9	11,9	11,9
СІВ	11,8	11,8	11,9	11,9	11,9	12,0
СІХ	11,9	11,9	11,9	11,9	12,0	12,0
СІС	10,5	10,7	10,9	11,1	11,3	11,5
СІМ	11,8	11,8	11,9	11,9	12,0	12,0
СГВ	11,7	11,7	11,8	11,8	11,8	11,8
СГХ	11,3	11,4	11,5	11,6	11,6	11,6
СГС	10,2	10,3	10,3	10,4	10,5	10,5
СГМ	11,6	11,6	11,7	11,7	11,7	11,7

Шлаколушний цемент системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – портландцемент»

Модифікація шлаколужного цементу контрольного складу на основі соди кальцинованої (склад СВ) добавкою портландцементу (склад САВ) при затворюванні водою призводить до збільшення показника ТНГ з 22,5 до 25,0 %. Строки тужавлення при цьому залишаються незмінними: початок – 20 хв, кінець – 30 хв. рН водної витяжки в'язучої системи впродовж 5 год змінюється в діапазоні від 11,8 до 11,9. МПа. Міцність САВ на 28 добу тверднення становить 50,8, що на 34 % менше порівняно з немодифікованим складом (СВ) (рис.3.2).

Затворювання насиченим розчином NaCl (склад САХ) призводить до зменшення показника ТНГ відносно складу, затвореного водою САВ, з 25,0 до 19,8 %. Строки тужавлення при цьому не змінюються: початок – 20 хв, кінець – 30 хв. рН водної витяжки в'язучої системи залишається при цьому незмінним – 11,8 - 11,9 впродовж 5 год після затворювання. Міцність на стиск на 28 добу складу САВ становить 25,0 МПа, що вдвічі менше порівняно з складом, затвореним водою (САВ) (рис.3.2).

При затворюванні складу шлаколужного цементу з добавкою портландцементу насиченим розчином MgSO₄ (склад САС) забезпечується зменшення показника ТНГ з 25,0 до 22,1 % відносно складу, затвореного водою (САВ). При цьому строки тужавлення несуттєво збільшились: початок – з 20 до 30 хв, кінець – з 30 до 40 хв. Значення показника рН водної витяжки в'язучої системи при цьому зменшується відносно складу САВ з 11,8 (склад САВ) до 10,8 одразу після затворювання. Однак впродовж 5 год рН складу САС збільшується з 10,8 до 11,9, що співпадає з аналогічним показником складом САВ. Міцність на стиск складу САС становить 28,8 МПа, що на 43 % менше порівняно з складом САВ, затвореним водою (рис.3.2).

Значення показника ТНГ складу шлаколужного цементу з добавкою портландцементу, затвореного морською водою (склад САМ), становить 27,5 %, що більше за відповідний показник складу САВ (25 %), затвореного

водою. Строки тужавлення складу САМ на рівні складу САС, затвореного насиченим розчином $MgSO_4$: початок – 30 хв, кінець – 40 хв. рН водної витяжки системи впродовж 5 год становить 11,8 - 11,9. Міцність на стиск на 28 добу тверднення складу САМ на 27,8 % менше за склад шлаколужного цементу з добавкою портландцементу, затворений водою (САВ), – 36,7 МПа (рис.3.2).

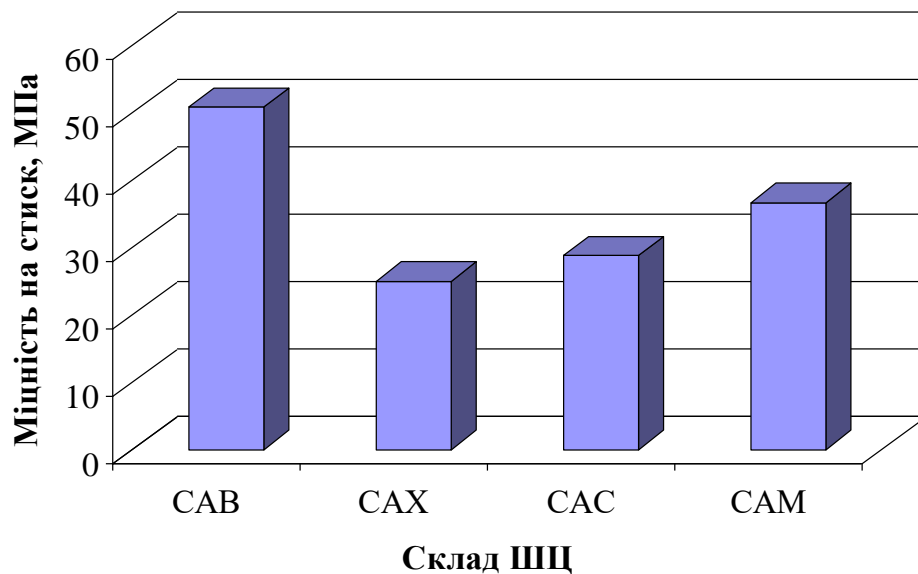


Рисунок 3.2 – Міцність на стиск у віці 28 діб шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована - портландцемент» в залежності від виду затворювача

Шлаколушний цемент системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – кліноптилоліт»

Додавання до шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована» добавки кліноптилоліту при затворюванні водою (СКВ) призводить до збільшення показника ТНГ з 22,5 до 27,5 % (на 22,2 %). Строки тужавлення при цьому залишаються незмінними відносно немодифікованого складу СВ: початок – 20 хв, кінець – 30 хв. рН водної витяжки в'язучої системи також залишається на рівні складу СВ – 11,8 - 11,9 впродовж 5 год після затворювання. Також модифікація добавкою

кліноптилоліту призводить до зменшення міцності на стиск на 28 добу з 77,5 до 62,5 МПа (рис.3.3).

Затворювання шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – кліноптилоліт» насиченим розчином NaCl (склад СКХ) замість води (склад СКВ) призводить до значного зменшення показника ТНГ з 27,5 до 21,3 % (на 22,5 %). Початок і кінець тужавлення при цьому залишаються без змін: початок – 20 хв, кінець – 30 хв. Значення показника рН водної витяжки в'язучої системи залишається без змін – 11,8 - 11,9 впродовж 5 год після затворювання. Міцність на стиск на 28 добу тверднення складу СКХ зменшується відносно складу СКВ, затвореного водою, з 62,5 до 50,3 МПа (на 19,5 %) (рис.3.3).

Затворювання шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – кліноптилоліт» насиченим розчином MgSO₄ (склад СКС) призводить до зменшення показника ТНГ відносно складу СКВ з 27,5 до 23,0 % (на 16,4 %). Початок і кінець тужавлення при цьому збільшуються на 10 хв відповідно. рН водної витяжки в'язучої системи зменшується з 11,8 - 11,9 до 11,0 - 11,2 впродовж 5 год після затворювання. Міцність на стиск на 28 добу тверднення складу СКХ зменшується відносно складу СКВ, затвореного водою, з 62,5 до 55,8 МПа (на 10,7 %) (рис.3.3).

Шлаколушний цемент на основі соди кальцинованої, модифікований добавкою кліноптилоліту, при затворюванні морською водою (склад СКМ) характеризується показником ТНГ 30,4 %, що на 10,5 % більше, ніж при затворюванні водою (склад СКВ). Строки тужавлення складу СКМ залишаються на рівні складу СКС, затвореного насиченим розчином MgSO₄, і становлять: початок – 30 хв, кінець – 40 хв. рН водної витяжки в'язучої системи впродовж 5 год після затворювання на рівні складу СКВ, затвореного водою, – 11,8 - 11,9. Міцність складу СКМ на 28 добу тверднення залишається на рівні складу СКВ – 62,5 МПа.

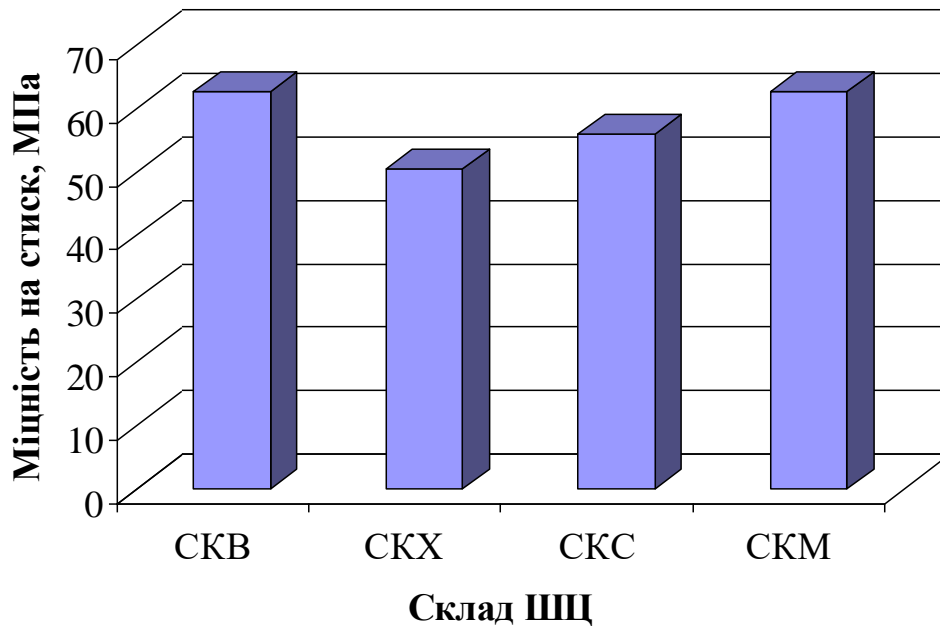


Рисунок 3.3 – Міцність на стиск у віці 28 діб шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована - кліноптилоліт» в залежності від виду затворювача

Шлаколушний цемент системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ »

Додавання негашеного вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована», при використанні як затворювача води (склад СІВ), призводить до збільшення показника ТНГ з 22,5 до 28,3 % (на 25,8 %). При цьому сповільнюються строки тужавлення відносно складу СКВ, однак скорочується інтервал часу між початком і кінцем тужавлення: початок – 70 хв, кінець – 75 хв. рН водної витяжки впродовж 5 год після затворювання становить 11,8 - 12,0. Міцність на стиск складу СІВ на 28 добу тверднення становить 21,3 МПа, що значно менше відносно немодифікованого складу СВ (на 72,2 %) (рис.3.4).

Затворювання шлаколужного цементу насиченим розчином NaCl (склад СІХ) замість води (склад СІВ) забезпечує зменшення показника ТНГ з 28,3 до 22,9 %. Показники тужавлення при цьому збільшуються: початок – з 70 до

90 хв, кінець – з 75 до 115 хв. рН водної витяжки системи становить 11,9 - 12,0. Міцність на стиск складу СИХ на 28 добу тверднення залишається без змін відносно складу СИВ – 20 МПа (рис.3.4).

Використання як затворювача шлаколужного цементу насиченого розчину $MgSO_4$ (склад СИС) забезпечує значення показника ТНГ 27,6 %. Строки тужавлення складу СИС подовжуються відносно складу СИВ: початок – з 70 до 100, кінець – з 75 до 130 хв. рН водної витяжки впродовж 5 год після затворювання зменшується відносно складу СИВ з 11,8 - 12,0 до 10,5 - 11,5. Міцність на стиск складу СИС на 28 добу тверднення залишається на рівні складу СИХ – 20 МПа (рис.3.4).

Склад СИМ, отриманий затворюванням морською водою, характеризується показником ТНГ 32,5, що на 14,8 % більше відносно складу СИВ (затворювач – вода). Початок тужавлення порівняно зі складом СИВ при цьому залишається без змін – 70 хв. Кінець тужавлення збільшується з 75 до 100 хв. Значення рН після 5 год після затворювання становить 11,8 - 12,0. Міцність складу СИМ становить 15 МПа, що менше відносно складу СИВ на 29,6 % (рис.3.4).

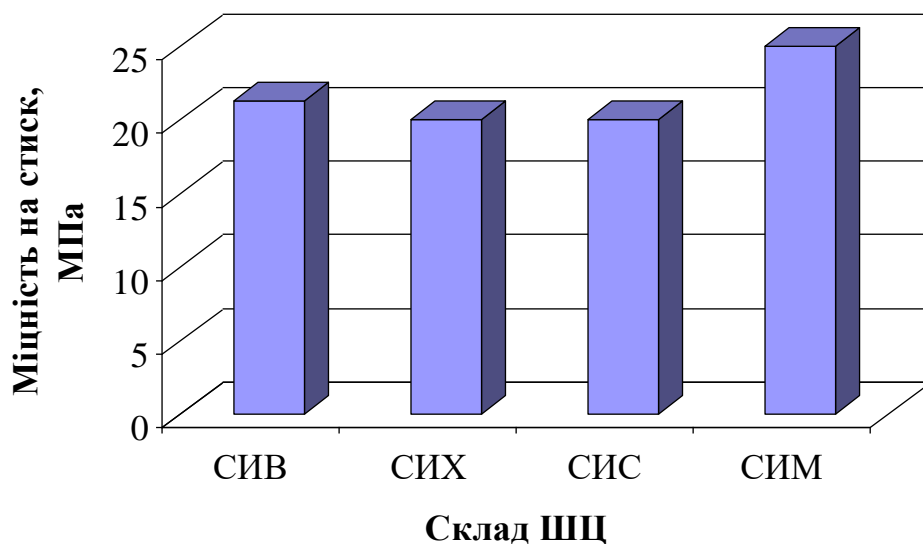


Рисунок 3.4 – Міцність на стиск у віці 28 діб шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – $Ca(OH)_2$ » в залежності від виду затворювача

Шлаколушний цемент системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – глиноземистий цемент»

Додавання глиноземистого цементу до системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована» (склад СВ) при затворенні водою (склад СГВ) призводить до збільшення показника ТНГ з 22,5 до 24,2 % (на 7,6 %). При цьому початок тужавлення збільшується з 20 до 30 хв, кінець – з 30 до 80 хв. Значення рН водної витяжки в'язучої системи впродовж 5 год після затворювання становлять 11,7 - 11,8, що корелює зі складом СВ. Міцність на стиск складу СГВ після 28 діб тверднення становить 72 МПа, що незначно менше порівняно з складом без глиноземистого цементу (склад СВ) – на 7,1 % (рис.3.5).

Використання як затворювача насиченого розчину NaCl замість води (склад СГХ) забезпечує зменшення показника ТНГ шлаколужного цементу з 24,2 до 18,6 % (на 23,1 %). Строки тужавлення при цьому скорочуються: з 30 до 20 хв, з 80 до 60 хв. Значення рН водної витяжки в'язучої системи впродовж 5 год після затворювання становить 11,3 - 11,6, що на рівні з складом СГВ. Міцність на стиск складу СГХ після 28 діб тверднення залишається на рівні складу СГВ – 70 МПа (рис.3.5).

Затворювання шлаколужного цементу насиченим розчином $MgSO_4$ (склад СГС) забезпечує показник ТНГ 20,2 %, що на 16,5 % менше порівняно зі складом СГВ. Початок тужавлення порівняно з складом СГВ збільшується з 30 до 260 хв, кінець – з 80 до 420 хв. Показник рН водної витяжки в'язучої системи змінюється в діапазоні від 10,2 до 10,5 впродовж 5 год з моменту затворення, що менше порівняно з складом СГВ. Міцність на стиск складу СГС після 28 діб тверднення становить 47,5 МПа, що значно менше (на 34 %) порівняно з складом СГВ (рис.3.5).

Затворювання шлаколужного цементу морською водою (СГМ) призводить до незначного зменшення показника ТНГ з 24,2 до 23,8 % (на 1,7 %) порівняно з складом СГВ. Заміна води на морську воду призводить до

скорочення строків тужавлення шлаколужного цементу: початок з 30 до 10 хв, кінець – з 80 до 30 хв. Показник рН водної витяжки в'язучої системи змінюється в діапазоні від 11,6 до 11,7, що відповідає складу СГВ. Міцність на стиск складу СГМ становить 71,25 МПа, що на рівні складу СГВ (72 МПа) (рис.3.5).

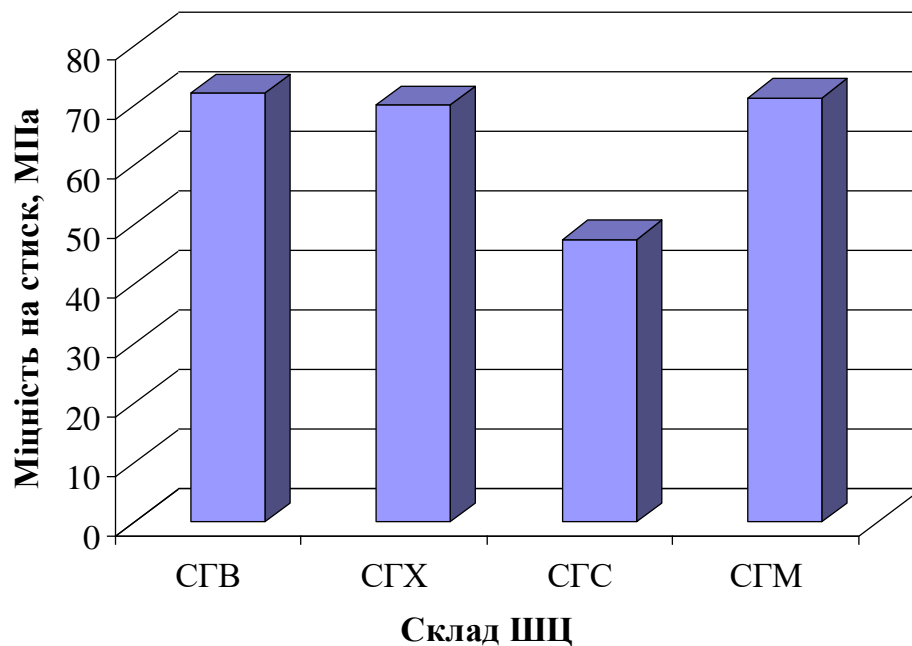


Рисунок 3.5 – Міцність на стиск у віці 28 діб шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – глиноземистий цемент» в залежності від виду затворювача

Згідно отриманим результатам, встановлено залежність властивостей шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована» від виду мінеральної добавки та затворювача. Введення до системи добавок портландцементу і кліноптилоліту призводить до підвищення показника ТНГ, але не впливає на строки тужавлення цементу. Модифікація добавкою $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сприяє підвищенню ТНГ та подовженню строків тужавлення незалежно від виду затворювача. Використання добавок портландцементу, кліноптилоліту та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ призводять до погіршення

показників міцності шлаколужного цементу, найбільш негативним впливом на характеризується добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Добавка глиноземистого цементу несуттєво впливає на показник ТНГ шлаколужного цементу, однак призводить до розтягування строків тужавлення, особливо кінця. При цьому спостерігається позитивний вплив добавки глиноземистого цементу на формування міцності шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована».

Щодо впливу виду затворювача на властивості шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої визначено, що затворення шлаколужного цементу морською водою призводить до сповільнення процесу тужавлення. При цьому спостерігається незначне погіршення міцнісних властивостей на 28 добу тверднення. Оскільки морська вода представляє собою суміш солей, серед яких превалюють хлориди і сульфати, оцінити роль кожної складової на властивості шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої можливо при затворюванні насиченими розчинами NaCl і MgSO_4 . Показано, що більшим впливом на сповільнення тужавлення характеризується сульфатна складова. Однак при затворюванні шлаколужного цементу насиченим розчином NaCl спостерігається більше погіршення міцності штучного каменю.

3.1.2 Система «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію»

Склади шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію, немодифікований (контрольний) і модифіковані мінеральними добавками, а також значення показників ТНГ, строків тужавлення, зміна рН водної витяжки в'язучої системи, міцності на стиск наведено в таблицях 3.3, 3.4 і на рисунках 3.6 - 3.10.

Шлаколушний цемент системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію»

Згідно результатам дослідження, контрольний склад шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію, затворений водою (склад МВ), характеризується показником ТНГ 22,5 %. Строки тужавлення цементу становлять: початок – 30 хв, кінець – 40 хв. Показник рН водної витяжки в'язучої системи змінюється з 11,7 до 12,0 впродовж 5 год після затворювання. Міцність на стиск складу МВ становить 69,2 МПа (рис.3.6).

Використання як затворювача насиченого розчину NaCl замість води призводить до значного зменшення показника ТНГ шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію» з 22,5 до 16,2 % (на 28 %) (склад МХ). Строки тужавлення і значення показника рН водної витяжки в'язучої системи при цьому залишаються без змін. Міцність на стиск складу МХ зменшується відносно складу МВ з 69,2 до 50 МПа (на 27,7 %) (рис.3.6).

Затворювання шлаколужного цементу насиченим розчином $MgSO_4$ (склад МС) також призводить до суттєвого зменшення показника ТНГ з 22,5 до 17,5 % (на 22,2 %) відносно складу МВ. Строки тужавлення при цьому дещо збільшуються: початок з 30 до 40 хв, кінець – з 40 до 50 хв. Міцність на стиск складу МС зменшується відносно складу МВ з 69,2 до 61,7 МПа (на 10,8 %) (рис.3.6).

Використання як затворювача шлаколужного цементу морської води

(склад ММ) у порівнянні з складом МВ майже не впливає на показник ТНГ, який становить 22,1. Строки тужавлення залишаються на рівні складу МС: початок – 40 хв, кінець – 50 хв. Міцність на стиск становить 58,6 МПа, що на 15,3 % менше за склад МВ (рис.3.6).

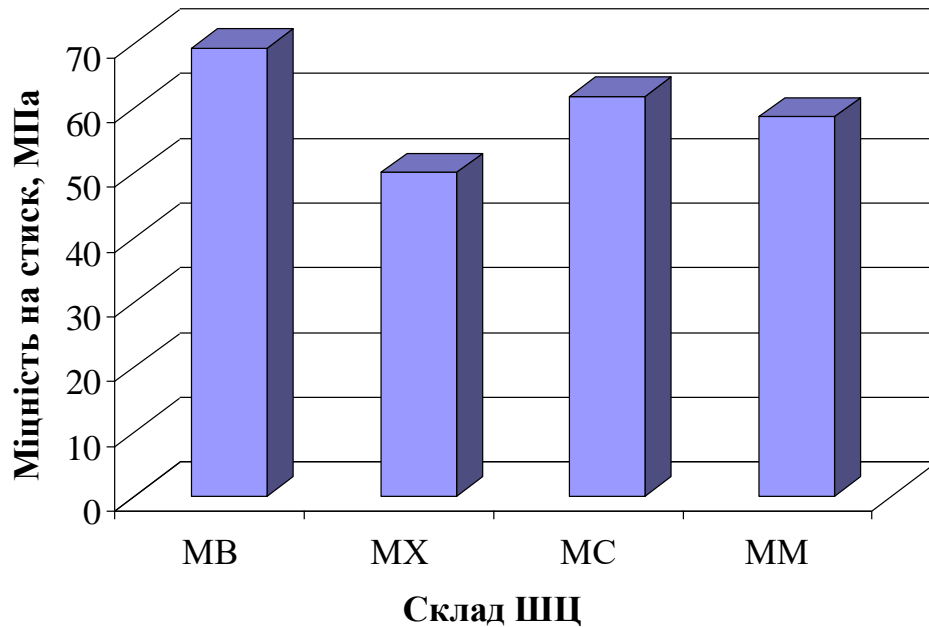


Рисунок 3.6 – Міцність на стиск у віці 28 діб шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію» в залежності від виду затворювача

Таблиця 3.3 – Значення ТНГ і строків тужавлення складів шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію»

Маркування	Вміст компонентів, %						Затворювання	ТНГ, %	Строки тужавлення, хв	
	ГДШ	МС	ПЦ	Кліноптил.	Са(ОН) ₂	ГЦ			початок	кінець
МВ	88,5	11,5	–	–	–	–	водою	22,5	30	40
МХ							насиченим розчином NaCl	16,2	30	40
МС							насиченим розчином MgSO ₄	17,5	40	50
ММ							морською водою	22,1	40	50
МАВ	78,5	11,5	10,0	–	–	–	водою	22,1	30	40
МАХ							насиченим розчином NaCl	16,2	30	40
МАС							насиченим розчином MgSO ₄	17,5	40	50
МAM							морською водою	21,7	40	50
МКВ	78,5	11,5	–	10,0	–	–	водою	21,4	30	50
МКХ							насиченим розчином NaCl	16,1	40	60
МКС							насиченим розчином MgSO ₄	18,1	85	190
МКМ							морською водою	23,9	30	60

МИВ	78,5	11,5	–	–	10,0	–	водою	29,2	30	105
МИХ							насиченим розчином NaCl	20,1	80	240
МИС							насиченим розчином MgSO ₄	26,3	40	80
МИМ							морською водою	27,5	40	70
МГВ	78,5	11,5	–	–		10,0	водою	20,8	60	120
МГХ							насиченим розчином NaCl	15,9	50	130
МГС							насиченим розчином MgSO ₄	16,9	80	270
МГМ							морською водою	20,8	40	100

Шлаколушний цемент системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – портландцемент»

Система «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію», модифікована добавкою портландцементу, при використанні як затворювача води (склад МАВ) характеризується показником ТНГ 22,1 %, що майже на рівні складу без портландцементу (МВ). Строки тужавлення і рН водної витяжки в'язучої системи залишаються незмінними відносно складу МВ. Міцність на стиск складу МАВ несуттєво зменшується з 69,2 до 61,7 МПа у порівнянні з слідом МВ (рис.3.7).

Заміна як затворювача води насиченим розчином NaCl (склад МАХ) призводить до зменшення показника ТНГ з 22,1 до 16,2 % (на 26,7 %). Строки тужавлення та значення рН водної витяжки в'язучої системи при цьому не змінюються. Міцність на стиск складу МАХ становить 51,7 МПа, що на 17,3 % менше за МАВ (рис.3.7).

Затворювання системи насиченим розчином MgSO₄ (склад МАС) забезпечує показник ТНГ 17,5 %, що на 20,8 % менше складу МАВ. Строки тужавлення складу МАС порівняно з складом МАВ збільшуються на 10 хв: початок 40 хв, кінець – 50 хв. рН водної витяжки в'язучої системи впродовж 5 год становить 11,9 - 12,0. Міцність на стиск на 28 добу тверднення складу МАС зменшується з 62,5 до 41,7 МПа (на 33,3 %) (рис.3.7).

При затворюванні шлаколужного цементу морською водою (склад МАМ) показник ТНГ залишається на рівні складу МАВ – 21,7 %. Строки тужавлення складу МАМ подібно до складу МАС на 10 хв перевищують відповідні показники складу МАВ: початок – 40 хв, кінець – 50 хв. Значення рН водної витяжки в'язучої системи впродовж 5 год після захворювання становлять 11,9 - 12,0. Міцність на стиск складу МАМ на 28 добу тверднення становить 56,7 МПа, що незначно менше порівняно зі складом МАВ (на 9,2 %) (рис.3.7).

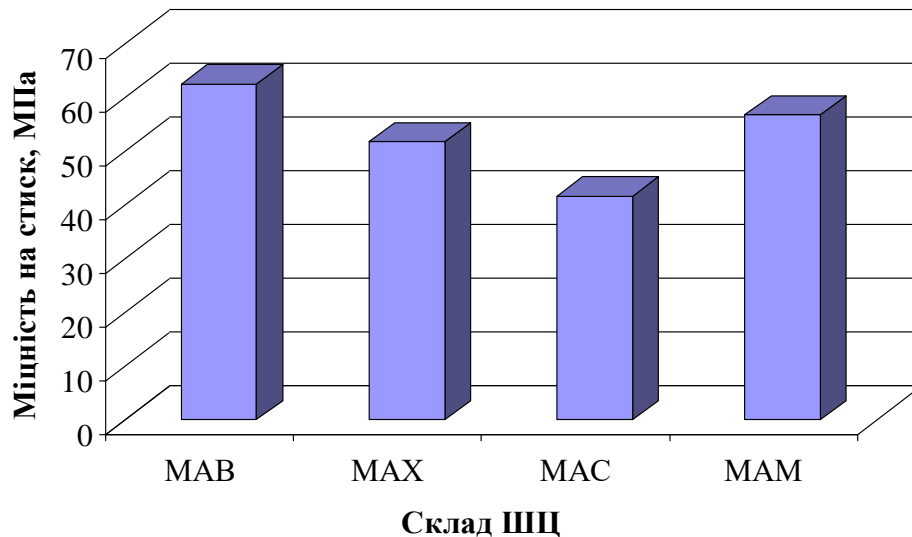


Рисунок 3.7 – Міцність на стиск у віці 28 діб шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію - портландцемент» в залежності від виду затворювача

Шлаколушний цемент системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – кліноптилоліт»

Значення ТНГ шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – кліноптилоліт» при затворюванні водою (МКВ) становить 21,4, що на 4,9 % менше порівняно зі складом МВ. Строки тужавлення складу МКВ: початок – 30 хв, кінець – 50 хв. рН водної витяжки в'язучої системи впродовж 5 год після затворювання змінюється в діапазоні від 11,8 до 12,0. Міцність на стиск на 28 добу тверднення становить 82,5 МПа, що на 19,2 % більше порівняно зі складом МВ (рис.3.8).

Затворювання шлаколужного цементу насиченим розчином NaCl (МКХ) замість води призводить до суттєвого зменшення показника ТНГ з 21,4 до 16,1 % (на 24,8 %). При цьому незначно збільшуються строки тужавлення: початок з 30 до 40 хв, кінець – з 50 до 60 хв. Значення показника рН водної витяжки в'язучої системи залишається без змін порівняно з МКВ. Міцність на

стик після 28 діб тверднення складу МКХ порівняно з складом МКВ зменшується з 82,5 до 70,0 МПа (на 15,2 %) (рис.3.8).

Система, затворена насиченим розчином $MgSO_4$ (склад МКС), характеризується зменшенням показника ТНГ з 21,4 до 18,1 % відносно складу МКВ (на 15,4 %). Строки тужавлення складу МКС значно подовжуються порівняно зі складом МКВ: початок – з 30 до 85 хв, кінець – з 50 до 190 хв. Значення рН водної витяжки в'яжучої системи впродовж 5 год після затворювання залишається без змін відносно складу МКВ – 11,7 - 12,0. Міцність на стиск складу МКС на 28 добу тверднення залишається на рівні складу МКВ – 80,0 МПа (рис.3.8).

Затворювання системи морською водою (склад МКМ) призводить до збільшення показника ТНГ з 21,4 до 23,9 % (на 11,7 %) порівняно зі складом МКВ. Строки тужавлення складу МКМ майже не змінюються відносно складу МКВ: початок залишається без змін – 30 хв, кінець – збільшується з 50 до 60 хв. Міцність на стиск складу складу МКМ становить 83,4 МПа, що на рівні складу МКВ (рис.3.8).

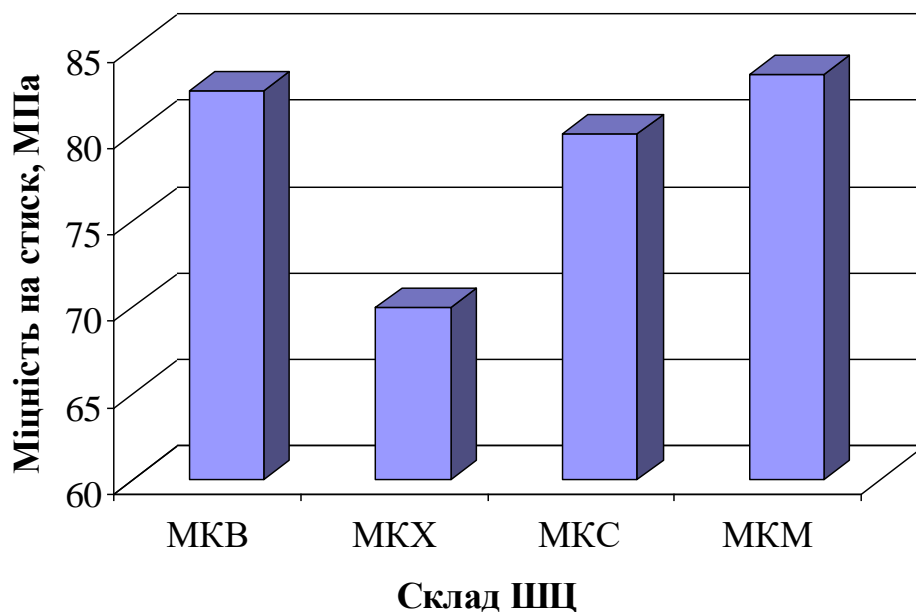


Рисунок 3.8 – Міцність на стиск у віці 28 діб шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію - кліноптилоліт» в залежності від виду затворювача

Шлаколушний цемент системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – Ca(OH)₂»

При затворюванні водою шлаколужного цементу складу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – Ca(OH)₂» (склад МІВ) показник ТНГ становить 29,2 %, що суттєво більше відносно складу МВ (на 29,8 %). Початок тужавлення складу МІВ залишається без змін відносно складу МВ – 30 хв, однак кінець тужавлення значно розтягується – з 40 до 105 хв. Значення рН водної витяжки в'язучої системи впродовж 5 год після затворювання – 11,7 - 12,0. Міцність на стиск складу МІВ становить 40,0 МПа, що значно менше у порівнянні зі складом МВ (на 42,2 %) (рис.3.9).

Затворювання системи насиченим розчином NaCl (склад МІХ) замість води призводить до значного зменшення показника ТНГ з 29,2 до 20,1 % (на 31,2 %). При цьому зафіксовано суттєве подовження строків тужавлення: початок – з 30 до 80 хв, кінець – з 105 до 240 хв. Значення показника рН впродовж 5 год після затворювання залишається без змін – 11,7 - 12,0. Міцність складу МІХ на 28 добу тверднення майже не змінюється відносно складу МІВ – 36 МПа (рис.3.9).

Система «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – Ca(OH)₂», затворена насиченим розчином MgSO₄ (склад МІС), характеризується показником ТНГ 26,3 %, що на 9,9 % менше відносно МІВ. Початок тужавлення відносно складу МІВ незначно збільшується з 30 до 40 хв, кінець – зменшується з 105 до 80 хв. Показник рН впродовж 5 год після затворювання змінюється в діапазоні від 11,7 до 12,0. Міцність на стиск складу МІС відносно складу МІВ зменшується з 40 до 25 МПа (на 37,5 %) (рис.3.9).

При затворюванні системи морською водою (склад МІМ) значення показника ТНГ становить 27,5 %, що на 5,8 % менше відносно МІВ. Склад МІС характеризується несуттєвим збільшенням початку тужавлення відносно МІВ з 30 до 40 хв, кінець – зменшенням з 105 до 70 хв. Міцність на стиск на 28 добу тверднення залишається на рівні складу МІВ – 39,8 МПа (рис.3.9).

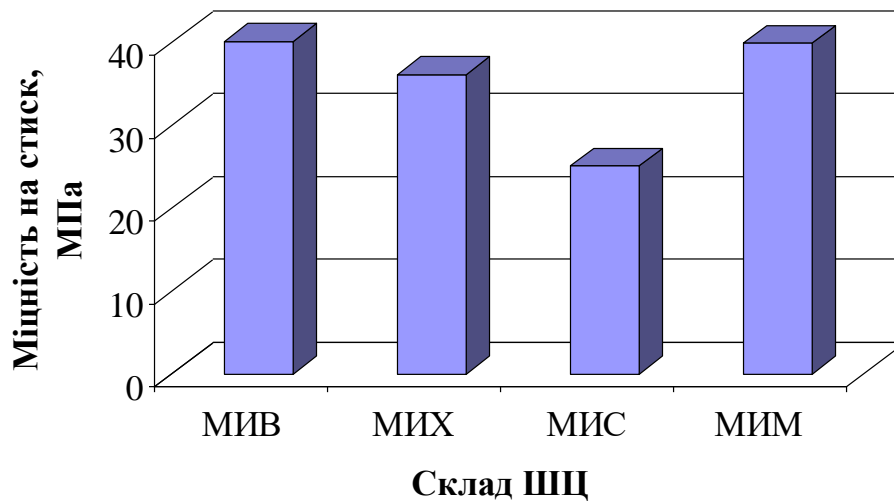


Рисунок 3.9 – Міцність на стиск у віці 28 діб шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ » в залежності від виду затворювача

Шлаколушний цемент системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – глиноземистий цемент»

Показник ТНГ шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – глиноземистий цемент», затвореного водою (склад МГВ), становить 20,8 %, що на 7,6 менше порівняно зі складом МВ. Строки тужавлення складу МГВ відносно складу МВ подовжуються: початок – з 30 до 60 хв, кінець – з 40 до 120 хв. Міцність на стиск складу МГВ на 28 добу тверднення становить 82,5 МПа, що на 19,2 % більше порівняно з МВ (рис.3.10).

Затворення шлаколужного цементу насиченим розчином NaCl (склад МГХ) замість води призводить до зменшення показника ТНГ з 20,8 до 15,9 % (на 23,6 %). Показники тужавлення складу МГХ залишаються майже без змін порівняно зі складом МГВ: початок – 50 хв, кінець – 130 хв. Міцність на стиск складу МГХ на 28 добу тверднення відносно складу зменшується до 72,5 МПа (на 12,1 %) (рис.3.10).

При затворюванні системи насиченим розчином MgSO_4 (склад МГС) показник ТНГ зменшується відносно складу МГВ до 16,9 (на 18,8 %). Строки

тужавлення складу МГС збільшуються порівняно зі складом МГВ: початок – з 60 до 80 хв, кінець – з 120 до 270 хв. Міцність на стиск на 28 добу тверднення становить 62,0 МПа, що на 24,8 % менше у порівнянні зі складом МГВ (рис.3.10).

Затворювання системи морською водою (склад МГМ) забезпечує показник ТНГ на рівні складу МГВ – 20,8 %. Строки тужавлення порівняно зі складом МГВ несуттєво зменшуються: початок – з 60 до 40 хв, кінець – з 40 до 100 хв. Міцність на стиск складу МГМ перевищує на 21,2 % вища порівняно зі складом МГВ (рис.3.10).

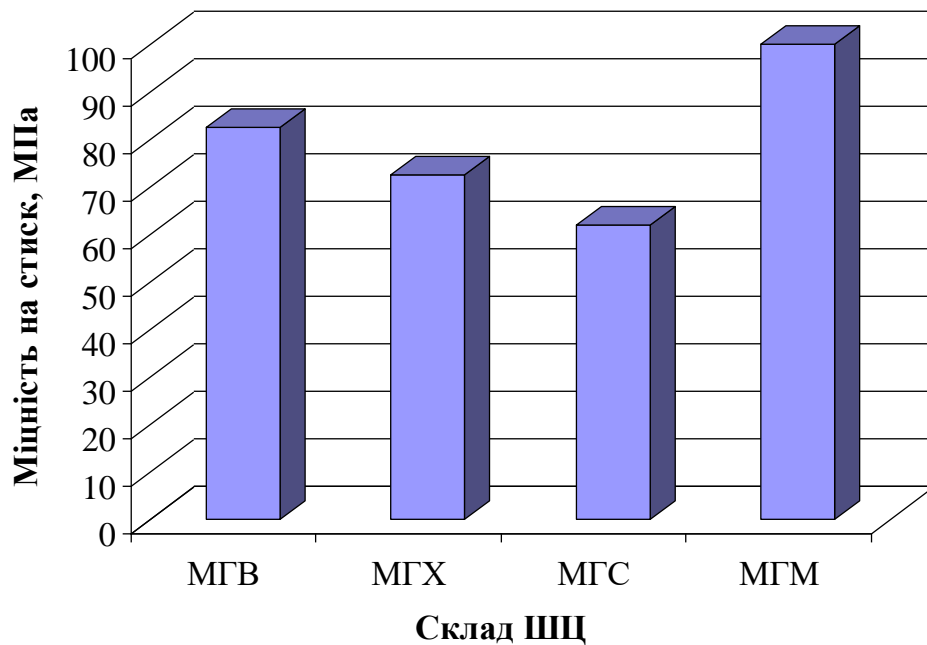


Рисунок 3.10 – Міцність на стиск у віці 28 діб шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – глиноземистий цемент» в залежності від виду затворювача

Згідно результатам досліджень, затворення шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – мінеральна добавка» насиченими розчинами NaCl і MgSO₄ призводить до погіршення міцнісних властивостей штучного каменю на 28 добу тверднення, що

підтверджує руйнуючий вплив солей, обумовлений процесами корозії цементів.

Введення до складу шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію добавок портландцементу і кліноптилоліту майже не впливає на розглянуті властивості шлаколужного цементу: показники ТНГ, строків тужавлення та міцності на стиск залишаються без змін.

Модифікування системи добавкою $\text{Ca}(\text{OH})_2$ призводить до збільшення показника ТНГ та подовження строків тужавлення цементу. При цьому спостерігається суттєве погіршення міцнісних властивостей шлаколужного цементу.

Використання добавки глиноземистого цементу в складі шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію обумовлює зменшення показника ТНГ і розтягування строків тужавлення цементу, особливо кінця тужавлення. Зафіксовано позитивний вплив глиноземистого цементу на формування міцності штучного каменю.

Показано, що затворювання шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію морською водою призводить до незначного сповільнення процесу тужавлення. При цьому, роль сульфатної складової морської води у порівнянні з хлоридною на процес тужавлення шлаколужного цементу, які оцінюються за впливом насичених розчинів MgSO_4 і NaCl на строки тужавлення, більш значна, як і для шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої. Щодо впливу на міцність, сульфатна складова морської води обумовлює більше погіршення міцнісних властивостей шлаколужного цементу порівняно з хлоридною при використанні мінеральних добавок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і глиноземистого цементу. При використанні добавки кліноптилоліту роль хлоридної складової морської води у зменшенні міцності шлаколужного цементу більша в порівнянні з сульфатною.

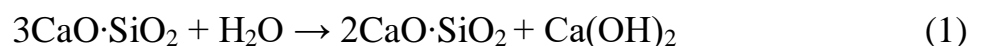
Значення показника рН водної витяжки шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – мінеральна добавка» при затворюванні водою, насиченими розчинами NaCl і MgSO_4 та морською

водою змінюються в діапазоні від 11,7 до 12,0 впродовж 5 год після затворювання. Отримані результати свідчать про відсутність негативного впливу агресивних середовищ на рН гідратаційного середовища на початкових етапах гідратації шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію, що обумовлює більшу активність цементу, формування більш щільної структури штучного каменю, а також підвищений захист сталеві арматури в бетоні на основі таких цементів при впливі агресивних середовищ у порівнянні з шлаколужними цементами на основі соди кальцинованої.

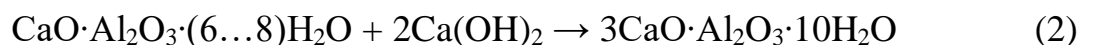
3.2 Вивчення процесів зв'язування шлаколужним цементом агресивних іонів методом оклюдування (хемосорбції)

Згідно результатам дослідження, визначено коло мінеральних добавок, поєднання яких в складі комплексної добавки забезпечить максимальне зв'язування агресивних до сталеві арматури іонів Cl^- , SO_4^{2-} .

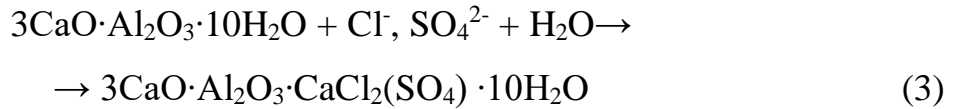
Поєднання в складі комплексу добавок глиноземистого цементу і портландцементу сприяє формуванню в продуктах гідратації шлаколужного цементу високоосновної форми гідроалюмінату кальцію $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Формування зазначеного новоутворення в складі продуктів гідратації здійснюється за наступною схемою [82]. Так, процес гідратації суміші портландцементу і глиноземистого цементу супроводжується формуванням високолужного кальцієвого середовища за рахунок утворення портландиту як продукту гідратації силікатів кальцію портландцементу ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$):



В цих умовах низькоосновні гідроалюмінати кальцію, утворені при гідратації глиноземистого цементу, приймають високоосновну форму:



Утворення високоосновної форми гідроалюмінату кальцію сприятиме зв'язуванню агресивних до сталевих арматур іонів Cl^- , SO_4^{2-} в водонерозчинні АФм-фази:



Для розрахунку співвідношення між глиноземистим цементом і портландцементом у складі комплексної добавки запропоновано наступну методику розрахунку. Прийнято вміст ПЦ – 1 кг.

1. Визначення кількості $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який буде отримано при гідратації силікатної складової ПЦ клінкеру – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (аліт), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (беліт).

Для цього наведено реакції гідратації аліту і беліту:



Прийнято, що вміст аліту і беліту в ПЦ – 55 і 25 %. Таким чином, в 1 кг ПЦ вміст аліту буде становити 0,55 кг, беліту – 0,25 кг.

Для розрахунку маси $\text{Ca}(\text{OH})_2$, отриманого при гідратації аліту визначено:

- молекулярна маса $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 348 г/моль;

- молекулярна маса $(1,5 - 2,2) \text{Ca}(\text{OH})_2$ з рівняння (4) – $1,85\cdot 74=136,9$ г/моль (1,85 – середнє значення коефіцієнта при портландиті).

Таким чином, вміст портландиту, який утвориться при гідратації 0,55 кг аліту з рівняння (4):

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \frac{0,55\cdot 136,9}{348} = 0,22 \text{ кг}.$$

Для розрахунку маси $\text{Ca}(\text{OH})_2$, отриманого при гідратації беліту визначено:

- молекулярна маса $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ – 232 г/моль;

- молекулярна маса $(0,5 - 1,0) \text{Ca}(\text{OH})_2$ з рівняння (5) – $0,75\cdot 74=55,5$ г/моль (0,75 – середнє значення коефіцієнта при портландиті).

Таким чином, вміст портландиту, який утвориться при гідратації 0,25 кг беліту з рівняння (5):

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{0,25 \cdot 55,5}{232} = 0,06 \text{ кг.}$$

Отже, загальний вміст портландиту, що утворився при гідратації аліту і беліту:

$$\text{Ca(OH)}_2 = 0,22 + 0,06 = 0,28 \text{ кг.}$$

Таким чином, з 1 кг ПЦ отримується 0,28 кг Ca(OH)_2 .

2. Визначення кількості $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, необхідного для реалізації реакції (2) при взаємодії з 0,28 кг Ca(OH)_2 , кількість якої визначено на попередньому етапі розрахунку.

Для розрахунку вмісту $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ визначено:

- молекулярна маса $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – 302 г/моль.

Таким чином, вміст $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, який буде взаємодіяти з 0,28 кг Ca(OH)_2 за реакцією (2):

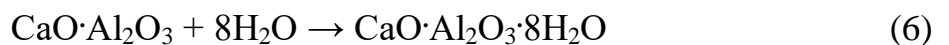
$$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \frac{0,28 \cdot 302}{148} = 0,57 \text{ кг}$$

де 148 г/моль – молекулярна маса Ca(OH)_2 .

Таким чином, для повноцінного протікання реакції (2) на 0,28 кг Ca(OH)_2 необхідно 0,57 кг $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

3. Визначення вмісту однокальцієвого алюмінату – основного мінералу ГЦ, з якого буде отримано 0,57 кг $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Наведено реакцію гідратації однокальцієвого алюмінату:



Молекулярна маса $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – 158 г/моль.

Отже, вміст $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ становить:

$$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,57 \cdot 158}{302} = 0,30 \text{ кг}$$

де 302 г/моль – молекулярна маса $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

4. Визначення вмісту ГЦ, вміст $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в якому становить 0,65.

$$\text{ГЦ} = \frac{0,30}{0,65} = 0,46 \text{ кг.}$$

Таким чином, на 1 кг ПЦ необхідно 0,46 кг ГЦ. Співвідношення між ГЦ і ПЦ в складі комплексної добавки становить $1/0,46 = 2,17$.

Окрім добавок ГЦ і ПЦ, в складі комплексної добавки раціональним є використання алюмосилікатних іонітів у вигляді цеолітової породи кліноптилоліту. Цеоліти відомі в першу чергу як катіоніти, обмінюючись іонами Na^+ на іони Ca^{2+} [83], але можуть вести себе і як аніоніти, обмінюючись іонами OH^- на іони Cl^- і SO_4^{2-} .

Таким чином, запропоновано модифікування шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – лужний компонент» комплексною добавкою складу «глиноземистий цемент – портландцемент – кліноптилоліт» з метою максимального зв'язування іонів Cl^- , SO_4^{2-} для попередження корозії сталевих арматур в бетоні.

3.3 Дослідження процесів структуроутворення шлаколужного цементу, модифікованого комплексною добавкою «глиноземистий цемент – портландцемент – кліноптилоліт»

Для підвищення ефективності управління транспортними властивостями шлаколужного бетону щодо агресивних до сталевих арматур іонів запропоновано поєднання добавок глиноземистого цементу, портландцементу і кліноптилоліту в складі комплексної добавки для забезпечення найбільш ефективного зв'язування іонів Cl^- і SO_4^{2-} . Поєднання глиноземистого цементу і портландцементу при співвідношенні 2,17:1 сприяє найбільш інтенсивному формуванню в складі продуктів гідратації шлаколужного цементу високоосновного гідроалюмінату кальцію $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, який забезпечує зв'язування іонів Cl^- , SO_4^{2-} в водонерозчинні AFm-фази. Використання

добавки кліноптилоліту сумісно з портландцементом і глиноземистим цементом сприяє підсиленню оклюдуючої функції шлаколужного цементу внаслідок обміну іонами OH^- на іони Cl^- і SO_4^{2-} .

3.3.1 Система «доменний гранульований шлак – кальцинована сода»

Особливості структуроутворення на 28 добу тверднення шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована», модифікованого комплексною добавкою складу «глиноземистий цемент – портландцемент – кліноптилоліт», при різних затворювачах досліджено за допомогою ДТА, електронної мікроскопії та зондового аналізу.

Вміст комплексної добавки становив 10 % від маси шлаколужного цементу. Вміст кліноптилоліту в складі комплексної добавки становив 5 %. Вміст глиноземистого цементу і портландцементу – 5 % при розрахованому співвідношенні ГЦ:ПЦ = 2,17.

За допомогою методу ДТА в продуктах гідратації шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка», затвореного водою, на 28 добу тверднення (рис.3.11, крива 1) виявлено формування гідросилікатів кальцію структури CSH(I) і $\text{C}_2\text{SH(A)}$. Наявність низькоосновних гідросилікатів кальцію структури CSH(I) підтверджується ендоефектами при $t=175$ та 320 °C (дегідратація) та екзоелектом при $t=865$ °C (перекристалізація в волластоніт). Присутність в фазовому складі продуктів гідратації гідросилікатів структури $\text{C}_2\text{SH(A)}$ обумовлено ендоефектами при 430 та 480 °C. Окрім гідросилікатів, в продуктах гідратації в'язучої системи зафіксовано формування кальциту CaCO_3 , що підтверджується ендоефектом при $t=890$ °C (дисоціація). Високоосновний гідроалюмінат кальцію $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, утворений в результаті взаємодії глиноземистого цементу і портландцементу, ідентифіковано за ендоефектами при $t=330$ і 520 °C (дегідратація).

Аналіз електронних мікрофотографій поверхні сколу штучного каменю та дані зондового аналізу гідратованого шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка» підтверджує формування ідентифікованих за допомогою ДТА новоутворень (рис. 3.12). Згідно даним зондового аналізу на 28 добу тверднення в продуктах гідратації шлаколужного цементу зафіксовано формування гідросилікатів кальцію в субмікрористалічному (гелеподібному) стані (вміст, %: CaO - 30.19, SiO₂ - 35.42) (рис.3.13 б), а також високоосновних гідроалюмінатів кальцію 3CaO·Al₂O₃·10H₂O (рис.3.13 в) у вигляді октаєдрів (вміст, %: CaO - 45.78, Al₂O₃ - 25.29) (рис.3.12 а).

При затворенні шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка» насиченими розчинами NaCl згідно ДТА (рис.3.11, крива 2) і MgSO₄ (рис.3.11, крива 3) в продуктах гідратації поряд з гідросилікатами, високоосновним гідроалюмінатом кальцію та кальцитом спостерігається формування AFm-фаз у вигляді солі Фріделя 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O і гідросульфоалюмінату кальцію 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·10H₂O відповідно [42].

Присутність солі Фріделя в складі продуктів гідратації шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка» при затворюванні насиченим розчином NaCl підтверджується ендоефектом при $t=175$ °C (дегідратація) та екзоефектом при $t=725$ °C (розклад). Гідросульфоалюмінат кальцію 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·10H₂O в фазовому складі продуктів гідратації системи, затвореної насиченим розчином MgSO₄, ідентифіковано за ендоефектом при $t=175$ °C (дегідратація) та екзоефектом при $t=800$ °C (розклад).

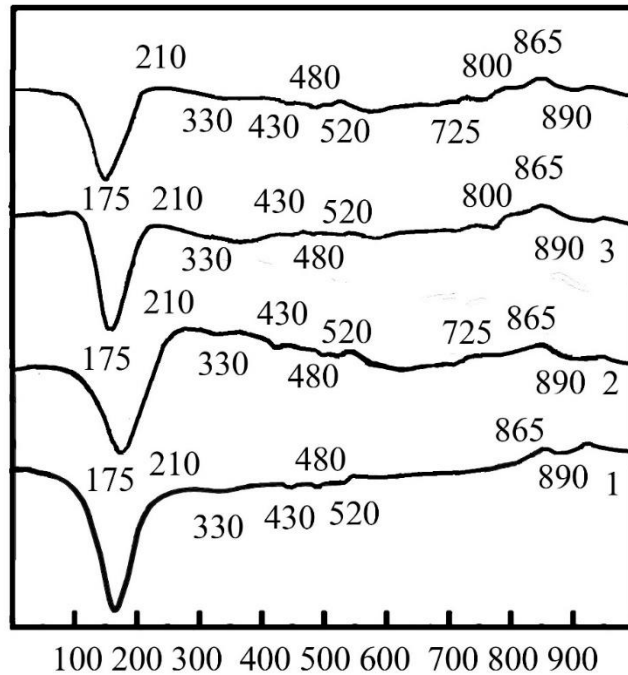
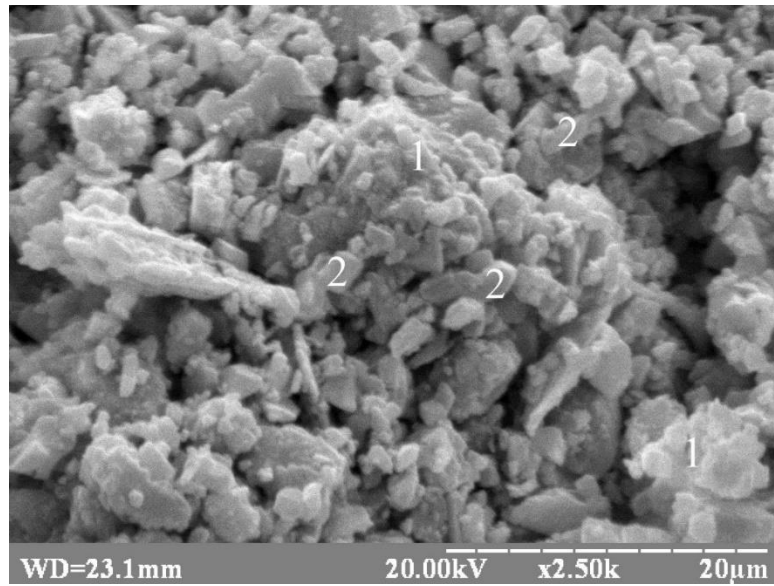


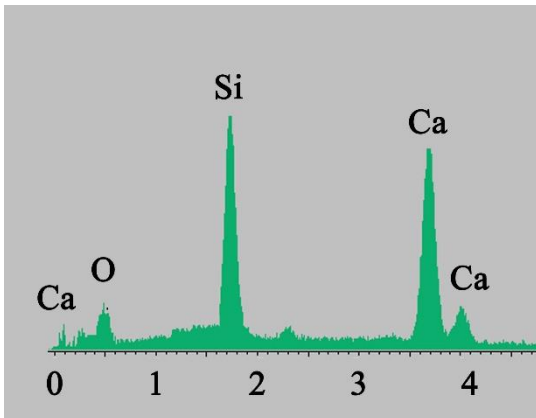
Рисунок 3.11 – Результати ДТА складів шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка» на 28 добу тверднення при затворенні: 1 – водою; 2 – насиченим розчином NaCl; 3 – насиченим розчином MgSO₄; 4 – морською водою

Електронні мікрофотографії поверхні сколу штучного каменю і дані зондового аналізу підтверджують формування ідентифікованих за допомогою ДТА новоутворень. Так, при затворенні шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка» насиченими розчинами NaCl і MgSO₄ в складі продуктів гідратації штучного каменю на 28 добу зафіксовано формування кристалів відповідно солі Фріделя (вміст, %: CaO – 35,14, Al₂O₃ – 18,34, Cl – 15,45) (рис.3.13 б) і гідросульфоалюмінату кальцію (вміст, %: CaO – 37,28, Al₂O₃ – 15,72, SO₃ – 12,49) (рис.3.14 б) у вигляді гексагональних пластинок (рис.3.13 а, 3.13 б).

a)



б)



в)

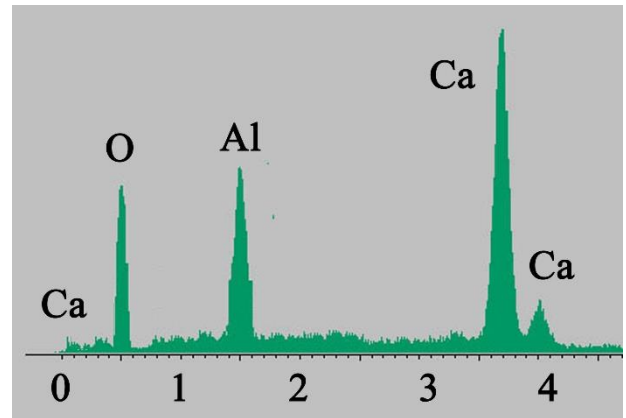
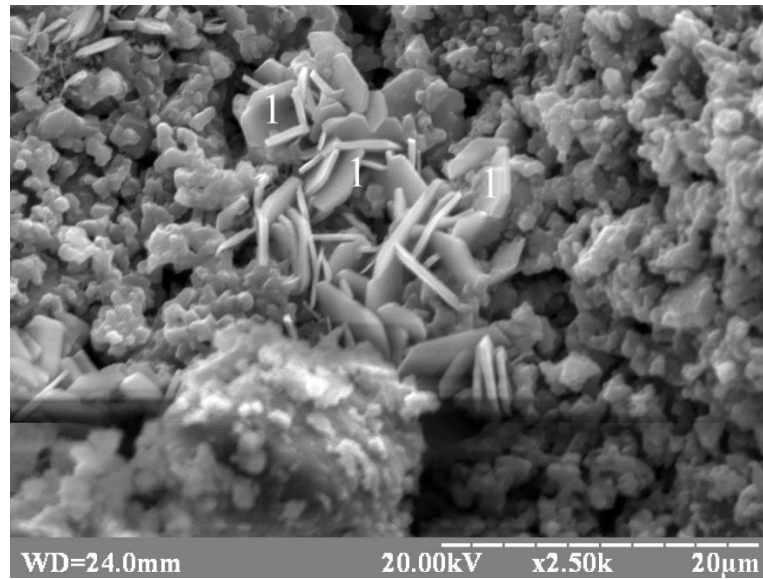


Рисунок 3.12 – Характеристики мікроструктури шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка», затвореного водою, після 28 діб тверднення: *a* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б*, *в* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1 і 2 відповідно

a)



б)

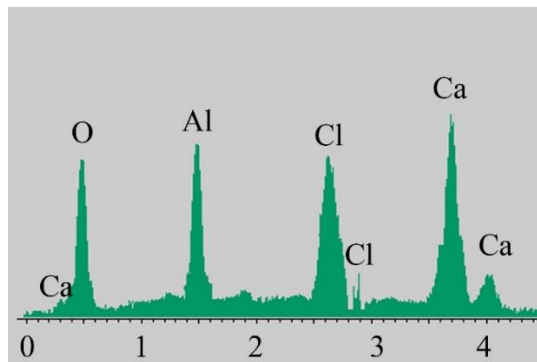
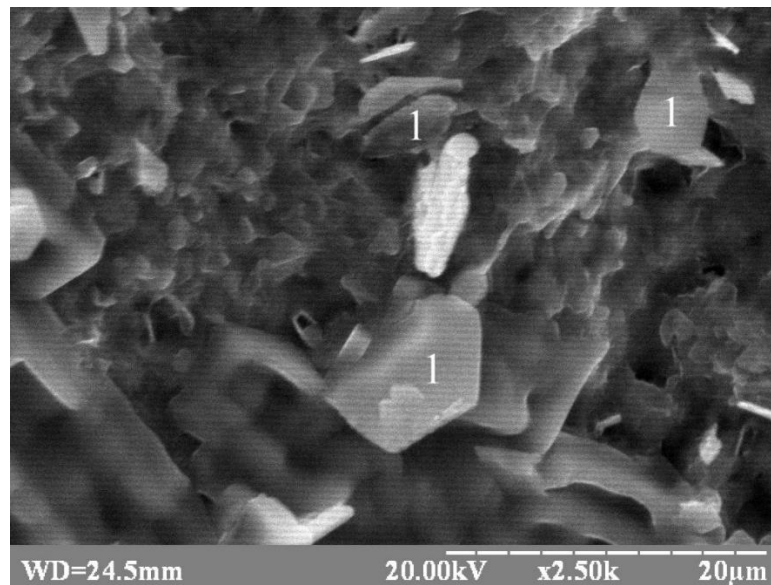


Рисунок 3.13 – Характеристики мікроструктури шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка», затвореного насиченим розчином NaCl, після 28 діб тверднення: *а* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1

a)



б)

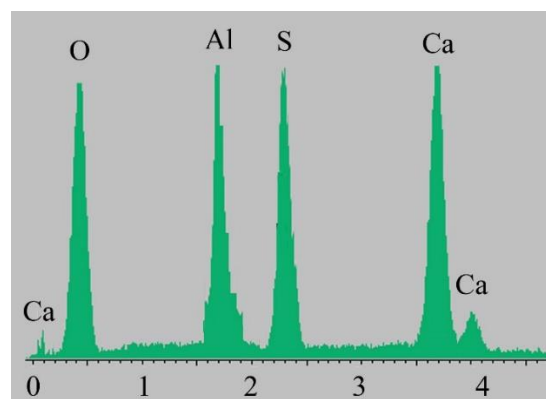
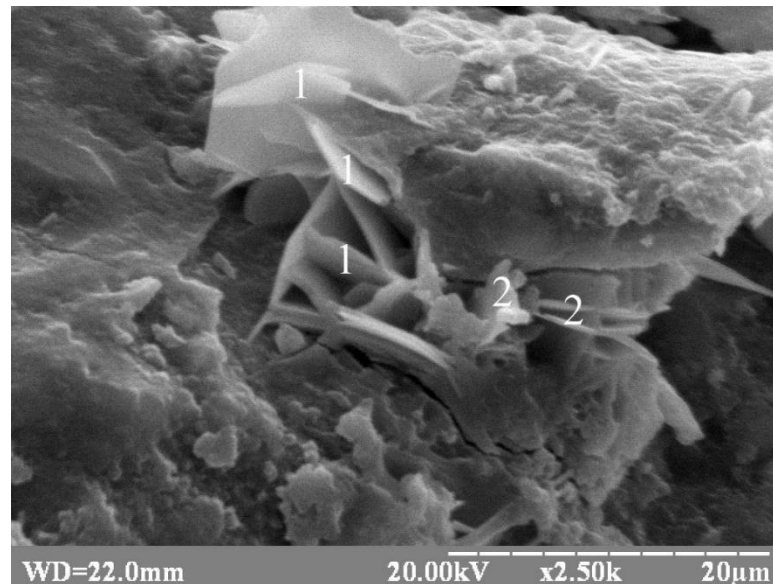


Рисунок 3.14 – Характеристики мікроструктури шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка», затвореного насиченим розчином $MgSO_4$, після 28 діб тверднення: *a* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1

При затворюванні шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка» морською водою в складі продуктів гідратації штучного каменю на 28 добу тверднення

згідно ДТА поряд з кальцитом, гідросилікатами та гідроалюмінатами кальцію, ідентифіковано хлоридо-сульфатні AFm-фази у вигляді солі Кузеля $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{CaCl}_2\cdot 0,5\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [84] за ендоефектом при $t=175\text{ }^\circ\text{C}$ (дегідратація) та екзоефектами при $t=725$ і $800\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.3.11, крива 4).

а)



б)

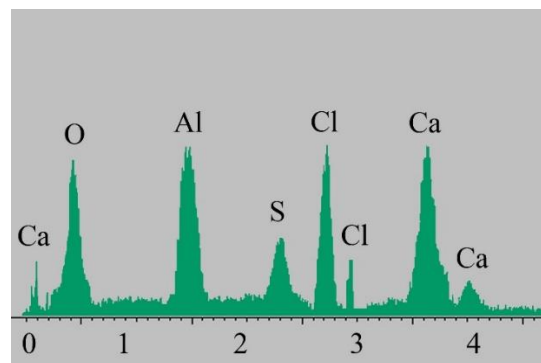


Рисунок 3.15 – Характеристики мікроструктури шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка», затвореного морською водою, після 28 діб тверднення: *а* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1

Аналіз електронних мікрофотографій поверхні сколу штучного каменю та дані зондового аналізу гідратованого шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована – комплексна добавка», затвореного морською водою підтверджує формування ідентифікованих за допомогою ДТА новоутворень. Згідно даним зондового аналізу (рис.3.15 б) на 28 добу тверднення в продуктах гідратації шлаколужного цементу зафіксовано формування солі Кузеля (вміст, %: CaO – 32,72, Al₂O₃ – 21,51, Cl – 10,27, SO₃ – 9,56) у вигляді пластинчастих гексагональних кристалів (рис.3.15 а).

3.3.2 Система «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію»

Особливості структуроутворення на 28 добу тверднення шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка», при різних затворювачах досліджено за допомогою ДТА, електронної мікроскопії та зондового аналізу.

Згідно ДТА (рис.3.16) в продуктах гідратації шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка» при затворюванні водою (рис.3.16, крива 1) на 28 добу тверднення спостерігається формування гідросилікатів кальцію структури CSH(I) (ендоефект при $t=175$ °C – дегідратація; екзоефект при $t=865$ °C – перекристалізація в волластоніт) і C₂SH(A) (ендоефекти при $t=430$ і 480 °C – дегідратація). Окрім гідросилікатів кальцію, в продуктах гідратації шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію спостерігається високоосновний гідроалюмінат 3CaO·Al₂O₃·10H₂O, ідентифікований за ендоефектами при $t=350$ і 520 °C (дегідратація).

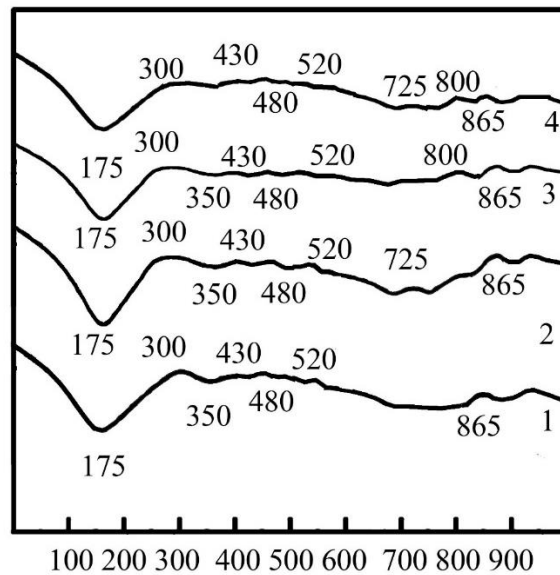


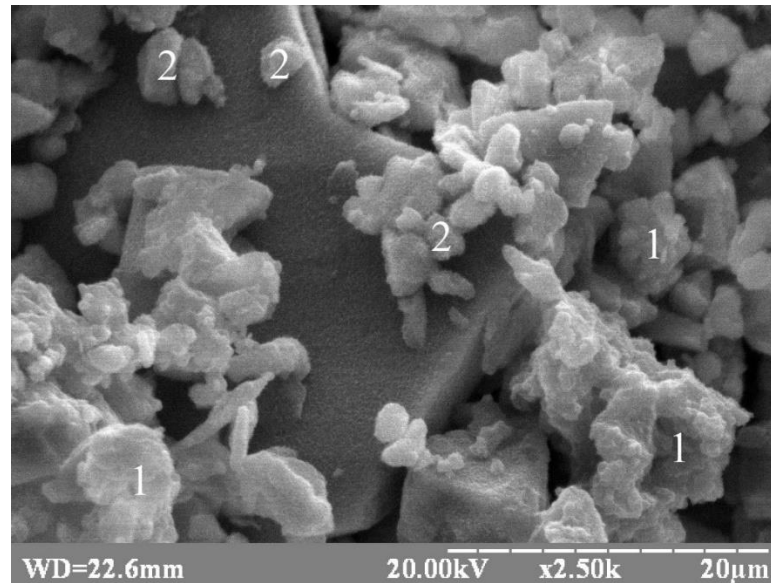
Рисунок 3.16 – Результати ДТА складів шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка» на 28 добу тверднення при затворенні: 1 – водою; 2 – насиченим розчином NaCl; 3 – насиченим розчином MgSO₄; 4 – морською водою

Електронні мікрофотографії поверхні сколу штучного каменю та результати зондового аналізу підтверджують формування ідентифікованих новоутворень. Так, згідно даним зондового аналізу в складі продуктів гідратації шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка», затвореного водою, формуються гелеподібні гідросилікати кальцію (вміст, %: CaO – 32,35 SiO₂ - 34,71) (рис.3.17 б) та високоосновні гідроалюмінати кальцію (рис.3.17 в) у вигляді октаєдрів (вміст, %: CaO - 48.23, Al₂O₃ - 22.19) (рис.3.17 а).

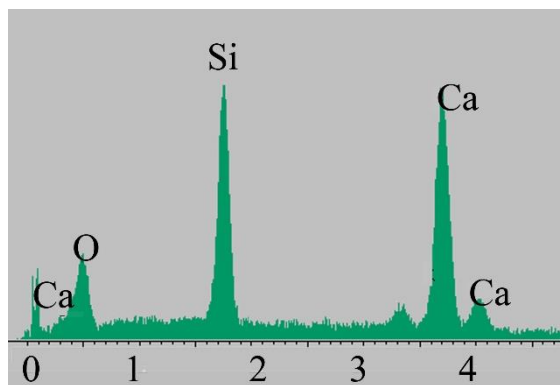
Затворювання шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка» насиченими розчинами NaCl, MgSO₄ та морською водою згідно результатам ДТА супроводжується формуванням поряд з ідентифікованими новоутвореннями (гідросилікати кальцію, гідроалюмінати кальцію) AFm-фаз у вигляді солі

Фріделя (рис.3.16, крива 2), гідросульфоалюмінату кальцію (рис.3.16, крива 3) та солі Кузеля (рис.3.16, крива 4) відповідно.

а)



б)



в)

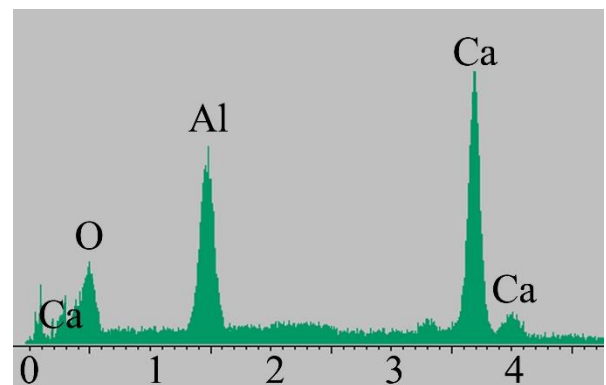
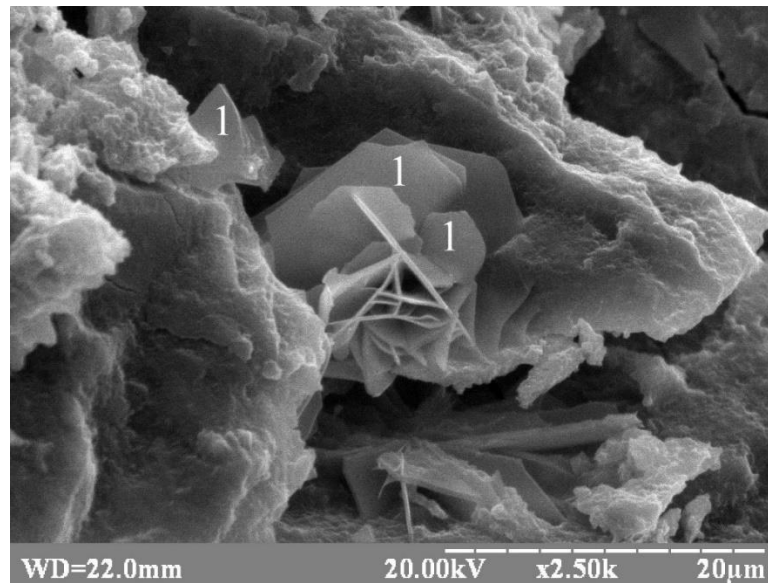


Рисунок 3.17 – Характеристики мікроструктури шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка», затвореного водою, після 28 діб тверднення: а – електронна мікрофотографія поверхні сколу; б, в – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1 і 2 відповідно

Присутність в складі продуктів гідратації шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка» при затворюванні насиченими розчинами NaCl, MgSO₄ та морською

водою АГm-фаз підтверджується ендоефектом при $t=175\text{ }^{\circ}\text{C}$ та екзоэффектами при $t=725\text{ }^{\circ}\text{C}$ (сіль Фріделя), $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (гідросульфоалюмінат кальцію) та $725\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (сіль Кузеля).

а)



б)

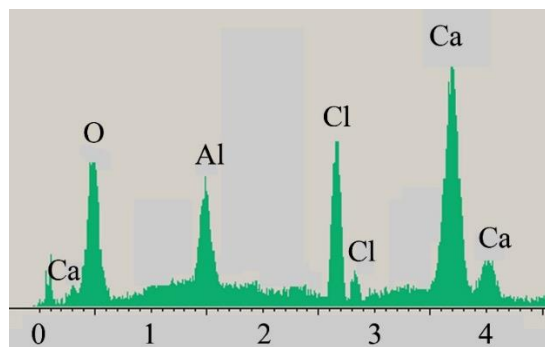
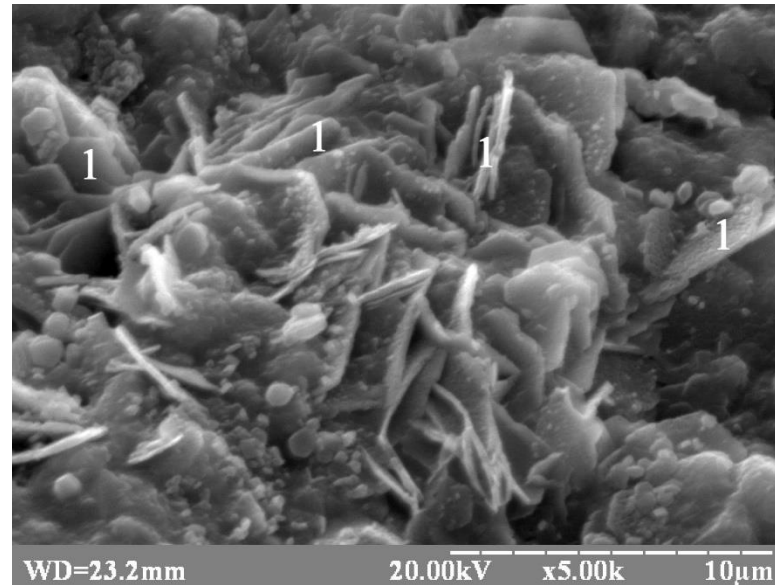


Рисунок 3.18 – Характеристики мікроструктури шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка», затвореного насиченим розчином NaCl, після 28 діб тверднення: а – електронна мікрофотографія поверхні сколу; б – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1

a)



б)

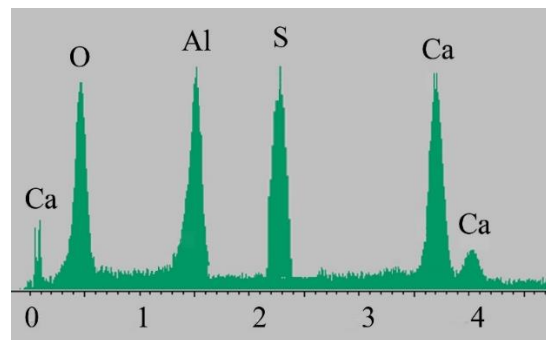
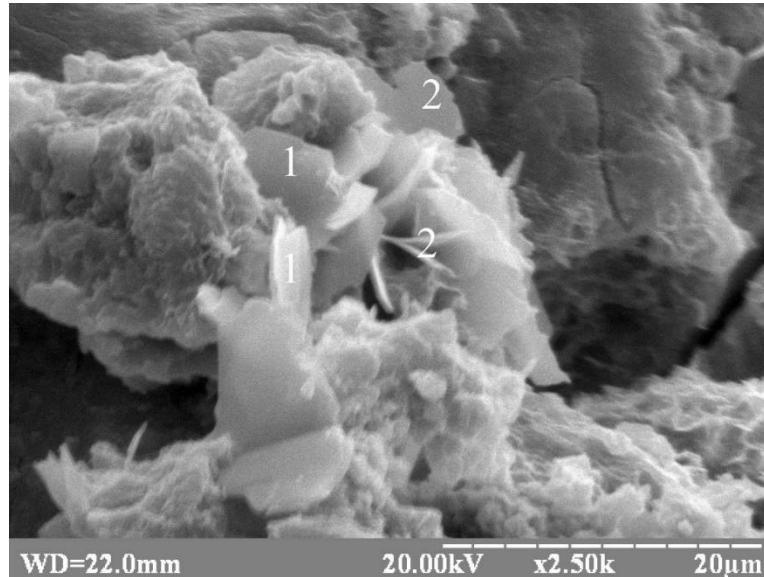


Рисунок 3.19 – Характеристики мікроструктури шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка», затвореного насиченим розчином $MgSO_4$, після 28 діб тверднення: *а* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1

Аналіз електронних мікрофотографій поверхні сколу штучного каменю та дані зондового аналізу підтверджують результати ДТА. Згідно даним зондового аналізу в складі продуктів гідратації гідратованого шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка», затвореного насиченими розчинами $NaCl$, $MgSO_4$ і морською водою спостерігається формування солі Фріделя (вміст, %: CaO –

33,28, Al_2O_3 – 21,45, Cl – 16,34), гідросульфоалюмінату кальцію (вміст, %: CaO – 33,42, Al_2O_3 – 18,34, SO_3 – 15,11) та солі Кузеля (вміст, %: CaO – 31,22, Al_2O_3 – 24,87, Cl – 12,43, SO_3 – 10,94) у вигляді гексагональних пластичастих кристалів.

а)



б)

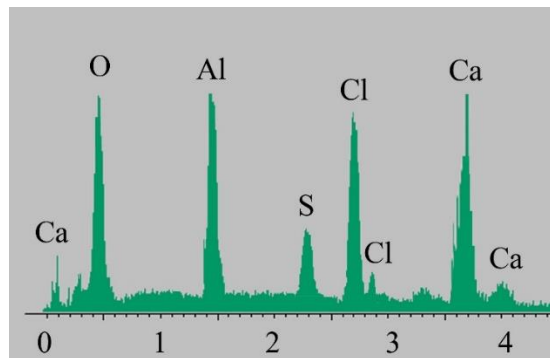


Рисунок 3.20 – Характеристики мікроструктури шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію – комплексна добавка», затвореного морською водою, після 28 діб тверднення: *а* – електронна мікрофотографія поверхні сколу; *б* – зондовий аналіз новоутворень з позначкою 1

Таким чином, за допомогою методів фізико-хімічного аналізу показано ефективність використання в шлаколужних цементах системи «доменний

гранульований шлак – лужний компонент» комплексної добавки складу «глиноземистий цемент – портландцемент – кліноптилоліт», яка забезпечує формування в складі гідратації малорозчинних AFm-фаз для надійного зв'язування агресивних до сталевих арматур іонів Cl^- , SO_4^{2-} з формуванням щільної мікроструктури. Отже, використання комплексної добавки визначеного складу запропоновано як метод управління транспортними властивостями бетону на основі шлаколужного цементу.

3.4 Модифікація компонентного складу шлаколужних цементів солями сильних кислот

З метою визначення солей сильних кислот, що забезпечують формування щільної мікроструктури з підвищеною здатністю до самовідновлення внаслідок підвищення ступеня кристалічності новоутворень, досліджено їх вплив на процеси структуроутворення шлаколужного цементу.

Як об'єкт досліджень обрано шлаколужні цементні системи «доменний гранульований шлак – сода кальцинована» і «доменний гранульований шлак – метасилікат натрію» (контрольні склади).

Як модифікуючі добавки обрано солі сильних кислот (хлорид натрію NaCl , сульфат магнію MgSO_4 , фосфат натрію Na_3PO_4 , нітрат натрію NaNO_3) і комбінація солей морської води.

Вибір вказаних солей як модифікуючих добавок для дослідження обумовлений їх позитивним впливом на структуроутворення шлаколужного цементу в напрямку формування ефективної порової структури штучного каменю, прискорення кристалізаційних процесів тощо [85, 86]. Крім того, модифікація шлаколужного цементу солями NaCl і MgSO_4 дозволяє моделювати поведінку цементу під дією складових морської води, які переважають в її складі. Також слід зазначити, що солі Na_3PO_4 і NaNO_3 відомі як найбільш розповсюджені інгібітори корозії сталевих арматур в бетоні [63, 65, 69, 87].

Використання морської води для замішування є актуальним через ризик дефіциту технічної води. При цьому, морська вода може відігравати роль активізатора гідравлічних властивостей шлаків, що обумовлено вмістом в її складі хлоридів та сульфатів (несилікатні солі сильних кислот), які відносяться до однієї з груп сполук, які активізують гідравлічні властивості шлаків [88].

Лужні компоненти вводили до складу шлаколужного цементу у вигляді розчинів густиною $\rho = 1160$ і 1150 кг/м³ для соди кальцинованої і метасилікату натрію відповідно з урахуванням необхідності розчинення солей (NaCl, MgSO₄, Na₃PO₄, NaNO₃). Вміст солей становив 1 %.

Лужні компоненти вводили разом з розчином солей морської води (концентрація – 35 г/л) при використанні для замішування шлаколужного цементу. Вміст лужного компонента в розчині відповідав його максимальній розчинності в розчині.

Вплив солей сильних кислот на структуроутворення шлаколужного цементу вивчали за допомогою методів термодинамічного та фізико-хімічного (ДТА, електронна мікроскопія) аналізу. Склади шлаколужного цементу для дослідження особливостей структуроутворення наведені в табл.3.5.

Таблиця 3.5 – Склади шлаколужного цементу для дослідження особливостей впливу солей сильних кислот на структуроутворення

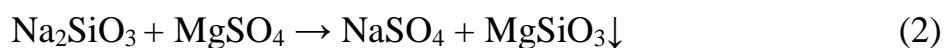
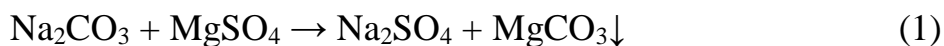
Маркування	Вміст компонентів, %							
	ГДШ	СК	МС	NaCl	MgSO ₄	Na ₃ PO ₄	NaNO ₃	Солі морської води
МСК	94,0	6,0	–	–	–	–	–	–
МСХ	93,0	6,0	–	1,0	–	–	–	–
МСС	93,0	6,0	–	–	1,0	–	–	–
МСФ	93,0	6,0	–	–	–	1,0	–	–
МСН	92,0	6,0	–	–	–	–	2,0	–
МСМ	93,0	6,0	–	–	–	–	–	1,0

Продовження Табл. 3.5

ММК	93,6	–	6,4	–	–	–	–	–
ММХ	92,6	–	6,4	1,0	–	–	–	–
ММС	92,8	–	6,2	–	1,0	–	–	–
ММФ	92,8	–	6,2	–	–	1,0	–	–
ММН	91,8	–	6,2	–	–	–	2,0	–
МММ	93,2	–	5,8	–	–	–	–	1,0

Визначено неможливість використання як модифікатора шлаколужного цементу добавки сульфату магнію $MgSO_4$ через випадання в осад в розчині лужного компонента внаслідок обмінної реакції.

Так, обмінна реакції між лужним компонентом у вигляді соди кальцинованої і метасилікату натрію та сульфатом магнію протікають за схемами:



Протікання реакцій обумовлено меншою розчинністю $MgCO_3$ (22 мг/л при $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) та $MgSiO_3$ (нерозчинні в воді) порівняно з $MgSO_4$ (337 мг/л при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Таким чином, $MgSO_4$ знижує концентрацію лужного компонента в розчині, що супроводжується погіршенням гідратаційних процесів з випаданням осаду. Отже, використовувати сульфат магнію в подальших дослідженнях недоцільно.

За допомогою методу термодинамічного аналізу досліджено вплив солей сильних кислот на процеси раннього структуроутворення шлаколужного цементу. Особливості процесів структуроутворення шлаколужного цементу вивчали при використанні лужного компонента у вигляді метасилікату натрію (табл.3.5). Побудовані криві швидкості та повноти тепловиділення шлаколужного цементу при гідратації.

Тривалість індукційного періоду контрольного складу (склад ММК) становить 4 год. Формування конденсаційно-кристалізаційної структури супроводжується зростанням швидкості тепловиділення. Величина другого екзотермічного максимуму становить 2,3 Дж/(г·год), повнота гідратації – 75 Дж/г (рис.3.21). Другий екзотермічний пік обумовлений переважно конденсацією зародків низькоосновних гідросилікатів кальцію [88].

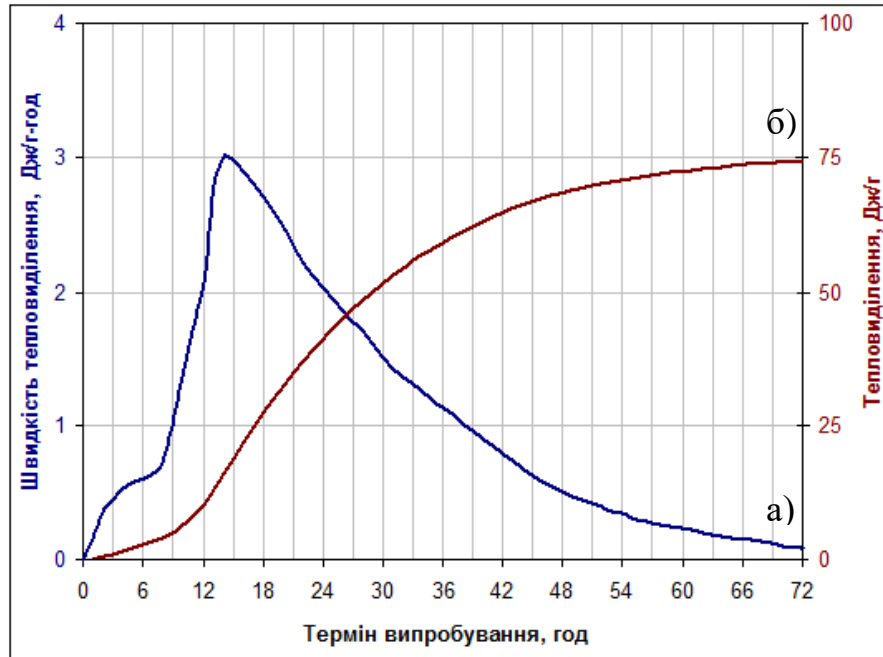


Рисунок 3.21 – Термокінетичні характеристики шлаколужного цементу складу ММК: а – швидкість тепловиділення; б – повнота тепловиділення

При введенні до складу шлаколужного цементу добавки Na_3PO_4 (склад ММФ) спостерігається збільшення періоду існування коагуляційної структури, що підтверджується подовженням тривалості індукційного періоду з 4 до 9 год ($k_\tau = 2,25$) (рис.3.22). Інші термокінетичні критерії свідчать про сповільнюючий ефект дії добавки Na_3PO_4 на активність початкової конденсаційно-кристалізаційної структури шлаколужного цементу: $k_v = 0,58$ і $k_\alpha = 0,59$.

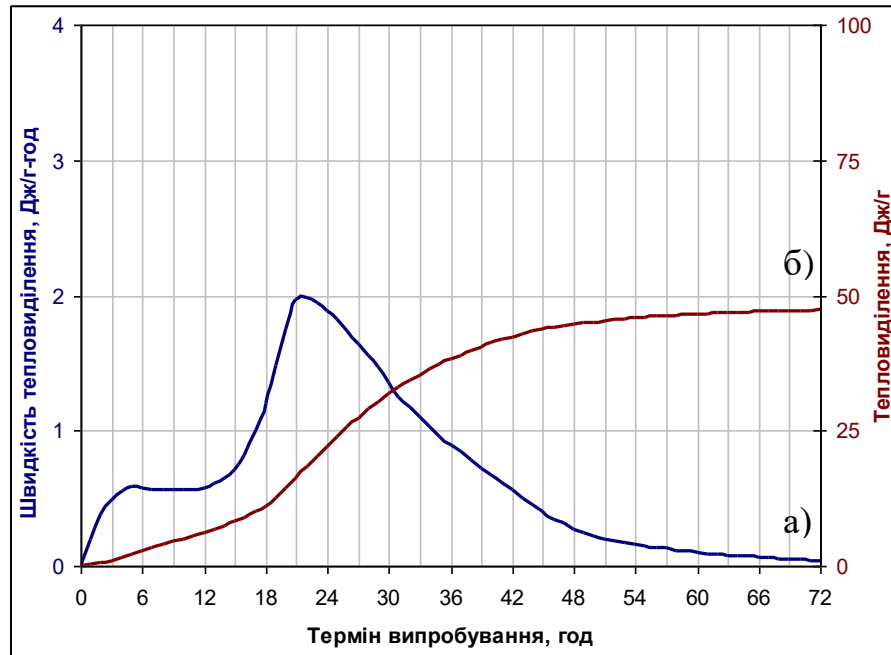


Рисунок 3.22 – Термокінетичні характеристики шлаколужного цементу складу ММФ: *a* – швидкість тепловиділення; *б* – повнота тепловиділення

Подібні закономірності впливу на структуроутворення шлаколужного цементу спостерігаються при використанні солі NaCl (склад ММХ). Так, модифікація хлоридом натрію обумовлює сповільнення тривалості коагуляційного періоду з 4 до 8,5 год ($k_t = 2,13$) (рис.3.23). Також добавка проявляє сповільнюючий вплив на активність формування початкової конденсаційно-кристалізаційної структури шлаколужного цементу: $k_v=0,77$ і $k_a=0,88$. Порівняно з добавкою Na_3PO_4 хлорид натрію забезпечує більший розвиток початкової конденсаційно-кристалізаційної структури після майже однакового сповільнюючого ефекту дії на коагуляційну структуру шлаколужного цементу. Це дозволяє прогнозувати формування більш щільної структури шлаколужного бетону з більш високими міцнісними властивостями.

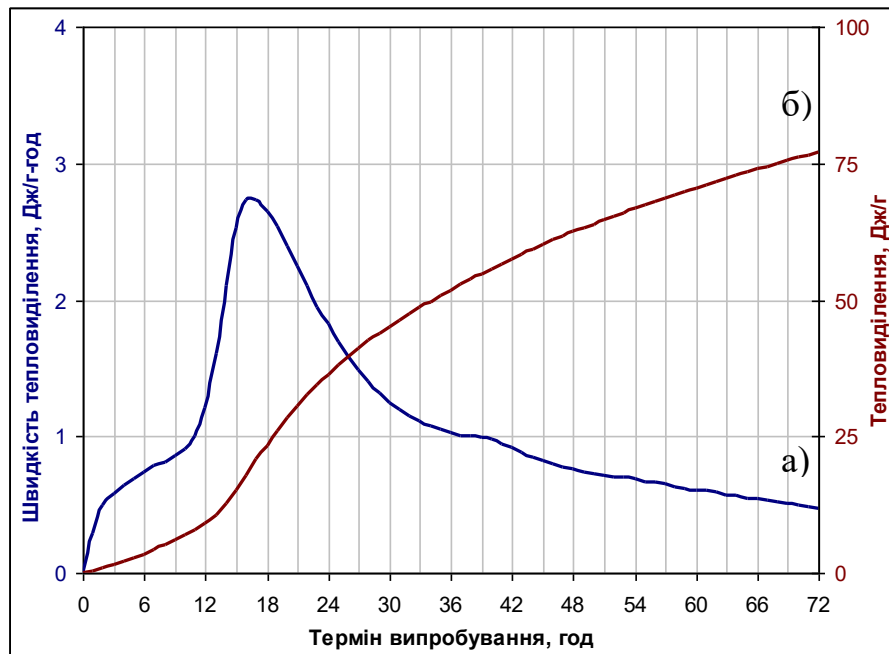


Рисунок 3.23 – Термокінетичні характеристики шлаколужного цементу складу ММХ: *a* – швидкість тепловиділення; *б* – повнота тепловиділення

Найбільший сповільнюючий ефект на період існування коагуляційної структури спостерігається при модифікації шлаколужного цементу добавкою NaNO_3 (склад ММН): тривалість індукційного періоду збільшується з 4 до 16,5 год ($k_t = 4,13$) (рис.3.24). При цьому, добавка забезпечує найменший серед усіх добавок ступінь гідратації шлаколужного цементу $k_a = 0,45$, що визначається через 24 год тверднення, після якої спостерігається найбільше зростання другого екзотермічного піку ($k_v = 0,79$). Вказані термокінетичні характеристики свідчать, що добавка нітрату натрію забезпечує серед розглянутих солей найшвидкіший розвиток конденсаційно-кристалізаційної структури при найбільшому сповільненні тривалості коагуляційного періоду. Це дозволяє прогнозувати найбільші міцнісні характеристики шлаколужного бетону внаслідок модифікації саме нітратом натрію.

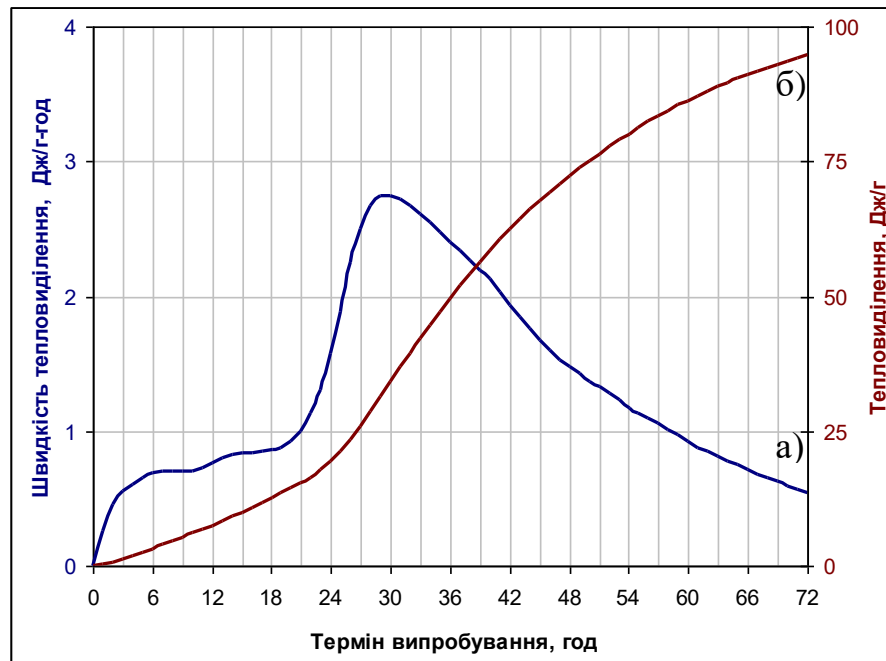


Рисунок 3.24 – Термокінетичні характеристики шлаколужного цементу складу ММН: *a* – швидкість тепловиділення; *б* – повнота тепловиділення

Згідно з результатами термокінетичного аналізу визначено ряди ефективності солей сильних кислот за впливом на кінетику структуроутворення шлаколужного цементу.

Вплив солей сильних кислот на розвиток коагуляційної структури оцінюється за тривалістю індукційного періоду. Позитивний ефект стабілізації розвитку коагуляційної структури шлаколужного цементу для добавок зменшується в ряду: нітрат натрію > фосфат натрію > хлорид натрію.

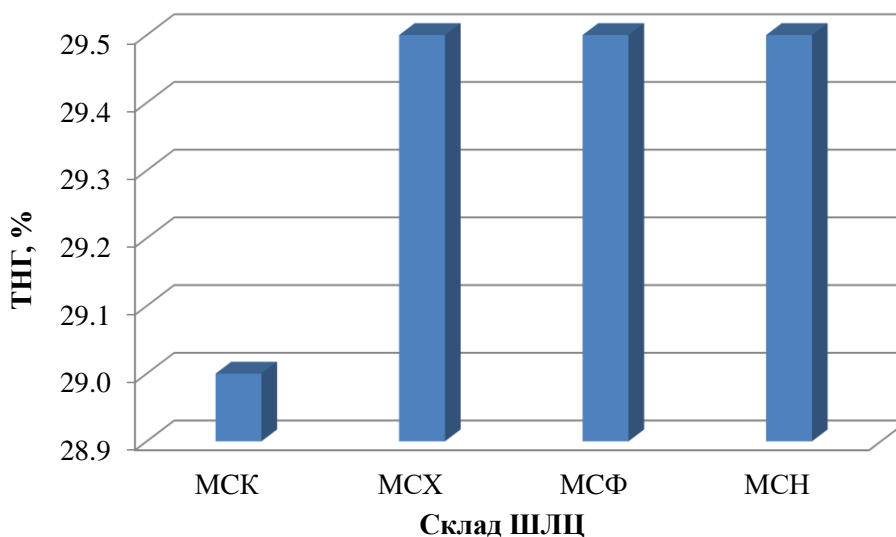
Вплив солей сильних кислот на розвиток конденсаційно-кристалізаційної структури оцінюється за величиною другого екзотермічного максимуму після закінчення індукційного періоду і повнотою гідратації шлаколужного цементу. Негативний ефект сповільнення розвитку конденсаційно-кристалізаційної структури для добавок солей сильних кислот знижується в наступному порядку: фосфат натрію > хлорид натрію > нітрат натрію.

При узагальненні рядів ефективності солей сильних кислот за впливом на процеси формування коагуляційної і конденсаційно-кристалізаційної структур отримано ряд ефективності солей за впливом на кінетику структуроутворення шлаколужного цементу для запобігання карбонізації бетону на його основі внаслідок регулювання щільності мікроструктури штучного каменю. Ефективність солей зменшується в ряду: нітрат натрію>хлорид натрію> фосфат натрію.

Результати досліджень особливостей структуроутворення шлаколужного цементу, модифікованого солями сильних кислот, за допомогою методів фізико-хімічного аналізу доповнюють дані калориметричного аналізу.

Для дослідження особливостей структуроутворення шлаколужного цементу використано зразки цементного тіста, отриманого зі складів з табл.3.5 при консистенції ТНГ. Значення показників ТНГ складів шлаколужного цементу наведено на рис.3.25.

а)



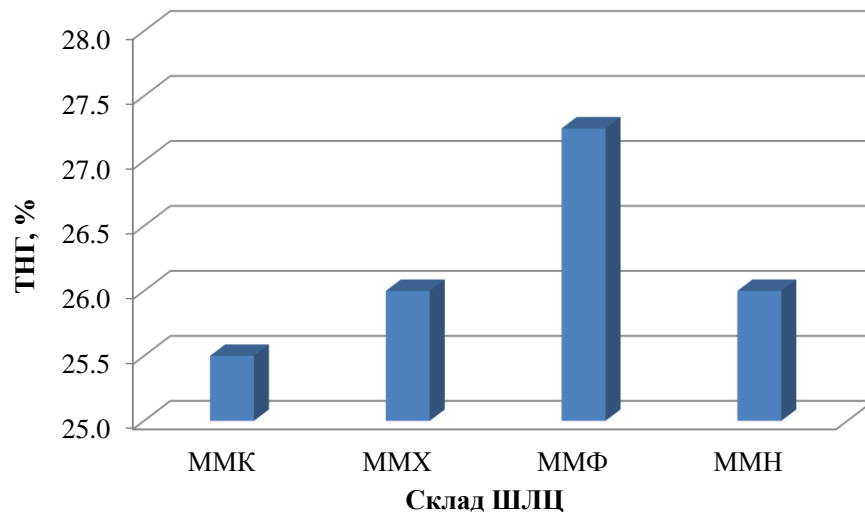


Рисунок 3.25 – Вплив солей сильних кислот на показник ТНГ шлаколужного цементу: *a* – на основі соди кальцинованої; *б* – на основі метасилікату натрію

Показано, що модифікація шлаколужного цементу добавками солей сильних кислот призводить до збільшення показника ТНГ. Так, введення обраних солей до складу шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої призводить до збільшення ТНГ на 1,72 % незалежно від хімічної природи солі. Модифікація шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію солями NaCl, Na₃PO₄, NaNO₃ (склади МСХ, МСФ, МСН) обумовлює збільшення ТНГ на 1,96, 6,86 і 1,96 % відповідно.

За допомогою методу ДТА в продуктах гідратації контрольного складу шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої (склад МСК) на 28 добу тверднення (рис.3.26, крива 1) виявлено формування гідросилікатів кальцію структури CSH(V). Наявність низькоосновних гідросилікатів кальцію структури CSH(V) підтверджується ендоефектами при $t=185$ та 520 °C (дегідратація) та екзоефектом при $t=840$ °C (перекристалізація в волластоніт).

Окрім гідросилікатів, в продуктах гідратації в'язучої системи зафіксовано формування кальциту CaCO₃, що підтверджується ендоефектом при $t=900$ °C (дисоціація). Вказаний фазовий склад продуктів гідратації є типовим для шлаколужного цементу [89].

При модифікації шлаколужного цементу солями Na_3PO_4 , NaCl і NaNO_3 спостерігається підвищення ступеня закристалізованості низькоосновних гідросилікатів внаслідок каталітичної функції добавок, що підтверджується зміщенням ефектів в область більш високих температур (рис.3.26, криві 2, 3, 4). Найбільшим ступенем закристалізованості структури характеризується штучний камінь, отриманий при гідратації шлаколужного цементу, модифікованого сіллю NaNO_3 .

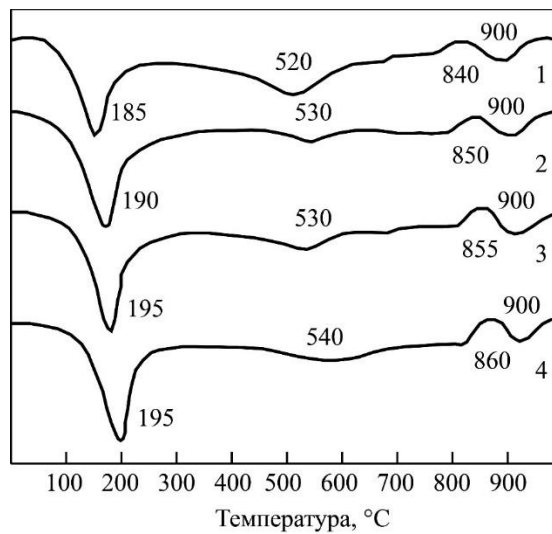
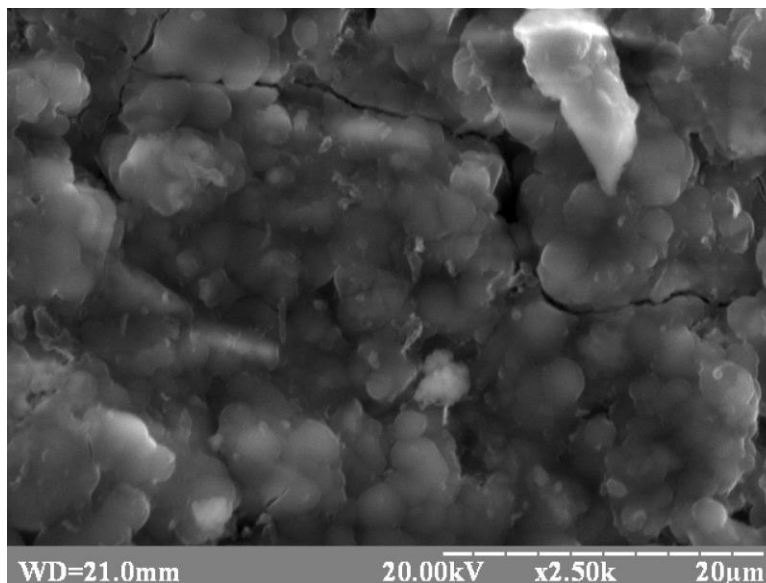


Рисунок 3.26 – Результати ДТА складів шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої після 28 діб тверднення в нормальних умовах: 1 – СК; 2 – СФ; 3 – СХ; 4 – СН

Дані електронної мікроскопії підтверджують підвищену ступінь закристалізованості структури гідратованого шлаколужного цементу, модифікованого солями сильних кислот, у порівнянні з немодифікованим (рис.3.27).

Аналогічна закономірність впливу добавок солей сильних кислот на структуроутворення шлаколужного цементу спостерігається і при використанні лужного компонента у вигляді метасилікату натрію.

a)



б)

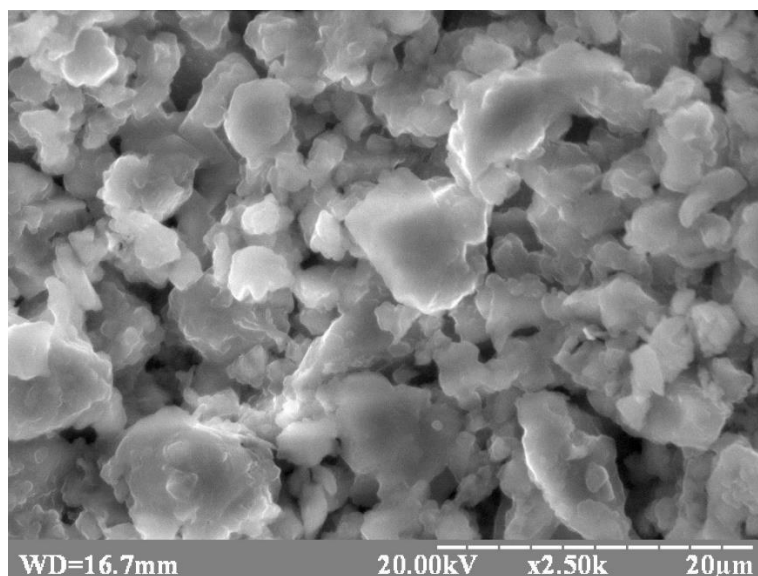
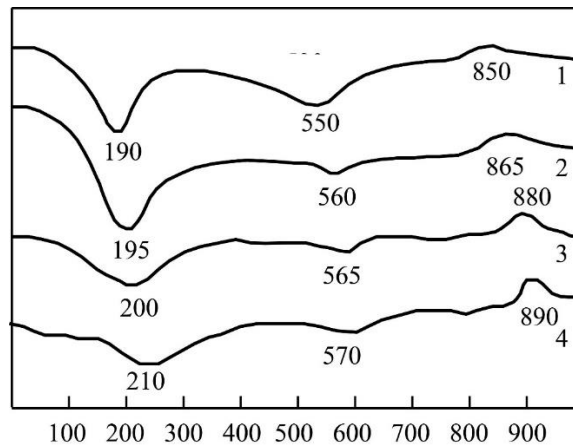


Рисунок 3.27 – Електронні мікрофотографії поверхні сколу шлаколужного цементу на основі соди кальцинованої після 28 діб тверднення в нормальних умовах: 1 – СК; 2 – СН

Так, згідно результатам ДТА в фазовому складі продуктів гідратації шлаколужного цементу зафіксовано формування низькоосновних гідросилікатів кальцію CSH(B) (рис.3.28, крива 1). Зміщення ефектів в область більш високих температур свідчить про підвищення їх ступеня закристалізованості в ряду $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$ (рис.3.28, криві 2, 3, 4).



Температура, °С

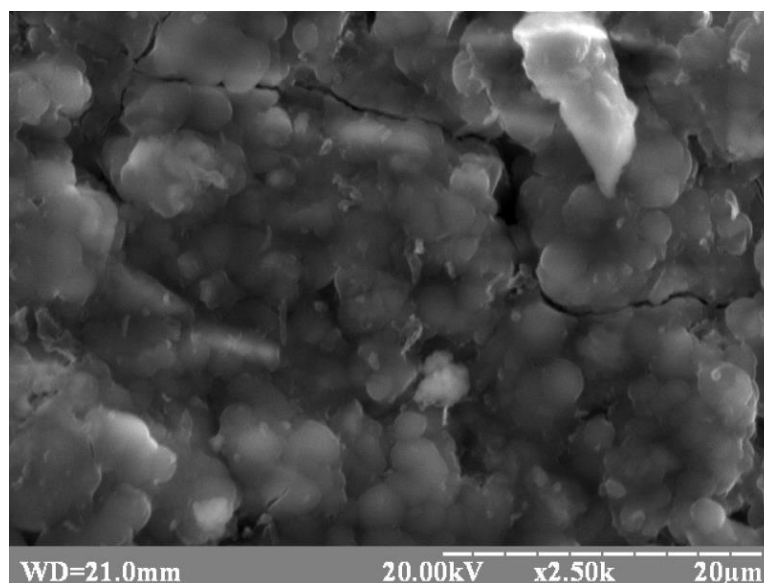
Рисунок 3.28 – Криві ДТА складів шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію після 28 днів тверднення в нормальних умовах: 1 – МК; 2 – МФ; 3 – МХ; 4 – МН

Таким чином, за допомогою методів фізико-хімічного аналізу доповнено уявлення про розвиток структуроутворення шлаколужного цементу при модифікації солями сильних кислот, отримані за допомогою термокінетичного аналізу. Показано, що формування щільної мікроструктури штучного каменю, отриманого з гідратованого шлаколужного цементу, внаслідок модифікації солями сильних кислот обумовлено підвищенням ступеня закристалізованості гідратних новоутворень (ступінь гідратації).

Підвищений ступінь закристалізованості низькоосновних гідросилікатів в складі продуктів гідратації шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію підтверджується також даними електронної мікроскопії (рис.3.29).

Найбільш ефективною модифікуючою добавкою за критерієм щільності мікроструктури внаслідок підвищення її ступеня закристалізованості як фактору карбонізації є нітрат натрію NaNO_3 . Співставним ефектом за впливом на кінетику структуроутворення шлаколужного цементу характеризується добавка хлориду натрію. Фосфат натрію забезпечує найбільше сповільнення розвитку структуроутворення шлаколужного цементу.

a)



б)

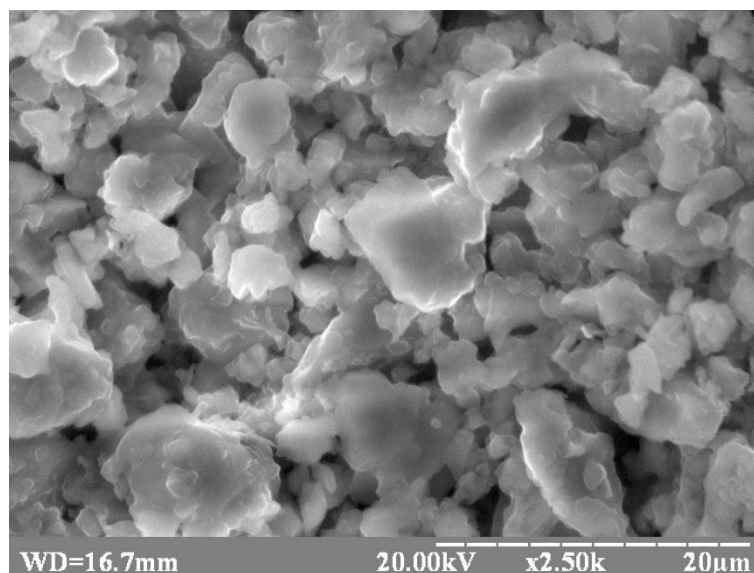


Рисунок 3.29 – Електронні мікрофотографії поверхні сколу шлаколужного цементу на основі метасилікату натрію після 28 діб тверднення в нормальних умовах: 1 – МК; 2 – МН

Отримані закономірності впливу солей сильних кислот на кінетику структуроутворення в напрямку ущільнення мікроструктури дозволяють рекомендувати їх як засіб управління карбонізацією пластифікованого шлаколужного бетону.

3.5 Висновки по розділу

1. Згідно з результатами досліджень виявлено позитивний вплив добавок портландцементу, глиноземистого цементу, кліноптилоліту на подовження строків тужавлення та збільшення показників міцності шлаколузних цементів на основі соди кальцинованої та метасилікату натрію при затворюванні насиченими розчинами NaCl, MgSO₄ і морською водою, про що свідчить формування щільної структури. Отримані ефекти добавок дозволяють прогнозувати ефективність їх використання в шлаколузних бетонах для запобігання корозії сталевій арматури шляхом управління транспортом іонів Cl⁻ і SO₄²⁻. Добавка Ca(OH)₂ призводить до погіршення показників міцності шлаколузного цементу, що свідчить про неефективність її використання за цим напрямком.

2. Для управління транспортними властивостями шлаколузного бетону щодо агресивних до сталевій арматури іонів запропоновано поєднання добавок глиноземистого цементу, портландцементу і кліноптилоліту в складі комплексної добавки для забезпечення найбільш ефективного зв'язування іонів Cl⁻ і SO₄²⁻ при формуванні щільної мікроструктури штучного каменю гідратованого шлаколузного цементу. Поєднання глиноземистого цементу і портландцементу при співвідношенні 2,17:1 сприяє найбільш інтенсивному формуванню в складі продуктів гідратації шлаколузного цементу високоосновного гідроалюмінату кальцію 3CaO·Al₂O₃·10H₂O, який забезпечує зв'язування іонів Cl⁻, SO₄²⁻ в водонерозчинні AFm-фази. Використання добавки кліноптилоліту сумісно з портландцементом і глиноземистим цементом сприяє підсиленню оклюдуючої функції шлаколузного цементу внаслідок обміну іонами OH⁻ на іони Cl⁻ і SO₄²⁻.

3. За допомогою методів фізико-хімічного аналізу визначено, що в складі продуктів гідратації шлаколузних цементів на основі соди кальцинованої і метасилікату натрію, модифікованих комплексною добавкою складу «портландцемент – глиноземистий цемент – кліноптилоліт», при затворенні

насиченими розчинами NaCl , MgSO_4 і морською водою поряд з гідросилікатами кальцію, гідроалюмінатами та кальцитом в складі продуктів гідратації спостерігається формування *AFm*-фаз у вигляді солей Фріделя, моносульфоалюмінату кальцію та солі Кузеля відповідно. Вказаний розвиток структуроутворення свідчить про ефективність управління транспортом агресивних по відношенню до сталеві арматури іонів Cl^- і SO_4^{2-} шляхом їх включення в склад сформованих *AFm*-фаз.

4. Досліджено вплив аніонної складової солей сильних кислот на процеси структуроутворення шлаколужного цементу. Показано, що введення добавок NaNO_3 , Na_3PO_4 і NaCl до складу шлаколужного цементу призводить до додаткового ущільнення мікроструктури штучного каменю і підвищенням міцності внаслідок збільшення ступеня закристалізованості гідратних новоутворень (ступеня гідратації), а також інтенсифікації кінетики структуроутворення цементу. Визначено, що ефективність солей сильних кислот за їх впливом на кінетику структуроутворення зменшується в ряду: нітрат натрію > хлорид натрію > фосфат натрію. Показано, що добавка NaNO_3 забезпечує найбільший ступінь закристалізованості мікроструктури внаслідок найінтенсивнішого впливу на розвиток конденсаційно-кристалізаційної структури після сповільюючого ефекту на розвиток коагуляційної. Позитивний вплив добавки хлориду натрію на кінетику структуроутворення шлаколужного цементу створює передумови для використання морської води при замішуванні шлаколужного бетону через переважаючий вміст солі в її складі. Ризик корозії сталеві арматури під дією NaCl обумовлює необхідність вживання відповідних заходів щодо зв'язування в структурі матеріалу.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЛУЖНИХ БЕТОНІВ НА ОСНОВІ РУХЛИВИХ БЕТОННИХ СУМІШЕЙ З ПІДВИЩЕНИМИ ЗАХИСНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО СТАЛЕВОЇ АРМАТУРИ

4.1 Дослідження впливу транспорту іонів Cl^- , SO_4^{2-} на розвиток макроструктури шлаколужного бетону на основі високорухомих сумішей

Досліджено залежність транспорту іонів Cl^- , SO_4^{2-} з агресивних середовищ від особливостей макроструктури шлаколужних бетонів, отриманих з високорухомих сумішей (марка Р4).

Як об'єкт дослідження обрано дрібнозернисті бетони (співвідношення шлаколужний цемент:дрібний заповнювач = 1:3) на основі шлаколужного цементу системи «доменний гранульований шлак - лужний компонент». Як лужні компоненти використовували соду кальциновану і метасилікат натрію у кількості 6,95 і 13,0 % від маси доменного гранульованого шлаку відповідно.

Для забезпечення необхідної консистенції бетонної суміші до складу бетону введено ПАР з пластифікуючим ефектом дії у вигляді лігносульфонату натрію і глюконату натрію, ефективність яких у шлаколужних цементах було показано в роботах [85, 90]. Вміст лігносульфонату натрію і глюконату натрію – 1 і 0,2 % від маси доменного гранульованого шлаку відповідно.

З метою управління транспортними властивостями бетону щодо агресивних до сталевій арматури іонів Cl^- і SO_4^{2-} шляхом їх зв'язування гідратними новоутвореннями шлаколужний бетон модифікували комплексною добавкою складу «глиноземистий цемент – портландцемент – кліноптилоліт». Вміст компонентів комплексної добавки, % від маси доменного гранульованого шлаку: глиноземистий цемент – 3,42,

портландцемент – 1,58, кліноптилоліт – 5. Співвідношення між глиноземистим цементом і портландцементом (2,17:1) взято на основі попередніх розрахунків.

Враховуючи дрібнозернисту структуру бетонної суміші, її консистенцію визначали як для розчинової за занурюванням конусу згідно ДСТУ Б В.2.7-239. Відповідно консистенція бетонної суміші характеризувалась маркою П12 за занурюванням конусу, що відповідає марці Р4 для важкого бетону за осіданням конусу згідно з ДСТУ Б В.2.7-171.

Як дрібний заповнювач використано суміш дніпровського піску та стандартного піску Гусарівського родовища.

Склади дрібнозернистих шлаколузних бетонів наведено в таблиці 4.1.

Зразки дрібнозернистих шлаколузних бетонів (40x40x160 мм) після формування 28 діб тверднули в нормальних умовах ($t = 20 \pm 2$ °С, $R.H. = 95 \pm 5\%$), після чого були розміщені в агресивні середовища:

– морська вода (нормальний склад, загальна концентрація солей $K = 35000$ мг/л, густина 1020 г/л) – клас впливу на бетон XS 3 згідно ДСТУ Б В.2.7-176:2008 і ДСТУ Б В.2.6-145:2010;

– розчин Na_2SO_4 (клас впливу на бетон ХА 3) – концентрація 34000 мг/л.

Значення коефіцієнту корозійної стійкості зразків дрібнозернистих шлаколузних бетонів після 90 діб знаходження в агресивних середовищах наведено в таблиці 4.2.

Згідно отриманим значенням коефіцієнтів корозійної стійкості (близько 1,0) зразки дрібнозернистих шлаколузних бетонів після 90 діб тверднення в агресивних середовищах характеризуються щільною макроструктурою, яка запобігає руйнуванню штучного каменю внаслідок проникання агресивних іонів Cl^- і SO_4^{2-} . Значення коефіцієнтів хімічної стійкості дрібнозернистих шлаколузних бетонів, які дещо менші за 1,0, обумовлені сповільненням гідратаційних процесів внаслідок модифікування складів поверхнево-активними речовинами та комплексною добавкою.

Таблиця 4.1 – Склади дрібнозернистих шлаколузних бетонів для визначення транспорту іонів Cl^- і SO_4^{2-} з агресивних середовищ

Маркування складу	Вміст компонентів, %										В/Ц	Марка за рухомістю	
	ГДШ	СК	МС	ЛСТ	Гл	ГЛЦ	ПЦ	Клино-птилоліт	Пісок Гусарівського родовища	Пісок дніпровський			
ШСК	23,38	1,63	–	–	–	–	–	–	–	37,50	37,50	0,40	П4
ШСП	23,31	1,62	–	0,23	0,05	–	–	–	–	37,40	37,40	0,42	П12
ШСПО	22,78	1,58	–	0,23	0,05	0,23	0,91	1,14	–	36,54	36,54	0,46	П12
ШМК	22,13	–	2,88	–	–	–	–	–	–	37,50	37,50	0,34	П4
ШМП	22,07	–	2,87	0,22	0,04	–	–	–	–	37,40	37,40	0,39	П12
ШМПО	21,59	–	2,81	0,22	0,04	0,22	0,86	1,08	–	36,59	36,59	0,41	П12

Таблиця 4.2 – Значення коефіцієнтів корозійної стійкості дрібнозернистих шлаколузних бетонів

Маркування складу	Коефіцієнт корозійної стійкості
ШСК	1,0
ШСП	0,98
ШСПО	0,96
ШМК	1,0
ШМП	1,0
ШМПО	0,98

Для визначення глибини проникнення хлорид-іонів на половини зразків дрібнозернистих шлаколуужних бетонів, які знаходились в морській воді, розприскували розчин 0,1 М AgNO₃ згідно з Nordtest NT Build 492. Глибина проникнення хлорид-іонів вимірюється за білим осадом хлориду срібла, утвореним в результаті реакції:



Для визначення глибини проникнення сульфат-іонів на половини зразків дрібнозернистих шлаколуужних бетонів, які знаходились в розчині Na₂SO₄, розприскували розчин 0,5 Н ацетату свинцю (II). Глибина проникнення сульфат-іонів вимірюється за білим осадом PbSO₄, утвореним в результаті реакції:



Фотографії перерізів зразків після розприскування розчинів 0,1 М AgNO₃ і 0,5 Н ацетату свинцю (II) наведено на рис.4.1.

а)



б)



в)



г)



Рисунок 4.1 – Фотографії перерізів половинок зразків: а, б – склади ШСПО і ШМПО після розбризкування розчину 0,1 М AgNO_3 ; в, г – склади ШСПО і ШМПО після розбризкування розчину 0,5 Н ацетату свинцю (II).

Відсутність на перерізах білого осаду свідчить про відсутність транспорту іонів Cl^- і SO_4^{2-} в зразках дрібнозернистих шлаколузних бетонів на 90 добу тверднення в агресивних середовищах внаслідок щільної структури, обумовленої формуванням АFm-фаз за участю в процесах гідратації комплексної добавки.

4.2 Дослідження впливу умов експлуатації на властивості модифікованого шлаколузного бетону

Визначено особливості карбонізації в структурі пластифікованого шлаколузного бетону при його модифікації добавками солей сильних кислот, виявлених за їх ефектом дії на ущільнення мікроструктури внаслідок підвищення ступеня закристалізованості гідратних новоутворень. Склади шлаколузного бетону, використані в дослідженні, наведені в табл. 4.3. Для досягнення консистенції бетонної суміші марки П12, склади були

модифіковані поверхнево-активною речовиною з пластифікуючим ефектом дії ЛСТ у кількості 0,8 % від маси шлаколужного цементу.

Для модифікації шлаколужного бетону обрано солі NaNO_3 і Na_3PO_4 , ефект яких на морфологію гідратних новоутворень виявлений на попередньому етапі дослідження. Вміст добавок становив 1,5 % від маси шлаколужного цементу, що обумовлено результатами роботи [85, 86]. Також для модифікування шлаколужного бетону запропонована комбінація солей морської води з урахуванням ефекту солі NaCl , яка є переважаючою в її складі (78,67 %). Комбінацію солей морської води вводили в розчині ($K = 35$ г/л) до досягнення необхідної консистенції.

Через відсутність можливості зімітувати в умовах підвищеного вмісту CO_2 атмосферні цикли сухий/вологий, яким фактично піддаються шлаколужні матеріали при експлуатації [91], запропоновано методику оцінки карбонізації шлаколужного бетону при таких умовах експлуатації. Агресивне середовище в запропонованій методиці моделюється циклами перемінного зволоження в воді (3 год) і сушіння (21 год). Витримування бетону в таких умовах моделює його поведінку при експлуатації в умовах впливу аерозолів морської води і ультрафіолету сонця. Вказане агресивне середовище класифікується як комбінація класів впливу XC4 і XS3 згідно з [92]. Впливу вказаного агресивного середовища зазнають конструкції, поверхні яких періодично знаходяться в контакті з морською водою.

Вплив солей морської води на карбонізацію шлаколужного бетону впродовж 90 циклів зволоження і сушіння оцінюється за зміною показників міцності, пористості, щільності структури і глибини карбонізації. Для порівняння визначали відповідні показники бетону, що тверднув впродовж 90 діб у воді.

Таблиця 4.3 – Склади шлаколузних бетонів, отримані з сумішей консистенції марки за рухомістю П12, для дослідження впливу CO₂ атмосферного середовища в умовах поперемінного зволоження і висушування

Маркування складу	Вміст компонентів, %									В/Ц
	ГДШ	СК	МС	ЛСТ	Na ₃ PO ₄	NaNO ₃	Солі морської води	Пісок Гусарівського родовища	Пісок дніпровський	
СК	23,33	1,62	–	0,20	–	–	–	37,43	37,43	0,45
СТ	23,25	1,62	–	0,20	0,35	–	–	37,29	37,29	
СН	23,25	1,62	–	0,20	–	0,35	–	37,29	37,29	
СМ	23,23	1,61	–	0,20	–	–	0,44	37,26	37,26	0,50
МК	22,08	–	2,87	0,20	–	–	–	37,43	37,43	0,38
МТ	22,01	–	2,86	0,20	0,33	–	–	37,30	37,30	0,40
МН	22,01	–	2,86	0,20	–	0,33	–	37,30	37,30	0,40
ММ	22,00	–	2,86	0,20	–	–	0,38	37,28	37,28	0,44

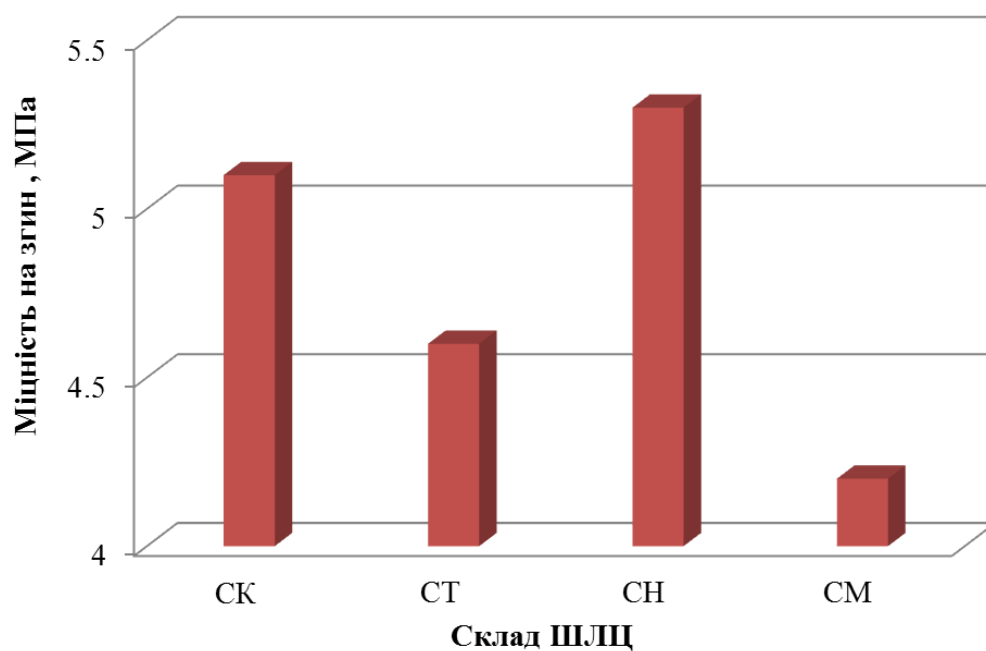
4.2.1 Дослідження фізико-механічних властивостей

Показано вплив добавок солей сильних кислот і морської води на міцнісні властивості на 28 добу тверднення шлаколужного бетону. Так, модифікація шлаколужного бетону на основі соди кальцинованої добавкою нітрату натрію забезпечує підвищення міцності на згин на 3,9 % (рис.4.2, а) і міцності на стиск на 9,5 % відносно контрольного складу (рис.4.2, б). Зменшення показників міцності спостерігається при модифікації шлаколужного бетону добавкою ТНФ: міцність на згин – на 9,8 %, міцність на стиск – на 9,8 %. Шлаколушний бетон, замішаний морською водою, характеризується найбільшим зменшенням відносно контрольного складу показників міцності: міцність на згин – на 17,6%, міцність на стиск – на 19,7 %.

Аналогічні закономірності впливу солей сильних кислот і морської води на міцнісні властивості шлаколужного бетону спостерігаються і при використанні метасилікату натрію як лужного компоненту. Використання нітрату натрію призводить до збільшення міцності на згин на 10,9 % (рис. 4.3, а) і міцності на стиск на 9,3 % відносно контрольного складу (рис. 4.3, б).

Добавка ТНФ обумовлює зменшення міцності на згин на 9,1 % і міцності на стиск на 3,8 %. Замішування морською водою призводить до зменшення міцності на згин – на 18,8%, міцності на стиск – на 14,9 %.

а)



б)

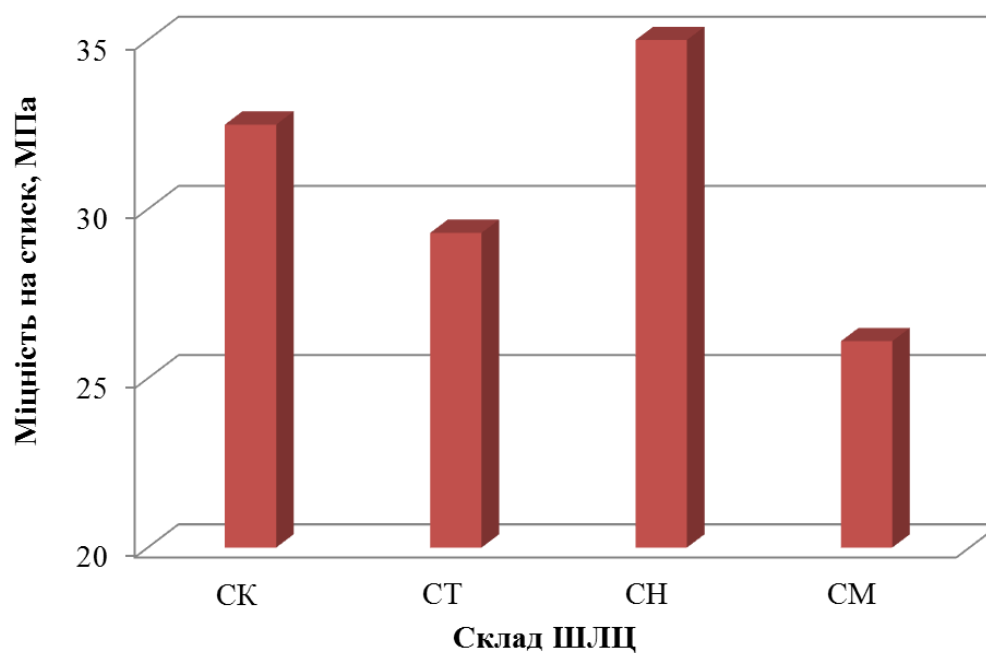
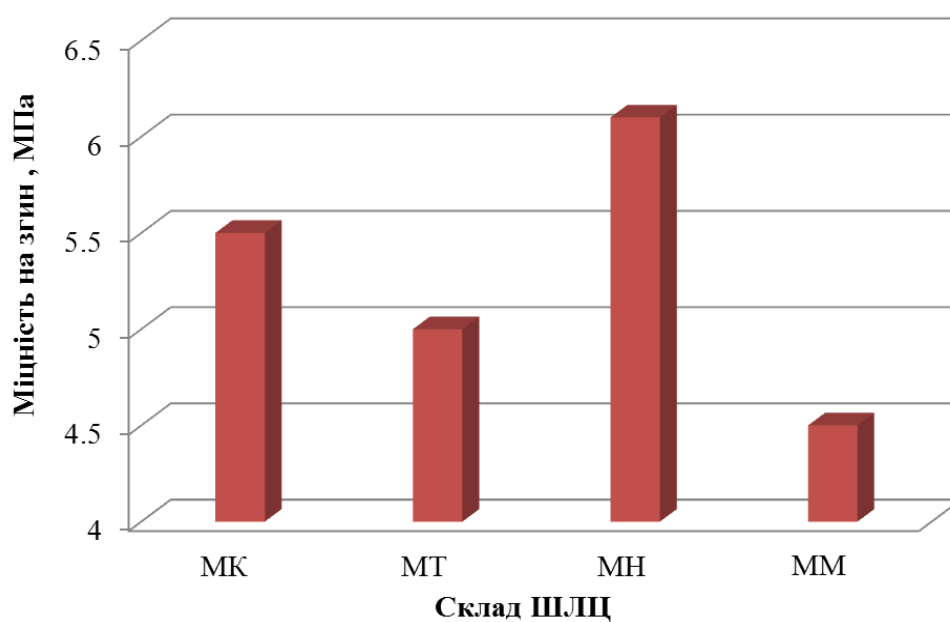


Рисунок 4.2 – Вплив солей сильних кислот і морської води на міцнісні властивості шлаколузних бетонів на основі соди кальцинованої на 28 добу тверднення в нормальних умовах: а) міцність на згин; б) міцність на стиск

а)



б)

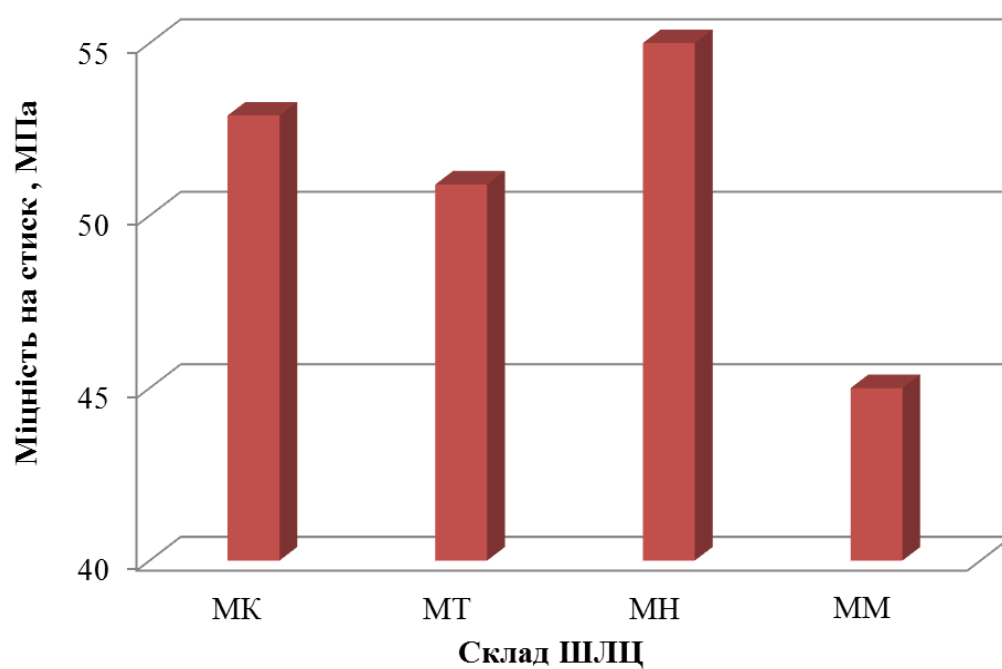


Рисунок 4.3 – Вплив солей сильних кислот і морської води на міцнісні властивості шлаколузних бетонів на основі метасилікату натрію на 28 добу тверднення: а) міцність на згин; б) міцність на стиск

Тверднення зразків шлаколужного бетону впродовж 90 діб у воді призводить до зростання показників міцності. Так, шлаколушний бетон на основі соди кальцинованої контрольного складу характеризується збільшенням міцності на згин на 3,9 % (рис.4.4) і міцності на стиск на 17,5 % (рис.4.5). Зафіксовано збільшення показників міцності шлаколужного бетону, модифікованого добавками NaNO_3 , Na_3PO_4 і комбінацією солей морської води: міцність на згин – на 9,4, 6,5 і 4,8 % (рис.4.4), міцність на стиск – на 28,4, 19,8 і 25,3 % (рис.4.5).

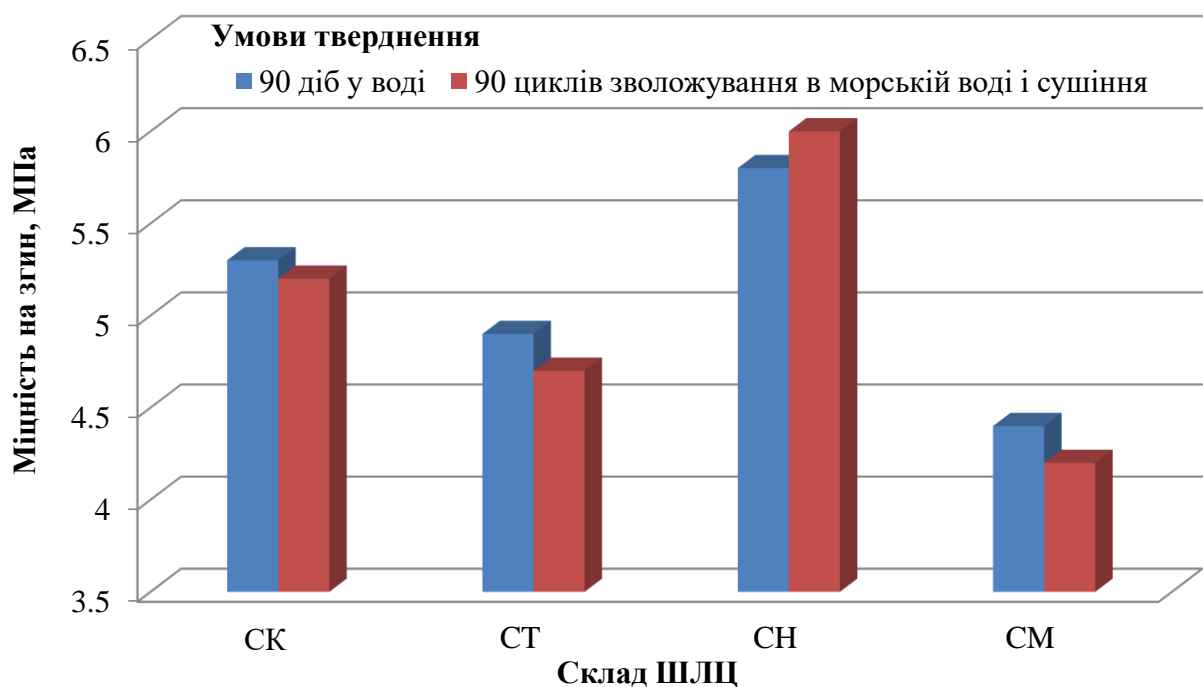


Рисунок 4.4 – Вплив солей сильних кислот і морської води на міцність на згин шлаколужних бетонів на основі соди кальцинованої при різних умовах тверднення

Отримані результати корелюють з результатами розділу 3.4 щодо ефективності впливу добавок солей сильних кислот на розвиток структуроутворення шлаколужних цементів. Негативний вплив морської води на набір міцності можна пояснити зменшенням концентрації лужного компонента в розчині внаслідок обмінної реакції з сульфатом магнію, який є одним з основних компонентів морської води.

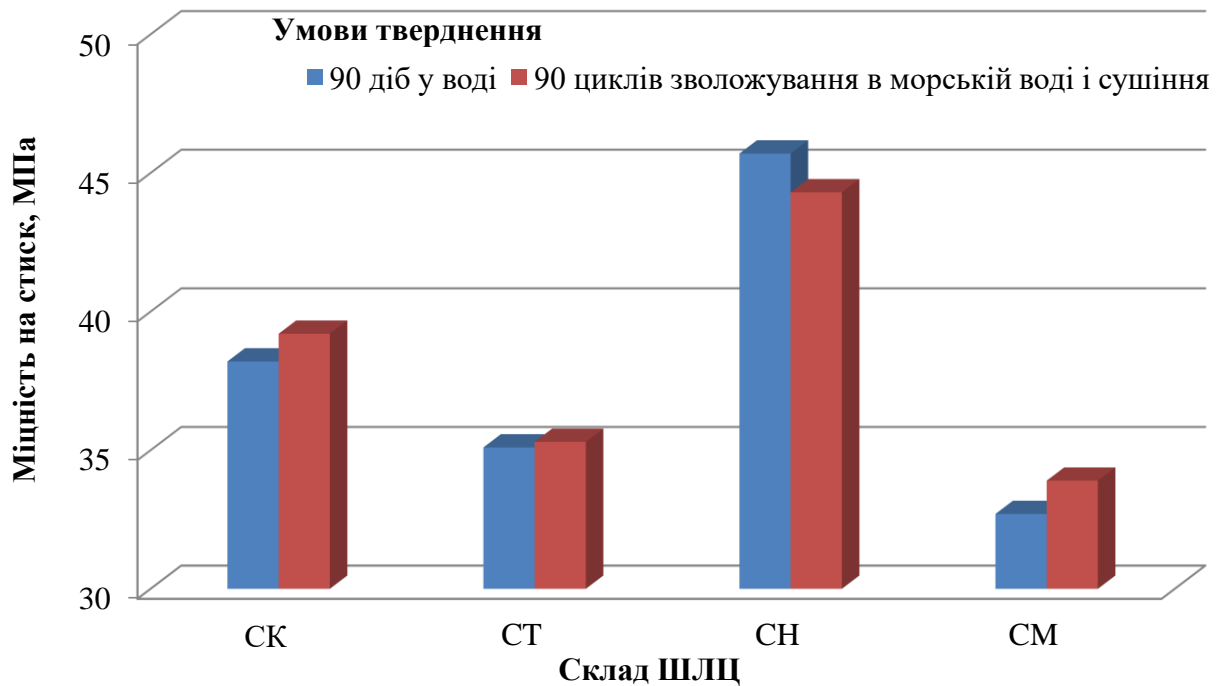


Рисунок 4.5 – Вплив солей сильних кислот на міцність на стиск шлаколузних бетонів на основі соди кальцинованої при різних умовах тверднення

Однак, при твердненні зразків ШЛЦ бетону впродовж 90 циклів зволоження в морській воді і сушіння не спостерігається змін показників міцності порівняно з аналогами, які тверднули в воді. Так, різниця між міцністю на згин складів ШЛЦ бетону на основі соди кальцинованої і метасилікату натрію при твердненні в воді і при перемінному зволоженні і сушінні коливається в межах до 5 %.

Збільшення показників міцності на 90 добу тверднення в воді спостерігається і у зразків шлаколузного бетону на основі метасилікату натрію. Зафіксовано зростання показників міцності як немодифікованого (контрольний), так і модифікованих добавками солей сильних кислот і комбінацією солей морської води складів. Міцність на згин і міцність на стиск зразків бетону контрольного складу збільшується на 5,5 і 6,4 МПа (рис.4.6).

Зразки бетону, модифіковані добавками NaNO_3 , Na_3PO_4 і комбінацією солей морської води, характеризуються збільшення міцності на згин – на 9,8, 6,0 і 4,4 МПа і міцності стиск – на 11,2, 7,7 і 5,3 (рис.4.7).

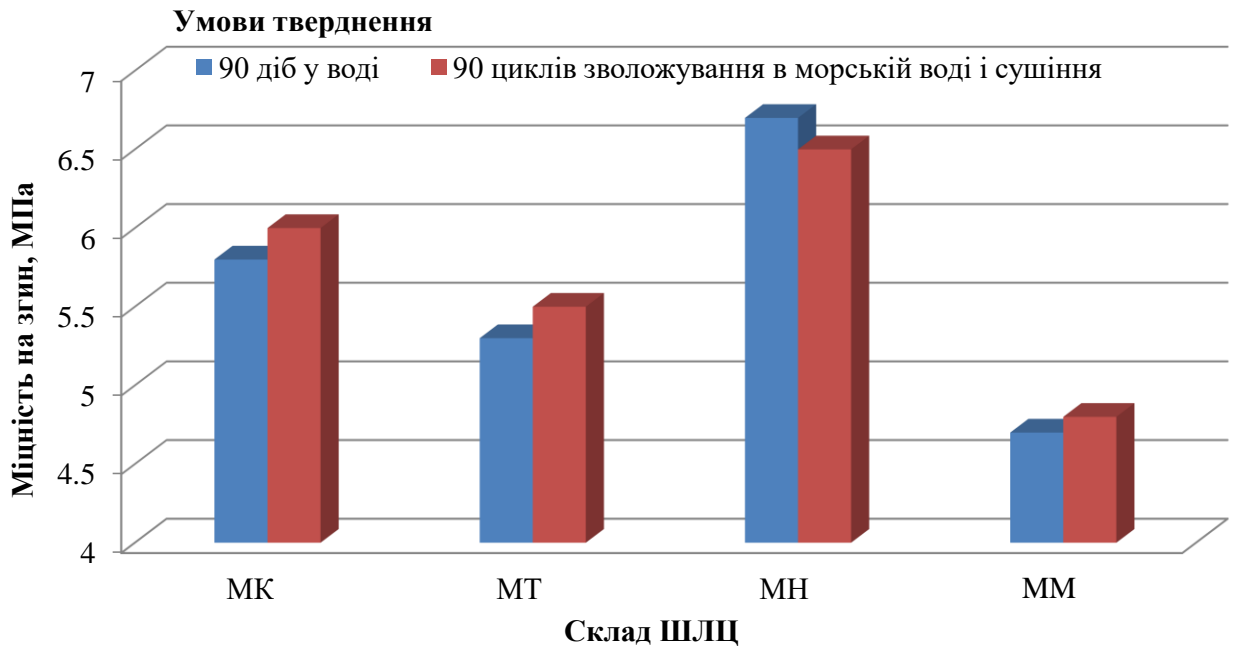


Рисунок 4.6 – Вплив солей сильних кислот і морської води на міцність на згин шлаколуужних бетонів на основі метасилікату натрію при різних умовах тверднення

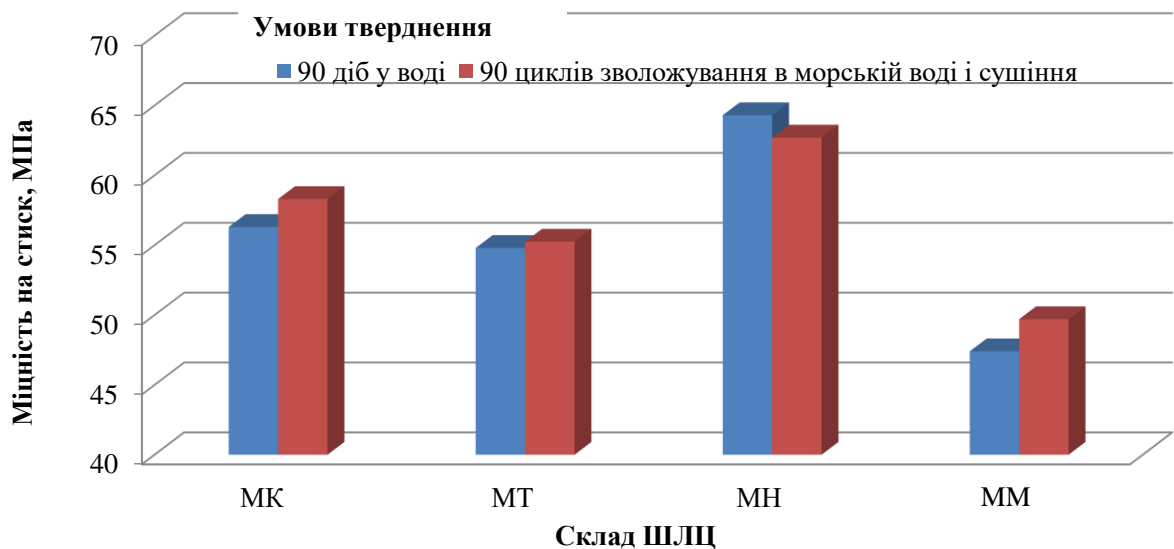


Рисунок 4.7 – Вплив солей сильних кислот і морської води на міцність на стиск шлаколуужних бетонів на основі метасилікату натрію при різних умовах тверднення

Отримані результати свідчать про можливість регулювання міцності шлаколузних бетонів добавками NaNO_3 і Na_3PO_4 . Наявність в складі морської води солі MgSO_4 ускладнює її використання для замішування шлаколузного бетону через погіршення показників міцності. Згідно результатам дослідження, тверднення модифікованого шлаколузного бетону впродовж 90 циклів зволоження і сушіння не призводить до погіршення показників міцності порівняно з аналогами, які тверднули в воді.

4.2.2 Дослідження характеристик мезоструктури бетону

Визначено, що при використанні як лужного компонента соди кальцинованої спостерігається відсутність зниження загальної пористості складів, модифікованих солями сильних кислот і комбінацією солей морської води, порівняно з контрольним складом СК при твердненні як впродовж 90 діб у воді, так і 90 циклів зволоження і висушування (табл. 4.4). Показники відкритої капілярної пористості і умовно замкнутої пористості наведені на рисунку 4.8.

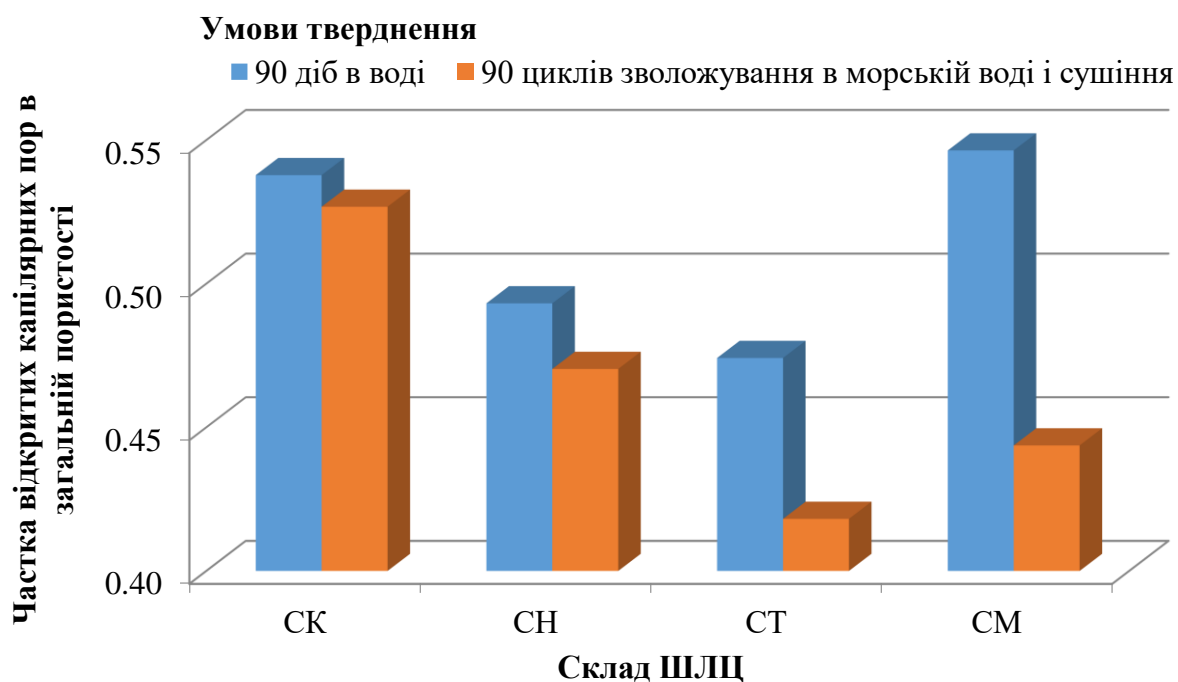
У разі використання як лужного компонента метасилікату натрію спостерігається інша закономірність зміни порового простору при модифікації шлаколузного бетону модифікуючими солями. При твердненні у воді впродовж 90 діб спостерігається зменшення загальної пористості на 9,3, 7,9 і 6,9 % відносно контрольного складу у разі використання NaNO_3 , Na_3PO_4 і комбінації солей морської води відповідно (табл.4.4). Посилення тенденції до зменшення загальної пористості на 24,6, 19,9 і 9,1 % складів шлаколузних бетонів при використанні NaNO_3 , Na_3PO_4 і морської води при перемінному зволоженні і сушінні порівняно з твердненням у воді свідчить про позитивний вплив на порову структуру шлаколузного бетону як добавок солей, так і агресивного середовища.

Зменшення загальної пористості шлаколузних бетонів обумовлено зменшенням частки умовно замкнутих пор (рис.4.9, б) порівняно з контрольним складом внаслідок заростання гідросилікатним гелем.

Таблиця 4.4 – Показники порової структури шлаколузних бетонів при твердненні впродовж 90 діб у воді і 90 циклів зволоження і висушування

Марк. складу	Середня густина сухого бетону, кг/м ³	Водопоглинання	Об'єм відкритих капілярних пор	Об'єм умовно закритих пор	Загальний об'єм пор
Тверднення впродовж 90 діб у воді					
СК	1992,2	7,5	15,0	12,9	27,8
СН	1999,2	6,8	13,6	14,0	27,6
СТ	1941,4	7,2	14,1	15,6	29,7
СМ	2045,7	6,9	14,1	11,7	25,9
МК	1962,9	6,4	12,7	18,3	28,9
МН	2036,7	6,2	12,6	13,6	26,2
МТ	2025,8	6,1	12,3	14,3	26,6
ММ	2018,0	6,8	13,6	13,3	26,9
Тверднення впродовж 90 циклів зволоження і сушіння					
СК	2010,9	7,1	14,3	12,8	27,1
СН	1984,2	6,7	13,2	14,9	28,1
СТ	1912,1	6,7	12,8	17,9	30,7
СМ	1954,5	6,6	12,9	16,2	29,2
МК	1973,4	6,1	12,0	16,5	28,5
МН	2167,2	4,7	10,3	11,2	21,5
МТ	2129,7	5,2	11,0	11,9	22,8
ММ	2045,9	6,3	12,9	12,9	25,9

а)



б)

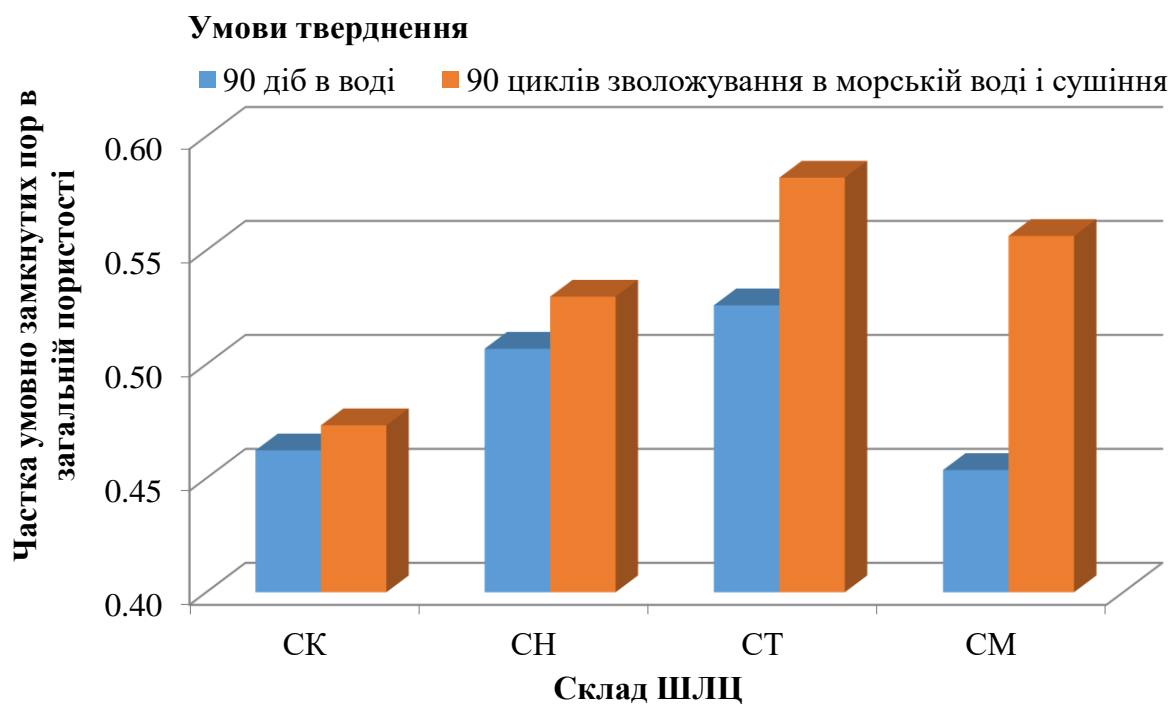
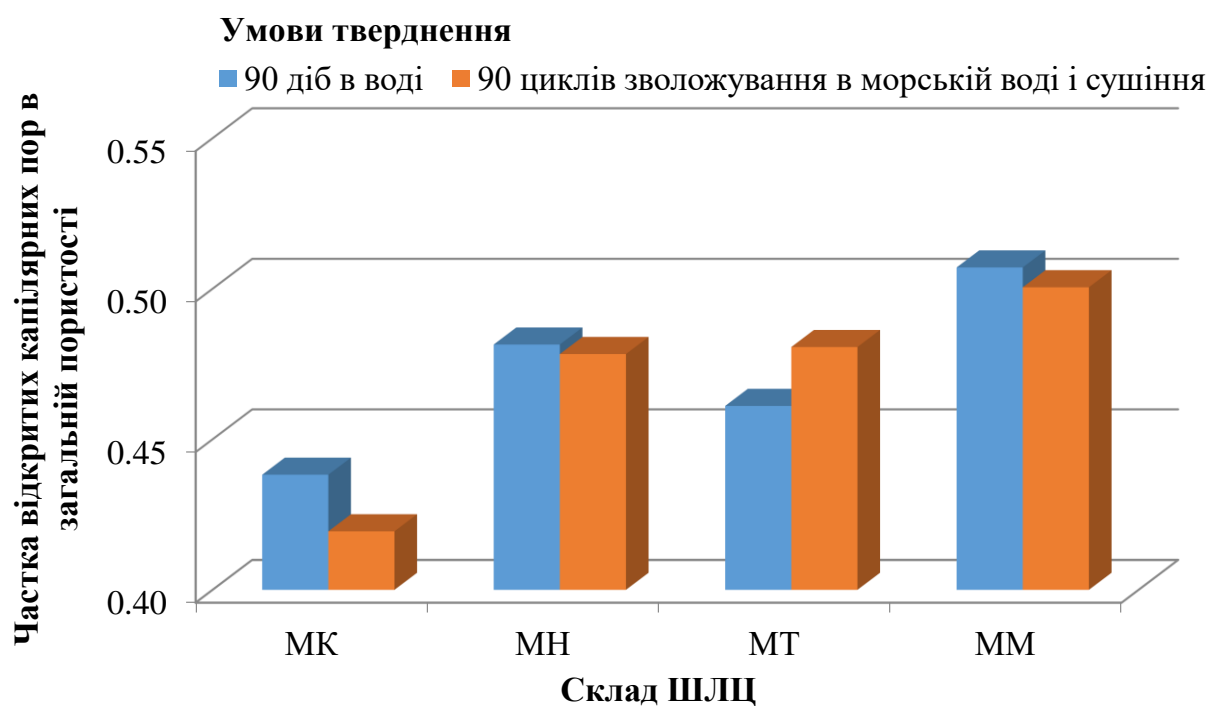


Рисунок 4.8 – Вплив солей сильних кислот і морської води на показники порової структури шлаколужного бетону на основі соди кальцинованої при різних умовах тверднення: а – об’єм відкритих капілярних пор; б – об’єм умовно замкнутих пор

а)



б)

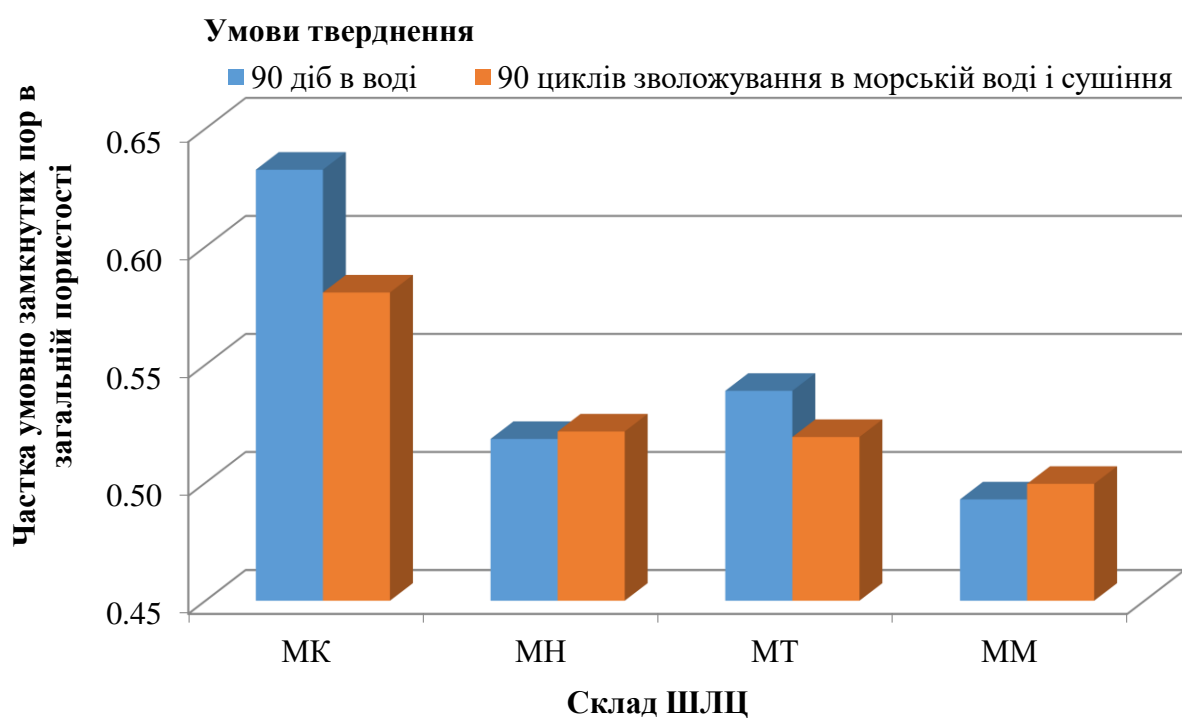


Рисунок 4.9 – Вплив солей сильних кислот і морської води на показники порової структури шлаколужного бетону на основі метисилікату натрію при різних умовах тверднення: а – об’єм відкритих капілярних пор; б – об’єм умовно замкнутих пор

Таким чином, показано вплив аніонної складової лужного компоненту на зміни порового простору шлаколужного бетону, модифікованого солями сильних кислот і комбінацією солей морської води, який зазнає впливу 90 циклів поперемінного зволоження і висушування. При використанні як лужного компоненту соди кальцинованої не зафіксовано змін загальної пористості. Заміна соди кальцинованої на метасилікат натрію призводить до нівелювання деструктивного впливу перемінного зволоження і висушування, що дає найбільш повно проявити потенціал модифікуючих солей щодо формування порової структури шлаколужного бетону, що запобігає його карбонізації.

Вплив добавок солей сильних кислот і морської води на щільність структури пластифікованого шлаколужного бетону було оцінено за швидкістю поширення ультразвуку. Згідно значенням швидкості поширення ультразвукової хвилі склади шлаколужних бетонів на основі соди кальцинованої, модифіковані добавками солей сильних кислот і комбінацією солей морської води, при твердненні в воді впродовж 90 діб характеризуються більш щільною структурою порівняно з контрольним складом. Ущільнення структури бетону, модифікованого NaNO_3 , Na_3PO_4 і комбінацією солей морської води супроводжується збільшенням швидкості поширення ультразвуку на 16,97, 6,47 і 1,32 % (рис.4.10).

Тверднення шлаколужного бетону впродовж 90 циклів зволоження в морській воді і висушування призводить до зменшення щільності структури. Деструктивний вплив агресивного середовища на щільність структури відображений в зменшенні швидкості поширення ультразвуку на 4,58 % для контрольного складу і в межах 4,77...5,90 % для складів, модифікованих солями сильних кислот і морською водою.

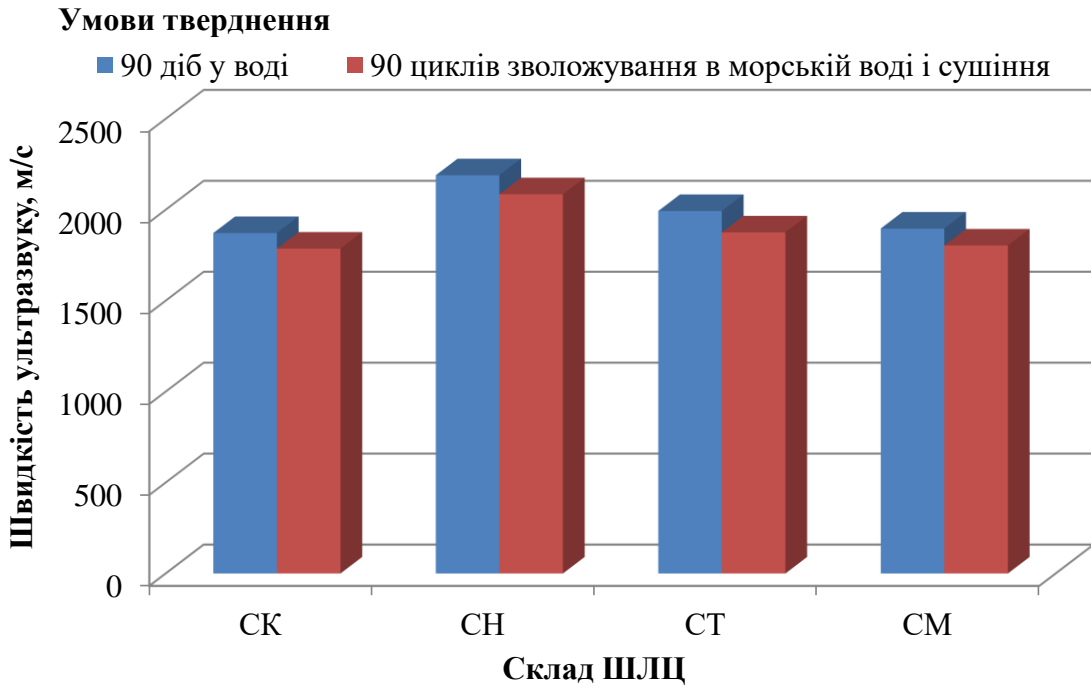


Рисунок 4.10 – Вплив солей сильних кислот і морської води на швидкість поширення ультразвуку в структурі шлаколужного бетону на основі соди кальцинованої при різних умовах тверднення

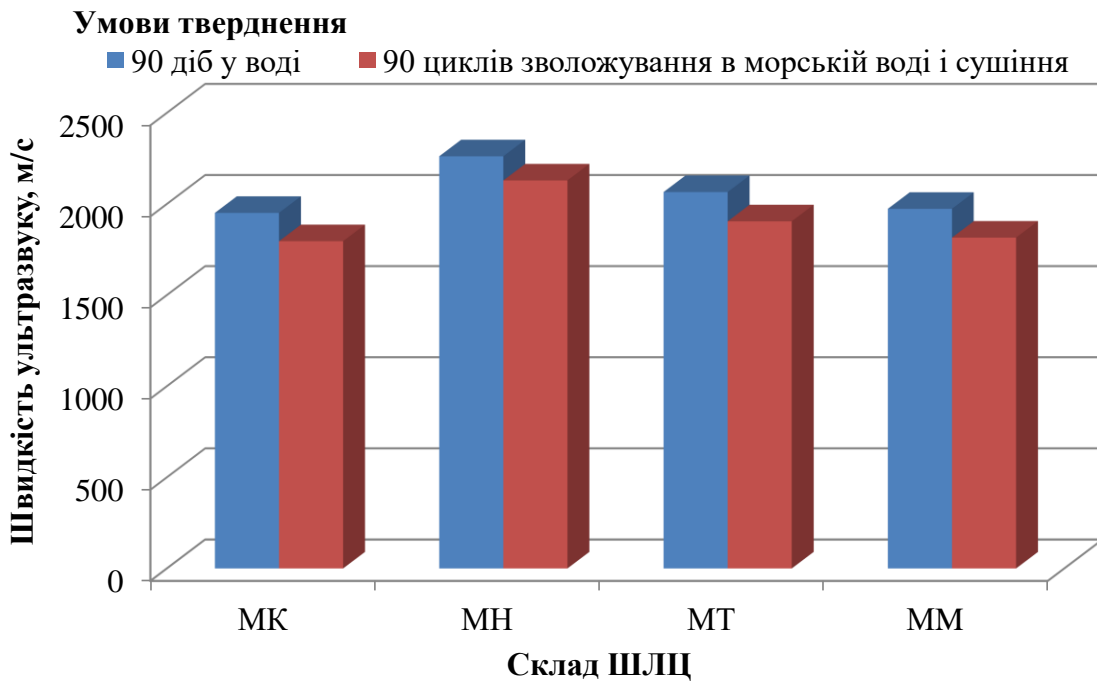


Рисунок 4.11 – Вплив солей сильних кислот і морської води на швидкість поширення ультразвуку в структурі шлаколужного бетону на основі метасилікату натрію при різних умовах тверднення

Збільшення швидкості поширення ультразвуку на 4,23 % для контрольного складу шлаколужного бетону на основі метасилікату натрію (рис.4.11) порівняно з аналогом на основі соди кальцинованої (рис.4.10) при твердненні в воді свідчить про залежність щільності структури шлаколужного бетону від аніонної складової лужного компоненту.

Спостерігається конструктивний вплив солей сильних кислот і морської води на формування більш щільної структури шлаколужних бетонів на основі метасилікату натрію. Такий ефект прослідковується по збільшенню швидкості поширення ультразвуку складів бетону, модифікованого NaNO_3 , Na_3PO_4 і комбінацією солей морської води, порівняно з контрольним складом на 16,74, 5,0, 0,97 % при твердненні в воді. Погіршення щільності структури внаслідок деструктивної дії агресивного середовища зумовлює зменшення швидкості поширення ультразвуку відносно аналогів, що тверднули в воді. Швидкість поширення ультразвуку зменшується на 8 % для контрольного складу і в межах 5,87-8,01 % для модифікованих складів шлаколужного бетону при твердненні впродовж 90 циклів поперемінного зволоження і висушування на відміну від 90 діб тверднення у воді.

4.2.3 Вивчення процесу карбонізації структури бетону

Глибину карбонізації визначали за товщиною шару з меншою інтенсивністю забарвлення, ніж у некарбонізованому шарі зразку шлаколужного бетону, після розбризкування 0,1 % розчину фенолфталеїну в етиловому спирті на переріз зразків відразу після їх розлому навпіл.

Глибина карбонізації контрольного складу шлаколужного бетону на основі соди кальцинованої після тверднення впродовж 90 циклів зволоження в морській воді і висушування становить 2 мм (рис.4.12, а). Склади шлаколужного бетону, модифіковані NaNO_3 , Na_3PO_4 і комбінацією солей морської води характеризуються глибиною карбонізації 1, 2 і 2 мм відповідно.

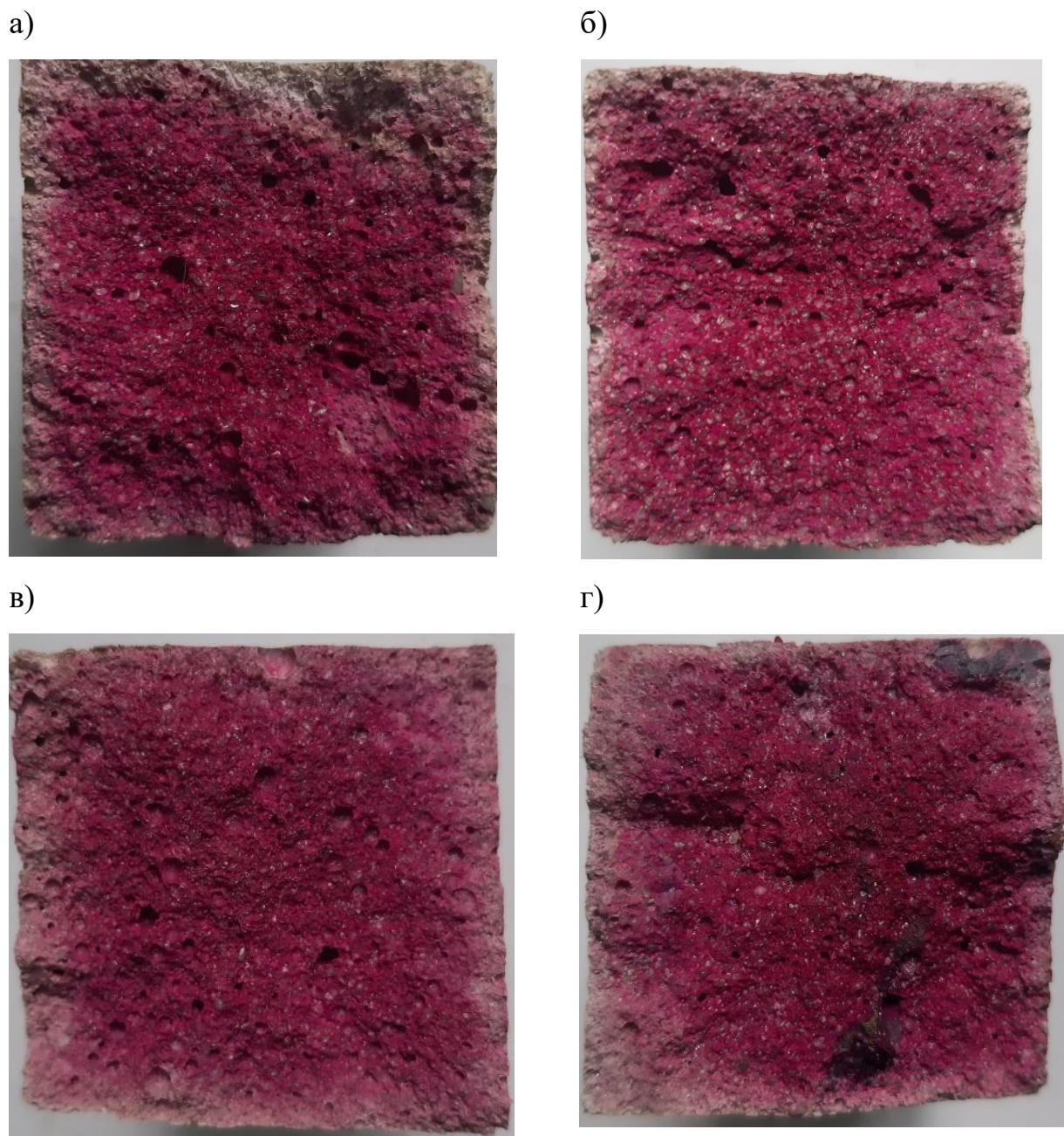


Рисунок 4.12 – Глибина карбонізації в структурі шлаколужного бетону на основі соди кальцинованої при твердненні впродовж 90 циклів зволоження і висушуння: *а* – склад СК; *б* – склад СН; *в* – склад СТ; *г* – склад СМ

В контрольному складі шлаколужного бетону на основі метасилікату натрію глибина карбонізації становить 2 мм. Модифіковані солями NaNO_3 , Na_3PO_4 і комбінацією солей морської води склади шлаколужного бетону

характеризуються глибиною карбонізації 1 мм у випадку солей і 2 мм при використанні морської води.

а)



б)



в)



г)



Рисунок 4.13 – Глибина карбонізації в структурі шлаколужного бетону на основі метасилікату натрію при твердненні впродовж 90 циклів зволоження і висушування: *а* – склад МК; *б* – склад МН; *в* – склад МТ; *г* – склад ММ

Таким чином, зафіксовано позитивний вплив ССК і морської води на протидію карбонізації, що пояснюється збільшенням щільності структури, особливо при використанні як лужного компонента метасилікату натрію.

4.3 Висновки до розділу 4

1. На основі критичного аналізу проблеми карбонізації хімічно пластифікованого шлаколужного бетону визначено значимі чинники дифузії вуглекислого газу в структуру і експериментально обґрунтовані ефективні заходи по раціональному обмеженню карбонізації в його захисному шарі. Основними чинниками, які визначають інтенсивність карбонізації шлаколужного бетону є лужний компонент (вид, силікатний модуль, вміст), хімічний склад алюмосилікатного компонента (в т.ч. вміст MgO), відносна вологість оточуючого середовища. Аніонна складова солей сильних кислот є основним фактором впливу на обмеження карбонізації в структурі шлаколужного бетону.

2. Запропоновано методику випробування карбонізації пластифікованого шлаколужного бетону, який використовується в конструкціях, поверхні яких періодично знаходяться в контакт з морською водою. Вказане агресивне середовище класифікується як комбінація класів впливу XC4 (періодичний контакт з морською водою)+XS3. Доцільність методики обумовлена відсутністю об'єктивної оцінки стану карбонізації шлаколужного бетону в умовах підвищеної концентрації CO₂. Вказана особливість не дає можливості моделювати в умовах прискореної карбонізації атмосферні цикли зволоження і висушування, яким піддаються шлаколужні матеріали при експлуатації, і обумовлює доцільність використання запропонованої методики.

3. Визначено, що введення добавки NaNO₃ до складу пластифікованого шлаколужного бетону на основі метасилікату натрію, що зазнає дії агресивного середовища комбінованого класу впливу XC4+XS3 впродовж 90

діб, забезпечує ущільнення структури, а також зниження загальної пористості на 24,6 %, що обумовлює підвищення міцності на згин і міцності на стиск матеріалу на 8,3 і 7,5 %. Заміна добавки NaNO_3 на Na_3PO_4 призводить до незначного падіння міцності на згин і міцності на стиск на 8,3 і 5,2 % внаслідок сповільнюючого ефекту добавки на кінетику структуроутворення. У разі використання як лужного компонента соди кальцинованої при модифікації шлаколужного бетону солями у вигляді NaNO_3 і Na_3PO_4 спостерігається ущільнення структури внаслідок заповнення порового простору гідросилікатним гелем. При цьому на зниження загальної пористості ефекту солей не зафіксовано. Ефективність впливу модифікуючих добавок на міцнісні властивості шлаколужного бетону на соді кальцинованої і метасилікату натрію аналогічна.

4. Показано позитивний вплив морської води на підвищення щільності пластифікованого шлаколужного бетону, а також зменшення його загальної пористості на 9,2 % при твердненні в умовах перемінного зволоження і висушування впродовж 90 діб. Однак, при цьому спостерігається зменшення міцності на згин і на стиск бетону на 20,0 і 14,8 %. Вказане може бути обумовлено зменшенням концентрації лужного компонента в поровому розчині внаслідок обмінної реакції з сульфатом магнію MgSO_4 , який є однією з основних солей в складі морської води, що призводить до утворення осаду в вигляді MgCO_3 і MgSiO_3 в разі використання соди кальцинованої і метасилікату натрію як лужних компонентів. Формування вказаних новоутворень в поровому просторі призводить до ущільнення структури бетону, однак не забезпечує формування міцнісних властивостей. Отже, використання морської води при замішуванні шлаколужного бетону обумовлює необхідність зв'язування NaCl і MgSO_4 як основних солей в її складі для запобігання ризику корозії арматури і зменшення міцності бетону внаслідок обмінної реакції з лужним компонентом.

5. Особливості впливу солей сильних кислот на властивості пластифікованого шлаколужного бетону обумовлюють ефективність їх

використання для протидії карбонізації в структуру матеріалу. У разі використання як лужного компоненту як метасилікату натрію, так і соди кальцинованої, модифікація бетону добавками NaNO_3 і Na_3PO_4 призводить до зменшення глибини карбонізації з 2 до 1 мм на 90 добу тверднення в умовах поперемінного зволоження та висушування. Замішування шлаколужного бетону морською водою не забезпечує зменшення глибини карбонізації, що також обумовлює доцільність вживання заходів по зв'язуванню солей морської води для підвищення ефективності її використання.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЇ АРМАТУРИ В БЕТОНІ

5.1 Дослідження процесу корозії арматури у конструкціях прискореним методом

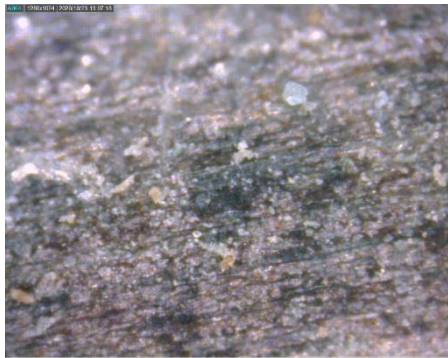
Запропонований захід протидії поширення карбонізації в структурі пластифікованого шлаколужного бетону, який полягає у модифікації солями сильних кислот, є складовою в комплексі методів запобігання корозії сталевій арматури. Таким чином, солі сильних кислот, вплив яких на процеси структуроутворення шлаколужного цементу і властивості бетону на його основі як факторів карбонізації, використано для модифікації сумісно з комплексом добавок у складі портландцементу, глиноземистого цементу і кліноптилоліту з метою забезпечення пасивного стану арматури в шлаколужному бетоні. Зазначений комплекс запропоновано у розділі 3.2 як засіб для управління транспортними властивостями пластифікованих шлаколужних бетонів щодо іонів Cl^- і SO_4^{2-} шляхом хемосорбції гелевими фазами, хімічному зв'язуванню в AFm фази та оклюдуванню як в структурі цеоліт-вміщуючої добавки, так і гідратних новоутворень у вигляді лужних гідроалюмосилікатів.

Сумісний вплив комплексної добавки на захисні властивості пластифікованого шлаколужного бетону на основі метасилікату натрію шляхом обмеження транспорту іонів з агресивного середовища комбінованого класу впливу XC4 (морська вода)+XS3 оцінено за втратами маси сталевих стрижнів. Порівняно втрати маси сталевих стрижнів, вийнятих з пластифікованого шлаколужного бетону, модифікованого солями сильних кислот і комбінацією солей морською води (табл.5.1), після 90 циклів поперемінного зволоження і висушування.

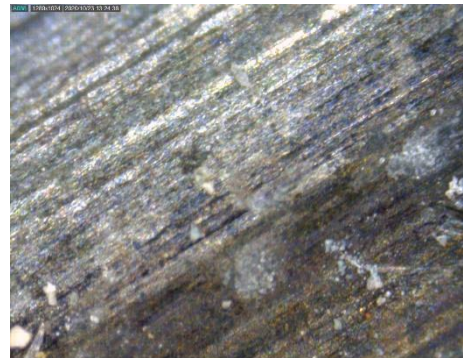
Арматурні стрижні, видобуті з зразків травили в 10 % розчині соляної кислоти для видалення залишків цементного каменю, після чого зважували з точністю до 0,001 г.

Відсутність продуктів корозії на поверхні сталеві арматури підтверджено при оптичному спостереженні за станом поверхні сталі за допомогою цифрового мікроскопа Dino-lite Pro при збільшенні у 500 разів (рис.5.1).

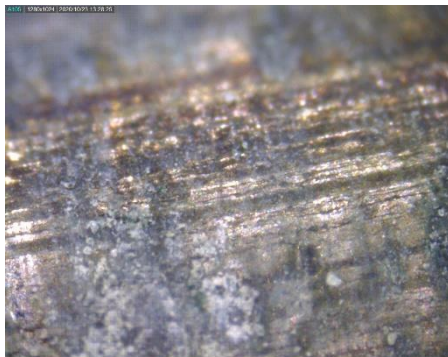
а)



б)



в)



г)

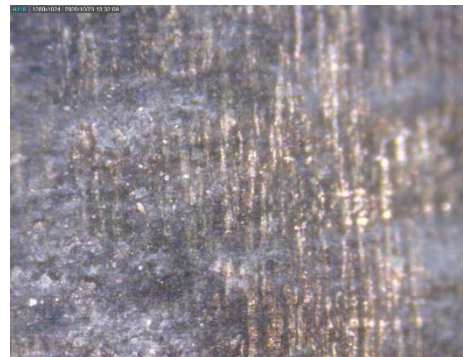


Рисунок 5.1 – Стан сталевих стрижнів, видобутих з пластифікованих шлаколужних бетонів на основі метасилікату натрію при твердненні впродовж 90 циклів зволоження і висушування: *a* – АМТ, *б* – АМН, *в* – АМТК, *г* – АМНК

Таблиця 5.1 – Склади шлаколузних бетонів, отриманих з сумішей консистенції марки за рухомістю П12, для визначення стану сталевий арматури

Маркування складу	Вміст компонентів, %											В/Ц
	ГДШ	МС	ЛСТ	Na ₃ PO ₄	NaNO ₃	Солі морської води	ПЦ	ГЛЦ	Клино- птилоліт	Пісок Гусарівського родовища	Пісок дніпровсь- кий	
АМК	22,08	2,87	0,20	–	–	–	–	–	–	37,43	37,43	0,40
АММ	22,08	2,87	0,20	–	–	–	–	–	–	37,43	37,43	0,44
АМТ	22,01	2,86	0,20	0,33	–	–	–	–	–	37,30	37,30	0,40
АМН	22,00	2,86	0,20	–	0,38	–	–	–	–	37,28	37,28	0,40
АМТК	21,47	2,79	0,19	0,32	–	–	0,83	0,38	1,21	36,40	36,40	0,40
АМНК	21,47	2,79	0,19	–	0,32	–	0,83	0,38	1,21	36,40	36,40	0,40
АММК	21,46	2,79	0,19	–	–	0,37	0,83	0,38	1,21	36,38	36,38	0,44

Таблиця 5.2. Вплив модифікуючих добавок на стан сталевих стрижнів в пластифікованому шлаколужному бетоні після 90 циклів поперемінного зволоження в морській воді і висушування.

Склад ШЛЦ бетону	Втрати за масою, г/м ²
АМК	1,34
АММ	1,09
АМТ	1,00
АМН	0,94
АМТК	0,61
АМНК	0,49
АММК	0,73

В загальному випадку, втрати маси сталевих стрижнів, вийнятих з пластифікованого шлаколужного бетону після 90 діб впливу агресивного середовища класу впливу ХС4+ХС3 є меншими за регламентоване значення 10 г/м² (ДСТУ Б В.2.6-181), при якому вважається, що бетон втрачає захисні властивості по відношенню до сталеві арматури.

Втрати маси стрижнів, вбудованих в шлаколушний бетон при використанні солей сильних кислот і морської води менші в 1,23-1,43 рази порівняно з контрольним, що свідчить про їх позитивний вплив на стан арматури внаслідок ущільнення структури. При чому, ефективність модифікуючих добавок, оцінена за втратою маси, зменшується в ряду: нітрат натрію>фосфат натрію>комбінація солей морської води. Вказаний ряд ефективності корелює з іншими ефектами впливу добавок на властивості шлаколужного бетону, які було визначено в попередніх розділах.

Сумісний вплив модифікуючих добавок-солей з комплексом добавок у складі портландцементу, глиноземистого цементу і кліноптилоліту, забезпечує додаткове посилення захисних властивостей шлаколужного бетону до сталеві арматури внаслідок формування більш щільної структури, що відображується у зменшенні втрат мас відносно аналогів, модифікованих тільки солями в 1,49-1,91 рази.

5.2 Дослідження процесу корозії арматури у конструкціях у природних умовах

Сумісний вплив комплексної добавки на захисні властивості пластифікованого шлаколужного бетону на основі метасилікату натрію шляхом обмеження транспорту іонів з агресивного середовища комбінованого класу впливу ХС4 (морська вода)+XS3 оцінено за втратами маси сталевих стрижнів. Порівняно втрати маси сталевих стрижнів, вийнятих з пластифікованого шлаколужного бетону, модифікованого солями сильних кислот і комбінацією солей морською води (табл.5.1), після 180 та 360 діб тверднення у морській та звичайній водах.

Арматурні стрижні, видобуті з зразків травили в 10 % розчині соляної кислоти для видалення залишків цементного каменю, після чого зважували з точністю до 0,001 г.

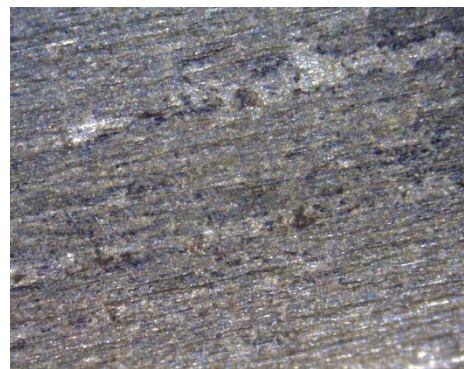
Відсутність продуктів корозії на поверхні сталевій арматури підтверджено при оптичному спостереженні за станом поверхні сталі за допомогою цифрового мікроскопа Dino-lite Pro при збільшенні у 500 разів (рис.5.2, 5.3, 5.4, 5.5).

а)



в)

б)



г)

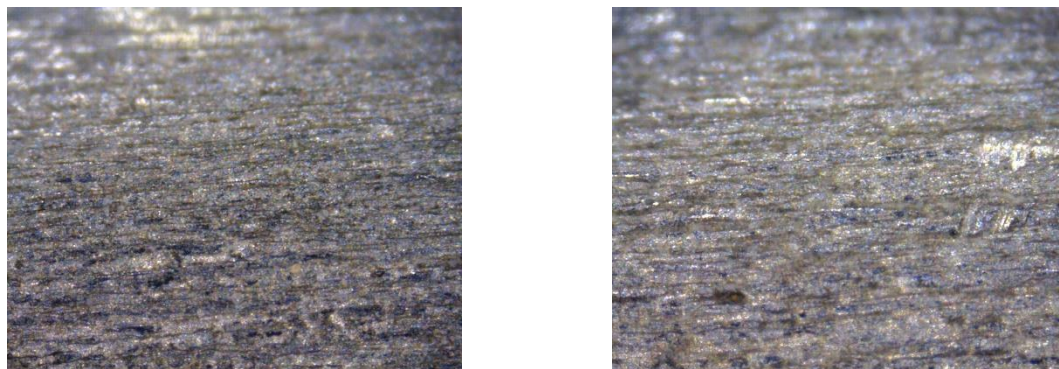


Рисунок 5.2 – Стан сталевих стрижнів, видобутих з пластифікованих шлаколузних бетонів на основі метасилікату натрію при твердненні впродовж 180 діб у воді: а – АМТ, б – АМН, в – АМТК, г – АМНК

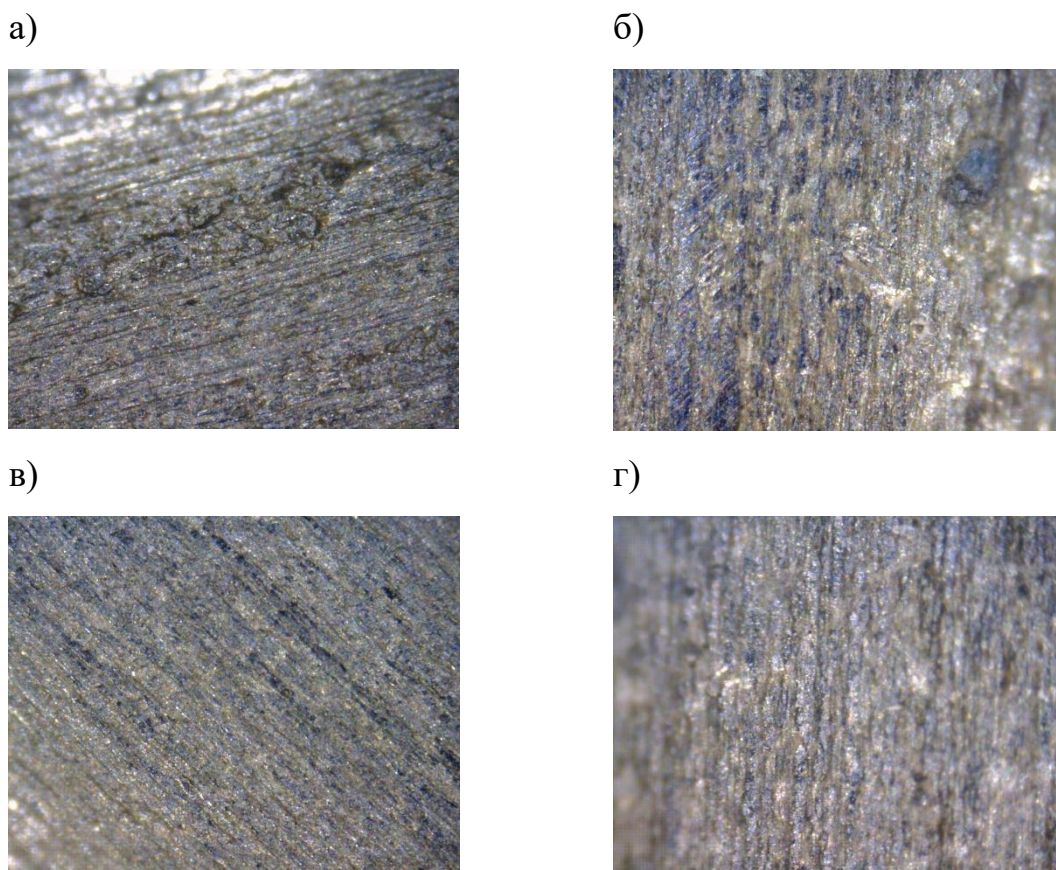
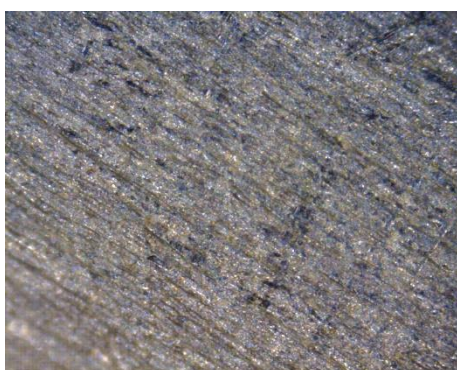


Рисунок 5.3 – Стан сталевих стрижнів, видобутих з пластифікованих шлаколузних бетонів на основі метасилікату натрію при твердненні впродовж 180 діб у морській воді: а – АМТ, б – АМН, в – АМТК, г – АМНК

Таблиця 5.3. Вплив модифікуючих добавок на стан сталевих стрижнів в пластифікованому шлаколужному бетоні після 180 діб тверднення.

Склад шлаколужного бетону	Втрати за масою, г/м ² , при витримуванні	
	у воді	у морській воді
АМТ	0,99	1,03
АМН	0,95	0,96
АМТК	0,63	0,65
АМНК	0,51	0,52

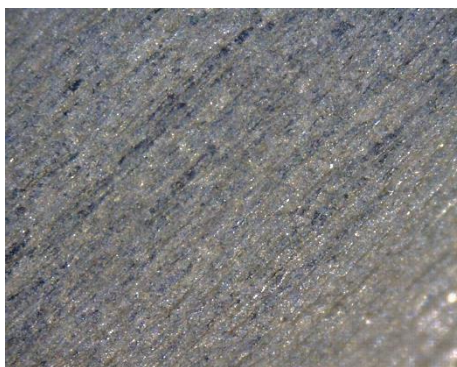
а)



б)



в)



г)



Рисунок 5.4 – Стан сталевих стрижнів, видобутих з пластифікованих шлаколужних бетонів на основі метасилікату натрію при твердненні впродовж 360 діб у воді: а – АМТ, б – АМН, в – АМТК, г – АМНК

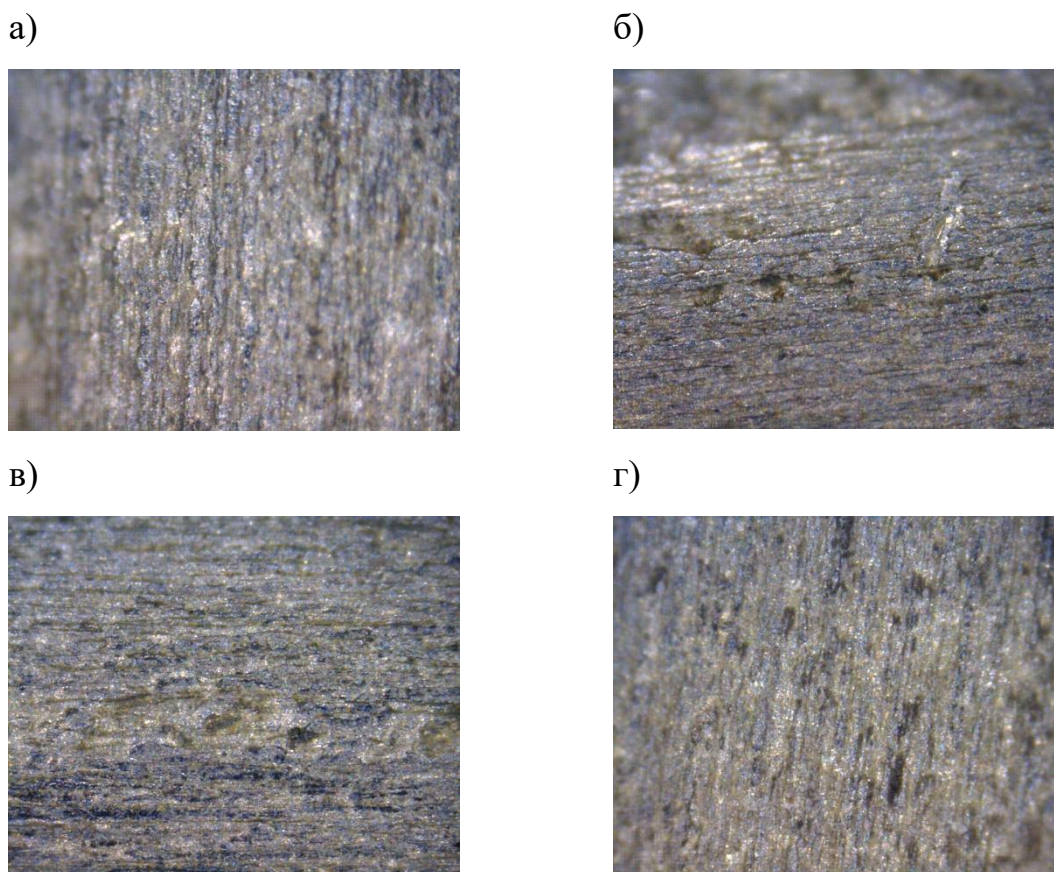


Рисунок 5.5 – Стан сталевих стрижнів, видобутих з пластифікованих шлаколузних бетонів на основі метасилікату натрію при твердненні впродовж 360 діб у морській воді: а – АМТ, б – АМН, в – АМТК, г – АМНК

Таблиця 5.4. Вплив модифікуючих добавок на стан сталевих стрижнів в пластифікованому шлаколузному бетоні після 360 діб тверднення.

Склад шлаколузного бетону	Втрати за масою, г/м ² , при витримуванні	
	у воді	у морській воді
АМТ	1,05	1,07
АМН	0,97	0,99
АМТК	0,66	0,69
АМНК	0,54	0,56

В загальному випадку, втрати маси сталевих стрижнів, вийнятих з пластифікованого шлаколузного бетону після 180 та 360 діб тверднення як у звичайній воді, так і у морській, є меншими за регламентоване значення 10 г/м²

(ДСТУ Б В.2.6-181), при якому вважається, що бетон втрачає захисні властивості по відношенню до сталевій арматури.

Сумісний вплив модифікуючих добавок-солей з комплексом добавок у складі портландцементу, глиноземистого цементу і кліноптилоліту, забезпечує додаткове посилення захисних властивостей шлаколужного бетону до сталевій арматури внаслідок формування більш щільної структури, що відображується у зменшенні втрат мас відносно аналогів, модифікованих тільки солями майже в 2 рази.

5.3 Висновки по розділу

1. Підтверджено ефективність використання солей сильних кислот і морської води сумісно з комплексом добавок, який містить портландцемент, глиноземистий цемент і кліноптилоліт, як засобу запобігання корозії сталевій арматури в пластифікованому шлаколужному бетоні. Показано, що після 90 діб тверднення в умовах дії агресивного середовища комбінованого класу впливу ХС4+ХС3 модифікований шлаколушний бетон характеризується високими захисними властивостями, що підтверджується значеннями втрати маси стрижнів, вбудованих в зразки шлаколужного бетону, в 1,8...2,7 рази меншими в порівнянні з немодифікованим аналогом при використанні метасилікату натрію як лужного компоненту.

2. Показано, що після 180 та 360 діб тверднення у звичайній та морській воді модифікований солями сильних кислот та комплексною добавкою шлаколушний бетон також характеризується високими захисними властивостями, що підтверджується значеннями втрати маси стрижнів в 1,9...2,4 рази меншими в порівнянні з немодифікованим аналогом при використанні як лужного компоненту метасилікату натрію.

РОЗДІЛ 6

ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВА АПРОБАЦІЯ РОЗРОБЛЕНОГО МАТЕРІАЛУ

6.1 Дослідно-промислова апробація виготовлення лужних бетонів на основі рухливих бетонних сумішей з підвищеними захисними властивостями по відношенню до сталевій арматури

Аналіз сучасних тенденцій в світовому матеріалознавстві свідчить, що економічні, технологічні і екологічні аспекти є пріоритетними при використанні цементів, альтернативних портландцементу, при забезпеченні їх ефективності в бетонах нового покоління при зведенні стратегічних споруд спеціального призначення, в т.ч. фортифікаційних, морських портів, фундаментів мостів, тунелів, тощо, що функціонують в умовах дії агресивних середовищ. Довговічність бетонів, отриманих із жорстких бетонних сумішей на шлаколуужних цементах, доведена практично 60-ти річним досвідом експлуатації та поширенням у світовій науковій спільноті досліджень, спрямованих на використання таких цементів. Однак із переходом на монолітне будівництво виникла необхідність в бетонних сумішах з високою легкоукладальністю, що спричинює зміни у структурі бетону. Враховуючи цей факт, а також встановлені у розділах 4 та 5 високі експлуатаційні та технологічні властивості розроблених бетонних сумішей та бетонів на їх основі було запропоновано провести дослідну апробацію бетонних сумішей з високими захисними властивостями по відношенню до сталевій арматури.

Для реалізації проекту в період з 24 червня по 26 липня 2023 р. на базі ТОВ «ВІТАЛ «СПЕЦБЕТОН» за участю фахівців НДІВМ КНУБА було випущено дослідну партію бетонних виробів на основі рекомендованих у Розділі 4 рецептур.

Як основний компонент в'язучої речовини використовували шлаколузний цементу типу ЛЦЕМ І за ДСТУ Б В.2.7-181, питомою поверхнею $470 \text{ м}^2/\text{кг}$ за Блейном. Цемент було підготовлено на базі НДІВМ з використання промислово доступних матеріалів.

Як алюмосилікатний компонент шлаколузних цементів було використано доменний гранульований шлак виробництва ВАТ «ММК ім. Ілліча» (Маріуполь, Україна) 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 $84,0 \%$.

Як лужні компоненти цементів було використано метасилікат натрію п'ятиводний $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (МС) згідно з ТУ 2145-5225, ТУ 7004-01-2002 та соду кальциновану технічну Na_2CO_3 згідно з CAS 497-19-8. Лужні компоненти використовували в сухому порошкоподібному стані.

Як ПАР з пластифікуючим ефектом дії використовували лігносульфонат натрію виробництва «Vorrespers» (Норвегія);

Як мінеральні добавки для посилення оклюдувальної функції шлаколузних цементів було використано:

– портландцемент ПЦ І-500Р-Н виробництва ПРАТ «Дікергофф Цемент Україна», питома поверхня $S_{\text{пит}}=350 \text{ м}^2/\text{кг}$ (за Блейном). Фазовий склад представлений мінералами C_3S ($62,8 \%$), C_2S ($16,3 \%$), C_3A ($6,1 \%$) та C_4AF ($14,8 \%$);

Приготування бетонної суміші виконували на стандартному бетонозмішувальному вузлі виробництва компанії Simen з робочим об'ємом замісу $1,0 \text{ м}^3$.

У якості бетонного виробу для проведення апробації було обрано залізобетонні вантажі противаг для ліфтів.

Готові вироби характеризуються такими показниками:

- середня густина бетону– 2470 кг/м³;
- міцність при стиску – 35,8 МПа;

Загальний об'єм виготовлених виробів становив 10 м³.

Вироби було випробувано за стандартною методикою оцінювання відповідності залізобетонних виробів вимогам як противаг для ліфтів, та встановлено, що за результатами тесту вироби відповідають всім встановленим вимогам щодо цілісності конструкції після випробування.

Дослідну партію виробів поставлено споживачу продукції. Випробування збереженості арматури буде проведено під час технічної ревізії через 5 років експлуатації.

6.2. Висновки до розділу

1. Проведено дослідну апробацію виготовлення залізобетонних виробів на основі розроблених складів бетонної суміші на основі модифікованих лужних цементів та встановлено, що бетонні вироби за своїми функціональними властивостями відповідають всім вимогам щодо противаг для ліфтів.
2. Дослідну партію виробів поставлено споживачу продукції. Випробування збереженості арматури буде проведено під час технічної ревізії через 5 років експлуатації.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив композиційного складу і особливостей мікроструктури шлаколужного цементу на транспорт іонів Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} в шлаколужному бетоні, отриманому із високорухливих сумішей та встановлено, що головними продуктами гідратації є низькоосновні гідросилікати кальцію CSH (В), гідроалюмінати, кальцит та *Afm*-фази у вигляді солей Фріделя, моносольфоалюмінату кальцію та солі Кузеля. Введення добавок глиноземистого цементу, портландцементу і кліноптилоліту в складі комплексної добавки сприяє найбільш ефективного зв'язування іонів Cl^- і SO_4^{2-} та ущільненню структури цементної матриці.
2. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість отримання лужних цементів з підвищеними захисними властивостями по відношенню до сталевій арматури за рахунок оптимізації складових в системах «шлак - лужний компонент – комплексна добавка» та досліджено процеси структуроутворення і формування властивостей штучного каменю при використанні різних лужних компонентів та розчинів замішування.
3. Оптимізовано склади лужних цементів з використанням солей сильних кислот та визначено, що введення добавок $NaNO_3$, Na_3PO_4 і $NaCl$ до складу шлаколужного цементу призводить до додаткового ущільнення мікроструктури штучного каменю і підвищенням міцності внаслідок збільшення ступеня закристалізованості гідратних новоутворень, а також інтенсифікації кінетики структуроутворення цементу. Визначено, що ефективність солей сильних кислот за їх впливом на кінетику структуроутворення зменшується в ряду: нітрат натрію > хлорид натрію > фосфат натрію.
4. Оптимізовано склади шлаколужних бетонів з використанням комплексної добавки, солей сильних кислот та морської води як середовища замішування. Зниження загальної пористості та підвищення щільності

структури внаслідок заповнення порового простору гідросилікатним гелем, а також зменшення глибини карбонізації підтверджують отримання штучного каменю з високими захисними властивостями по відношенню до сталевій арматури.

5. Підтверджено ефективність використання солей сильних кислот і морської води сумісно з комплексом добавок, який містить портландцемент, глиноземистий цемент і кліноптилоліт, як засобу запобігання корозії сталевій арматури в пластифікованому шлаколужному бетоні. Показано, що після 90 діб тверднення в умовах дії агресивного середовища комбінованого класу впливу XC4+XS3 модифікований шлаколушний бетон характеризується високими захисними властивостями, що підтверджується значеннями втрати маси стрижнів, вбудованих в зразки шлаколужного бетону, в 1,8...2,7 рази меншими в порівнянні з немодифікованими аналогами. Після 180 та 360 діб тверднення в природніх умовах значення втрати маси сталевих стрижнів суттєво не збільшуються, що також підтверджує посилення захисних властивостей шлаколужного бетону до сталевій арматури внаслідок формування більш щільної структури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Criado M., Provis J. L. Alkali activated slag mortars provide high resistance to chloride-induced corrosion of steel. *Frontiers in Materials*. 2018, 5. 34. doi: <https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00034>.
2. Böhni H. *Corrosion in Reinforced Concrete Structures*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2005. 248 p.
3. Steel corrosion in reinforced alkali-activated materials / S. Mundra, S. A. Bernal, M. Criado et al. *RILEM Tech. Lett.* 2017. Vol. 2, P. 33–39. doi: <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2017.39>.
4. Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes / S. Mundra, M. Criado, S. A. Bernal, J. L. Provis. *Cement Conc. Res.* 2017. Vol. 100, P. 385–397. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.006>.
5. Influence of slag composition on the stability of steel in alkali-activated cementitious materials / M. Criado, S. A. Bernal, P. Garcia-Tricanes, J. L. Provis *J.Mat. Sci.* 2018. 53. P. 5016–5035. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1919-3>.
6. *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis* / L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri et al. Oxford, UK: John Wiley & Sons, 2013. 434 p.
7. Huang R., Chang J.-J., Wu J.-K. Correlation between corrosion potential and polarization resistance of rebar in concrete. *Mater. Lett.* 1996. 28, P. 445–450.
8. Performance of reinforcing steel in concrete containing silica fume and blast-furnace slag ponded with sodium-chloride solution / P. Gu, J. Beaudoin, M.-H. Zhang, V. Malhotra. *ACI Mater. J.* 2000. 97. P. 254–262. doi: <https://doi.org/10.14359/4620>.
9. Influence of GGBS on durability and corrosion behavior of reinforced concrete / A. Cheng, R. Huang, J.-K. Wu, C.-H. Chen. *Mater. Chem. Phys.* 2005. P. 93, 404–411. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.043>.
10. Yeau K. Y., Kim E. K. (2005). An experimental study on corrosion resistance

- of concrete with ground granulate blast-furnace slag. *Cement Conc. Res.* 2005. 35. P. 1391–1399. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.11.010>.
11. Song, H.-W., Saraswathy, V. Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag - an overview. *J. Hazard. Mater.* 2006. 138. P. 226–233. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.022>.
 12. Potential measurement to determine the chloride threshold concentration that initiates corrosion of reinforcing steel bar in slag concretes / V. Garcia, R. Francois, M. Carcasses, P. Gegout. *Mater. Struct.* 2014. 47. P. 1483–1499. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0130-5>.
 13. Chloride binding and mobility in sodium carbonate-activated slag pastes and mortars / X. Ke, S. A. Bernal, O. H. Hussein, J. L. Provis. *Mater. Struct.* 2017. 50. 252. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1121-8>.
 14. Ke X., Bernal S. A., Provis J. L. Uptake of chloride and carbonate by Mg-Al and Ca-Al layered double hydroxides in simulated pore solutions of alkali-activated slag cement. *Cement Conc. Res.* 2017. 100. P. 1–13. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.015>.
 15. Criado M. The corrosion behaviour of reinforced steel embedded in alkali-activated mortar / Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes, 2015. P. 333–372. doi: <https://doi.org/10.1533/9781782422884.3.333>.
 16. Corrosion of Steel in concrete – Prevention, diagnosis, repair / L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, R. Polder. Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
 17. Runci A., Serdar M., Provis J. Chloride-induced corrosion of steel embedded in alkali-activated materials: state of the art. Simpozij Doktorskog Studija Gradevinarstva. 2019. P. 175 - 185. doi: <https://doi.org/10.5592/CO/PhDSym.2019.15>.

18. Shamsad A. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—a review. *Cem Concr. Compos.* 2003. 24. P. 459–471.
19. Gouda V. Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel: I. immersed in alkaline solutions. *British Corrosion Journal.* 1970. 5(5). P. 198–203.
20. A study on the corrosion of reinforcing bars in alkali-activated fly ash mortars under wet and dry exposures to chloride solutions / C. Monticelli, M. Natali, A. Balbo et al. *Cement and Concrete Research.* 2016. 87. P. 53–63.
21. Shi J., Ming J., Sun W. Electrochemical behaviour of a novel alloy steel in alkali-activated slag mortars. *Cement and Concrete Composites.* 2018. 92 P. 110–124.
22. Chloride transport and the resulting corrosion of steel bars in alkali activated slag concretes / Q. Ma, S. V. Nanukuttan, P. A. M. Basheer. *Mater. Struct.* 2016. 49. P. 3663–3677.
23. Scott A., Alexander M. G. Effect of supplementary cementitious materials (binder type) on the pore solution chemistry and the corrosion of steel in alkaline environments. *Cement and Concrete Research.* 2016. 89. P. 45–55.
24. Babaei M., Castel A. Chloride-induced corrosion of reinforcement in low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. *Materials and Structures.* 2016. 49. P. 3663–3677.
25. The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide film on black steel reinforcement / P. Ghods, O. B. Isgor, G. McRae, T. Miller. *Cement and Concrete Composites.* 2009. 31. P. 2–11.
26. Glasser F., Luke K., Angus M. Modification of cement pore fluid compositions by pozzolanic additives. *Cement and Concrete Research.* 1988. 18. P. 165–178.
27. Roy D., Silsbee M.. Alkali Activated Cementitious Materials: An Overview. *MRS Proceedings.* 1991. 245. 153. <https://doi.org/10.1557/PROC-245-153>
28. Shoesmith D.W., Bailey M. G., Ikeda B. Electrochemical formation of mackinawite in alkaline sulphide solutions. *Electrochim Acta.* 1978. 23. P.

- 1329–1339.
29. Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes / I. Ismail, S. A. Bernal, J. L. Provis *Construction and Building Materials*. 2013. 48. P. 1187–1201.
 30. Schiessl P. Raupach M. Untersuchungen über den kritischen, korrosionsauslösenden Chloridgehalt und die Korrosionsgeschwindigkeit im Stahlbeton. Aachen: Institut für Bauforschung, 1992. Forschungsbericht Nr. F 258.
 31. Materials Science and Technology (a comprehensive treatment), Corrosion and Environmental Degradation. Voll. II. Volume editor: M. Schutze. Wiley-VCH ed., 2000. P. 391–436.
 32. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar / C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, P. Castro. *Cem Concr Res*. 2000. 30. P. 1047–1055.
 33. Yonezawa T., Ashworth V., Procter, Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of steel in concrete, *Corrosion Eng*. Vol.44, No.7, 1989, pp.489-499.
 34. Khan, M.S.H., Kayali, O. (2018). Chloride binding ability and the onset corrosion threat on alkali-activated GBFS and binary blend pastes. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 8, 1023–1039. doi: <https://doi.org/10.1080/19648189.2016.1230522>.
 35. Maes, M., Gruyaert, E., De Belie, N. (2013). Resistance of concrete with blast-furnace slag against chlorides, investigated by comparing chloride profiles after migration and diffusion. *Materials and Structures*, 46 (1-2), 89–103. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9885-3>.
 36. A. M. Rashad, Y. Bai, P. A. M. Basheer. Hydration and properties of sodium sulfate activated slag / *Cement and Concrete Composites*, № 37(1). 20–29. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.12.010>.
 37. De Weerd, K., Orsáková, D., Geiker, M. R. (2014). The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste. *Cement and*

- Concrete Research. 65. P. 30–40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.007>.
38. Clark B. A., Brown P. W. The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds, Part II. 2000. *Cement and Concrete Research* (2000) 30: 233–240.
39. Runci A., Serdar M. Chloride-Induced Corrosion of Steel in Alkali-Activated Mortars Based on Different Precursors. *Materials*. 2020. 13 (22). 5244. P. 175–185.
40. Ye H., Huang L., Chen Z. Influence of activator composition on the chloride binding capacity of alkali-activated slag. *Cement and Concrete Composites*. 2019. 104. 103368. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103368>.
41. Honorio T., Guerra P., Bourdot A. Molecular simulation of the structure and elastic properties of ettringite and monosulfoaluminate. *Cement and Concrete Research*. 2020. 135. 106126. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106126>.
42. Hydration states of AFm cement phases / L. G Baquerizo, T. Matschei, K. L. Scrivener. *Cement and Concrete Research*. 2015. 73. P. 143–157. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011>.
43. Hydration products that provide water-repellency for portland cement-based waterproofing compositions and their identification by physical and chemical methods / A. A. Plugin, O. S. Borziak, O. A. Pluhin et al. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2020. 100. P. 328–335. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-57340-9_40.
44. Bernal S. A., Ke X., Provis J. L. Activation of slags using near-neutral salts: The importance of slag chemistry. The 14th International Congress on Chemistry of Cement. 2015.
45. Aliabdo A., Elmoaty A. M., Emam M. A. Factors affecting the mechanical properties of alkali activated ground granulated blast furnace slag concrete. *Construction and Building Materials*. 2019. 197. P. 339–355. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.086>.

46. A new investigation of the Cl-CO₃²⁻ substitution in AFm phases / A. Mesbah, C. Cau-Dit-Coumes, F. Frizon et al. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011. 94(6). P. 1901–1910. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04305.x>.
47. Geng J., Yang H., Mo L. Effect of attack of sodium sulfate solution on the stability of bounded chloride ions. *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal of Building Materials*. 2015. 18(6). 919–925. doi: <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-9629.2015.06.001>.
48. Klemm A. Ettringite and oxyanion – Substituted Ettringites - their characterization and applications in the fixation of heavy metals: a synthesis of literature. *Portland Cement Association*. 1998. P.13–38.
49. Babae M., Castel A. Chloride diffusivity, chloride threshold, and corrosion initiation in reinforced alkali-activated mortars: Role of calcium, alkali, and silicate content. *Cement and Concrete Research*. 2018. 111. P. 56-71.
50. European Standard EN 206. Concrete – Part 1: Specification, Performance, Production and Conformity. European Committee for Standardisation, 2011.
51. Bernal S. A., Provis J. L. Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014. 97(4). P. 997–1008. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.12831>.
52. Chloride Binding of Cement-Based Materials Subjected to External Chloride Environment – A Review / Q. Yuan, C. Shi, G. De Schutter et al. *Constr. Build. Mater*. 2009. 23 (1). P. 1–13.
53. Gel Nanostructure in Alkali-Activated Binders Based on Slag and Fly Ash, and Effects of Accelerated Carbonation / S. A. Bernal, J. L. Provis, B. Walkley et al. *Cem. Concr. Res*. 2013. 53. 127–144.
54. Lee N. K., Lee H. K. Influence of the slag content on the chloride and sulfuric acid resistances of alkali-activated fly ash/slag paste. *Cement and Concrete Composites*. 2016. 72. P. 168-179.
55. Drying-Induced Changes in the Structure of Alkali-Activated Pastes / I. Ismail, S. A. Bernal, J. L. Provis. *J. Mater. Sci*. 2013. 48 (9). 3566–3577.

56. Chindaprasirt P., Chalee W. Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based geopolymer concrete under marine site. *Construction and Building Materials*. 2014. 63. P. 303–310.
57. Park J. W., Ann K. Y., Cho C.-G. Resistance of alkali-activated slag concrete to chloride-induced corrosion. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015. 273101. doi: <https://doi.org/10.1155/2015/273101>.
58. Mundra S., Bernal S. A., Provis J. L. Corrosion initiation of steel reinforcement in simulated alkali-activated slag pore solution. *1st International Conference of Construction Materials for Sustainable Future, CoMS2017 (Zadar)*. 2017.
59. Criado M., Bernal S. A., Garcia-Triñanes P., Provis J. L. Influence of slag composition on the stability of steel in alkali-activated cementitious materials. *J. Mat. Sci.* 2018. 53. P. 5016–5035. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1919-3>.
60. Tromans D. Anodic polarization behavior of mild steel in hot alkaline sulfide solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1980. 127. P. 1253–1256.
61. X-ray Microtomography Shows Pore Structure and Tortuosity in Alkali-Activated Binders / J. L. Provis, R. J. Myers, C. E White et al. *Cem. Concr. Res.* 2012. 42 (6). P. 855–864.
62. Добавки в бетон: Справ. пособие / В. С. Рамачандран, Р. Ф. Фельдман, М. Коллепарди и др.; Под ред. В.С. Рамачандрана; Пер с англ.. Т.И. Розенберг и С.А. Болдырева; Под ред. А.С. Болдырева и В.Б. Ратинова. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
63. Broomfield, J. P. Corrosion of steel in concrete: Understanding, investigation and repair. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003 240 p.
64. Electrochemical methods for evaluating inhibitors of steel corrosion in concrete / L. Dhouibi, E. Triki, A. Raharinaivo et al. *Br Corros J.* 2000. 35. 145–149.
65. Valcarce M. B., Vazquez M. Phosphate ions used as green inhibitor against

- copper corrosion in tap water. *Corros Sci.* 2010. 52. 1413–1420.
66. J. J. Shi, W. Sun. Effects of phosphate on the chloride-induced corrosion behavior of reinforcing steel in mortars. *Cem. Concr. Compos.* 2014. 45. P. 166-175.
67. Corrosion inhibition mechanism of phosphates for early-age reinforced mortar in the presence of chlorides / D. M. Bastidas, M. Criado, S. Fajardo. *Cem. Concr. Compos.* 2015. 61. P. 1-6.
68. Nahali H., Dhouibi L., Idrissi H. Effect of Na_3PO_4 addition in mortar on steel reinforcement corrosion behavior in 3 % NaCl solution. *Constr. Build. Mater.* 2015. 78. P. 92–101.
69. Enhancement of alkali-activated slag cement concretes crack resistance for mitigation of steel reinforcement corrosion / P. Krivenko, O. Petropavlovskiy, O. Kovalchuk. *E3S Web of Conferences.* 2020. 166. 06001. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016606001>.
70. A prediction study of hydroxyapatite entrapment ability in concrete. / D. M. Bastidas, V. M. La Iglesia, M. Criado. *Constr. Build Mater.* 2010. 24. P. 2646–2649.
71. Raki L., Beaudoin J. J, Mitchell L. Layered double hydroxidelike materials: Nanocomposites for use in concrete. *Cem. Concr. Res.* 2004. 34 (9). P. 1717–1724. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.012>.
72. Multifunctional inhibition based on layered double hydroxides to comprehensively control corrosion of carbon steel in concrete / Y. Cao, S. Dong, D. Zheng. *Corros. Sci.* 126. P. 166–179. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.026>.
73. Florea M. V. A., Brouwers H. J. H. Chloride binding related to hydration products. Part I: Ordinary portland cement. *Cem. Concr. Res.* 2012. 42 (2). P. 282–290 doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.016>.
74. Balonis M., Glasser F. P. Calcium nitrite corrosion inhibitor in portland cement: Influence of nitrite on chloride binding and mineralogy. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. 94 (7). P. 2230–2241. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551->

[2916.2010.04362.x](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.047).

75. Chloride binding of synthetic Ca-Al-NO₃ LDHs in hardened cement paste / Y. Chen, Z. Shui, W. Chen, G. Chen. *Constr. Build. Mater.* 2015. 93. P. 1051–1058. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.047>.
76. Balonis M., Medala M., Glasser F. P. Influence of calcium nitrate and nitrite on the constitution of AFm and AFt cement hydrates. *Adv. Cem. Res.* 2011. 23 (3). P. 129–143. doi: <https://doi.org/10.1680/adcr.10.00002>.
77. The role of hydrotalcite in chloride binding and corrosion protection in concretes with ground granulated blast furnace slag / O. Kayali, M. S. H. Khan, M. S. Ahmed. *Cem. Concr. Compos.* 2012. 34 (8). P. 936–945. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.04.009>.
78. Ye H. Nanoscale attraction between calcium-aluminosilicatehydrate and Mg-Al layered double hydroxides in alkali-activated slag. *Mater. Charact.* 2018. 140. P. 95–102. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.049>.
79. MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders / S. A. Bernal, R. San Nicolas, R. J. Myers. *Cem. Concr. Res.* 2014. 57. P. 33–43. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.003>.
80. Richardson I. G. The calcium silicate hydrates. *Cem. Concr. Res.* 2008. 38 (2). P. 137–158. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>.
81. Ye H., Chen Z. Influence of Nitrate Corrosion Inhibitors on Phase Stability of Alkali-Activated Slag against Chloride Binding and Natural Carbonation. *J. Mater. Civ. Eng.* 2019. 31(8). 04019160. doi: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002830](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002830).
82. Носовський Ю.Л. підлог: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Київ, 2004. 20 с
83. Сидоренко Ю.А. Повышение стойкости шлакощелочных в'язучих и бетонов против высолообразования: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Київ, 1991. 20 с.

84. Crystal structure of Kuzel's salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\frac{1}{2}\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction / A. Mesbah, M.François, C. Cau-dit-Coumes et al. *Cement and Concrete Research*. 2011. 41. P. 504–509.
85. Krivenko P, Gots V, Petropavlovskiy O, Rudenko I, Konstantynovskiy O, Kovalchuk A 2019 Development of solutions concerning regulation of proper deformations in alkali-activated cements, *Eastern-European journal of Enterprise Technologies* 5 (6-101) 24–32. doi: 10.15587/1729-4061.2019.181150.
86. Kryvenko P., Gots V., Petropavlovskiy O., Rudenko I., Konstantynovskiy O. Complex Shrinkage-Reducing Additives For Alkali Activated Slag Cement Fine Concrete. *Solid State Phenomena*, 2021. Vol.321. P. 165-170. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.321.165>
87. Kryvenko, P, Rudenko, I, Konstantynovskiy O, Boiko O. Restriction of Cl^- and SO_4^{2-} Ions Transport in Alkali Activated Slag Cement Concrete in Seawater. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 1164 (1) (2021), 012066. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1164/1/012066>.
88. Krivenko, P.V.: Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. *Journal of Ceramic Science and Technology* 8, 323–334 (2017). doi: 10.4416/JCST2017-00042.
89. Пушкар В.І. Пластифіковані шлаколу́жні цементи та бетони на їх основі: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. / КНУБА. - Київ, 2010. – 21 с.
90. The influence of complex additive on strength and proper deformations of alkali-activated slag cements / P. Krivenko, O. Petropavlovskiy, I. Rudenko, O. Konstantynovskiy. *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 968. P. 13–19. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.968.13>
91. Li, Z., & Li, S. (2020). Effects of wetting and drying on alkalinity and strength of fly ash/slag-activated materials. *Construction and Building Materials*, 254, 119069. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119069.

92. ДСТУ Б В.2.7-176:2008 “Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови”.

