

## УПРАВЛІННЯ ТЕРМІНАМИ ТУЖАВЛЕННЯ ШЛАКОВМІЩУЮЧИХ ЦЕМЕНТІВ, АКТИВОВАНИХ МЕТАСИЛІКАТОМ НАТРІЮ

Ігор РУДЕНКО<sup>1</sup>, Володимир ГОЦ<sup>2</sup>, Олександр ГЕЛЕВЕРА<sup>3</sup>, Андрій РАЗСАМАКІН<sup>4</sup>

<sup>1,2,3</sup>Київський національний університет будівництва і архітектури,  
просп. Повітрофлотський, 31, Київ, Україна, 03037

<sup>4</sup>Корпорація "ДБК-ЖИТЛОБУД", вул. Лугова, 13, Київ, Україна, 04074

<sup>1</sup>igor.i.rudenko@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5716-8259>

<sup>2</sup>knubatbkv@ukr.net, <http://orcid.org/0000-0001-7702-1609>

<sup>3</sup>a-gelevera@ukr.net, <http://orcid.org/0000-0002-6285-9780>

<sup>4</sup>razsamakin.a@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-5130-6059>

**Анотація.** У світовій будівельній практиці все більше зростає потреба у високоміцних бетонах з інтенсивним набором міцності у ранні строки у зв'язку підвищенням вимог до фізико-механічних та експлуатаційних характеристик бетонів та прагненням до скорочення термінів будівництва. Лужно-активовані цементы, виготовлені з використанням силікатів натрію, здатні демонструвати швидкий набір міцності і високу стандартну кінцеву міцність, що обумовлено модифікуючою дією аморфного кремнезему, присутнього у розчинному склі. Але проблемою ефективного використання таких цементних композицій є короткі строки тужавлення.

Метою даної роботи було дослідження впливу способу введення низькомодульного силікату натрію до шлаковміщуючих композицій, їх складу та впливу кількості модифікуючої добавки на строки тужавлення. У результаті виконаних робіт розроблено механізм управління строками тужавлення у в'язучій системі "шлак + клінкер + метасилікат натрію".

Встановлена залежність термінів тужавлення від способу введення в систему "шлак + клінкер" метасилікату натрію, від складу цементу і від типу та кількості добавки-модифікатора. Показано, що введення метасилікату натрію до цементу у вигляді водного розчину призводить до набагато більшої інтенсифікації структуроутворюючих процесів у порівнянні з варіантом використання метасилікату у вигляді порошку із замішуванням водою.



**Ігор РУДЕНКО**  
д.т.н., професор НДІВМ



**Володимир ГОЦ**  
завідувач кафедри Технології будівельних конструкцій і виробів,  
д.т.н., професор



**Олександр ГЕЛЕВЕРА**  
доцент кафедри Технології будівельних конструкцій і виробів,  
к.т.н.



**Андрій РАЗСАМАКІН**  
аспірант кафедри технології будівельних конструкцій і виробів

Встановлено, що зростання вмісту клінкеру у шлако-клінкерній суміші веде до суттєвого скорочення строків тужавлення.

Дослідження впливу добавки ЛСТМ показало можливість ефективного управління строками тужавлення за умови підвищеної кількості використання цієї добавки, а саме – до 4%.

В результаті отримано технологічно прийнятні строки початку тужавлення у межах 0–38... 2–24 год-хв при використанні добавки ЛСТМ у кількості 2...4%. Результати дослідження структуроутворення лужно-активованих шлаковміщуючих цементів підтвердили виснажені висновки і знаходились у хорошій кореляції з отриманими фізико-технологічними результатами.

**Ключові слова.** Лужно-активовані шлаковміщуючі цементні; строки тужавлення; структуроутворення; спосіб введення лужного компоненту; вплив складу цементів; вплив добавки ЛСТМ.

## ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ ТА АНАЛІЗ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

У світовій будівельній практиці все більше зростає потреба у високоміцних бетонах з інтенсивним набором міцності у ранні строки. Це зумовлено постійним підвищенням вимог до фізико-механічних та експлуатаційних характеристик бетонів та прагненням до скорочення термінів будівництва.

Це можливо, у першу чергу, за рахунок використання швидкозатверднучих високоміцних цементів, найбільш відомими з яких є алюмінатні, сульфоалюмінатні, безгіпсові, ВНВ та інші, які характеризуються міцністю  $\geq 60$  МПа [1]. Однак такі цементні і бетони на їх основі дуже дорогі, а найбільш доступний алюмінатний (глиноземистий) цемент не виробляється в Україні та характеризується недостатньою міцністю ( $R_{ct} = 60$  МПа) і наявністю її спадів, особливо при температурах вище 25°C.

Відомі технології бетонів, які на сьогодні все більше набирають розвитку, під загальним терміном High Performance Concrete (HPC) [2-4]. Такі бетони характеризуються високою марочною міцністю при стиску (200 МПа і більше), однак вони потребують використання дорогих добавок і модифікаторів, а також високої культури технологічного процесу з виготовлення та догляду за бетонами до початку експлуатації.

Найбільш перспективними з цього напрямку, як показано багатьма роботами, є лужні цементні і бетони [5, 6], що обумовлено комплексом спеціальних властивостей, однак потенційні властивості їх ще до кінця не визначені. З 27 цементів, перерахованих у європейському стандарті EN 197-1:2000, сім містять шлак у пропорціях від 6 до 95%. Це вже глобальна тенденція. До переваг шлаковмісних цементів відносяться не тільки економія енергії та менше забруднення навколишнього середовища при їх виробництві, але і їх висока механічна міцність з часом та довговічність завдяки дрібнопористій структурі. А невисока швидкість набору міцності у ранні терміни твердіння композицій з високим вмістом шлаку може компенсуватися за допомогою лужної активації [7, 8].

Цементні, виготовлені з використанням розчинного скла, як лужного компоненту, заслуговують особливої уваги у зв'язку з їх здатністю при правильному виборі параметрів технологічного процесу і композиційного складу демонструвати швидкий набір міцності і високу стандартну кінцеву міцність при збереженні високих експлуатаційних властивостей [9, 10], що обумовлено модифікуючою дією аморфного високоактивного кремнезему, присутнього у розчинному склі.

Але проблемою ефективного використання в'язучих цементних композицій, активованих розчинними силікатів натрію, і максимальної реалізації їх спеціальних властивостей є, у першу чергу, короткі строки тужавлення.

У даній статті розглядається проблема використання низкомодульних силікатів натрію з  $M_c = 1$  у якості лужного компоненту для шлаковміщуючих цементів із вмістом в них шлаку в межах 5...95% з точки зору управління строками тужавлення таких в'язучих систем.

Авторами [11, 12] у якості уповільнювачів тужавлення запропоновано використання добавки KF. Показано, що ефективність добавки підвищується в міру зростання силікатного модуля розчинного скла і зменшенню його середньої густини. Тобто, для використання у якості уповільнювача

строків тужавлення при використанні розчинного скла з  $M_c = 1$  ця добавка малоефективна. Крім того, використанню добавки KF перешкоджає її відносно висока ціна і токсичність.

Відомі спроби регулювання строків тужавлення в'язучих систем на основі портландцементного клінкеру та шлаків введенням добавки  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  до розчинного скла [13]. Але така добавка ефективна тільки при використанні розчинних стекел з  $M_c \geq 2$ .

Використання інших традиційних добавок-уповільнювачів тужавлення – етилсиліконату натрію, ЛСТ, УПБ, ГКЖ, бурі, кератину, етилгідридсеквіоксану та ін. [14] у рекомендованій і регламентованій нормативними документами кількості малоефективне або зовсім неефективне через високу лужність середовища лужно-активованих цементів. Утворення захисних адсорбційних плівок та оболонок на поверхні частинок цементу у таких умовах практично неможливе.

Зниження ефективності добавок викликає ще й природою аніонної складової лужного компоненту. Збільшення силікатного модуля скла викликає збільшення концентрації груп  $SiO_3^{2-}$  у розчині, що визначає збільшення концентрації протонів  $H^+$  [15], а це веде до значної зміни структури добавок. Таким чином, варіант використання розчинних силікатів натрію як лужного компонента,

не дивлячись на високі потенційні можливості, є найбільш проблематичним з точки зору термінів тужавлення. Тому розробка ефективних методів регулювання термінів тужавлення лужно-активованих цементів на основі розчинних силікатів натрію залишається задачею актуальною.

Метою даної роботи було вирішення важливої задачі – усунення проблеми коротких строків тужавлення у системі "шлак + клінкер + метасилікат натрію" за рахунок використання традиційних добавок-уповільнювачів, але за рамками загальноприйнятого і рекомендованого їх дозування, а також встановлення впливу на строки тужавлення складу шлаковміщуючого цементу та способу введення до нього метасилікату натрію.

## СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В якості алюмосилікатних компонентів лужно-активованих шлакопортландцементів використовувався портландцементний клінкер і доменний гранульований шлак. Характеристика шлаку представлена у Табл. 1. Мінералогічний склад клінкеру:  $C_3S$  – 62%,  $\beta$ - $C_2S$  – 15,5%,  $C_3A$  – 7,5,  $C_4AF$  – 12%. Питома поверхня шлаку становила  $4000 \text{ см}^2/\text{г}$ , портландцементного клінкеру –  $3900 \text{ см}^2/\text{г}$  за Блейном.

**Табл. 1.** Характеристика шлаку  
**Table 1.** Characteristics of slag

| Вміст оксидів, % мас. |                                |       |      |     |                 |                   | в.п.п. | Mo   |
|-----------------------|--------------------------------|-------|------|-----|-----------------|-------------------|--------|------|
| SiO <sub>2</sub>      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | FeO | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O |        |      |
| 32,13                 | 11,48                          | 50,27 | 1,14 | 0,4 | 1,8             | 0,77              | 1,30   | 1,18 |

Основність алюмосилікатної складової в'язучої системи "шлак + клінкер" корегувалась введенням до неї портландцементного клінкеру у кількості 5, 50 і 95%.

Як лужний компонент був використаний метасилікат натрію пентагідрат ( $Na_2O \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$ ) у вигляді негігроскопічного порошку у кількості 12% і у вигляді водного розчину з  $p = 1,24 \text{ г/мл}$ . Кількість без-

водної солі, яка вводилась до в'язучої композиції, у обох варіантах забезпечувалась приблизно в однаковій кількості.

В якості регулятора строків тужавлення і структуроутворення використовувалась добавка ЛСТМ (лігносульфонат технічний модифікований натрієвий –  $C_{20}H_{24}Na_2O_{10}S_2$ ) у вигляді концентрованого розчину з  $p = 1,25$  і  $K = 45\%$ . Кількість добавки складала 2% і

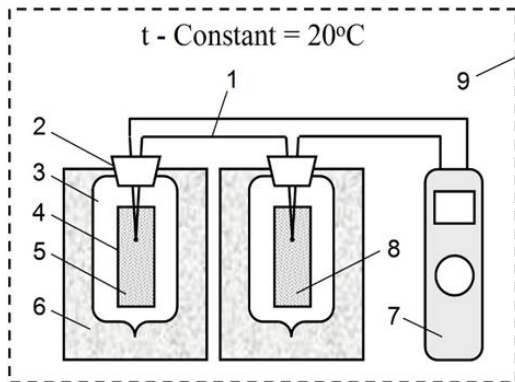
4% у перерахунку на суху речовину по відношенню до цементу.

Приготування цементного тіста здійснювалось у стандартному змішувачі типу "Hobart".

Строки тужавлення контролювалися за стандартною методикою за ДСТУ Б В.2.7-185:2009 з використанням приладу Віка.

Калориметрія гідратації цементу дозволяє

достатньою мірою охарактеризувати початкові процеси структуроутворення [13, 16], тому ця методика була використана у даних дослідженнях. Тепловиділення гідратованих цементних композицій визначалося напівдіабатичним (термосним) методом відповідно до ДСТУ Б В.2.7-289:2011 (EN 196-9:2010, MOD) за допомогою калориметра власної конструкції, схема якого представлена на Рис. 1.



**Рис.1.** Схема установки для визначення теплоти гідратації цементу термосним методом:

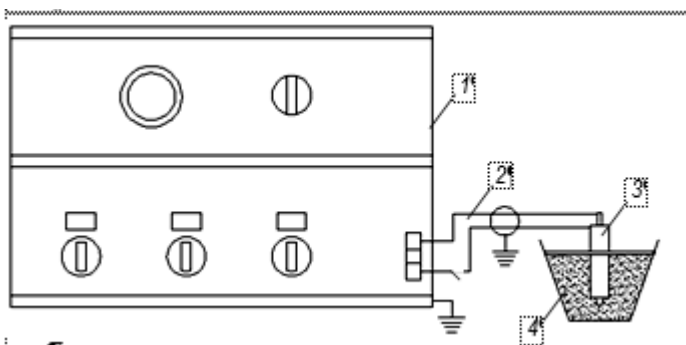
1 – диференціальна термопара; 2 – пробка; 3 – судина Дюара; 4 – ємність для цементного тіста; 5 – цементне тісто; 6 – теплоізоляція; 7 – прилад для електронного запису показників; 8 – модель цементного тіста; 9 – замкнутий об'єм із термостабілізованою температурою

**Fig.1.** Installation diagram for determining the heat of hydration of cement using the thermos method:

1 – differential thermocouple; 2 – plug; 3 – Dewar vessel; 4 – vessel for cement paste; 5 – cement paste; 6 – thermal insulation; 7 – device for electronic recording of indicators; 8 – model of cement paste; 9 – closed volume with thermostabilized temperature

Електричний опір цементних паст визначався за допомогою установки, представленої на Рис. 2. В якості вимірювального елемента схеми був використаний міст змінного струму P568. Тісто вкладалось у ємність з діелектричного матеріалу і приводилась до компактного стану. Потім у тісто занурювалися електроди спеціальної конструкції, глибина занурення яких регламентувалась обмежувачем. Матеріал електродів –

нержавіюча сталь. Результати вимірів зчитувались зі шкал приладу після збалансування мосту. Для зменшення впливу електричного струму на структуроутворюючі процеси в'язучої системи, зняття показників здійснювалося з періодичністю 1...10 хв. У паузах прилад відключався від електродів. Достовірність кожного експерименту забезпечувалась триразовим дублюванням.



**Рис.2.** Схема для дослідження кінетики електроопору цементних паст:

1 – вимірювальний міст P568; 2 – екранований кабель; 3 – електроди; 4 – цементна паста

**Fig.2.** Scheme for studying the kinetics of electrical resistance of cement pastes: 1 – measuring unit P568; 2 – shielded cable; 3 – electrodes; 4 – cement paste

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для виявлення ефективних шляхів управління строками тужавлення лужно-активо-

ваних шлаковміщуючих цементів були досліджені такі напрямки: вплив на строки тужавлення способу введення в цементи лужного компонента; вплив складу цементів; вплив добавок та їх дозування.

1. Вплив способу введення лужного компонента та складу шлаковміщучого цементу на строки тужавлення

Були використані склади цементу з вмістом в них клінкеру 5, 50 і 95%. Лужний компонент (метасилікат натрію) вводився у вигляді негігроскопічного порошку метасилікат натрію пентагідрату ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) у кількості 12% і у вигляді розчину з  $\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$ .

У випадку використання метасилікату у вигляді порошку суміш "шлак + клінкер + порошок" замішувалася водою. У випадку використання розчину – шлако-клінкерна суміш замішувалася водним розчином метасилікату.

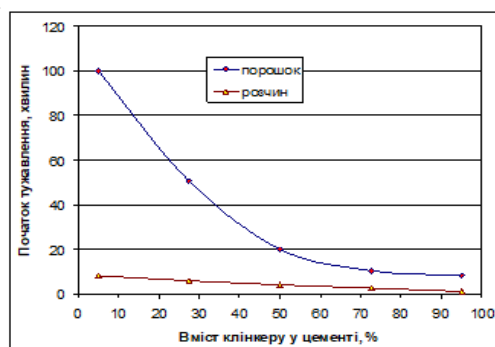
Результати досліджень представлені у Табл. 2 і на Рис.3.

**Табл. 2.** Вплив на строки тужавлення складу цементу і способу введення лужного компоненту  
**Table 2.** Influence of cement composition and the method of introduction of the alkaline component on the setting time

| № з/п | Склад, % |         | Спосіб введення лужного компоненту $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |        | В/Ц<br>Р/Ц | Строки тужавлення, год.-хв. |        |
|-------|----------|---------|---|--------|------------|-----------------------------|--------|
|       | шлак     | клінкер | порошок   | розчин |            | початок                     | кінець |
|       |          |         | порошок   | розчин |            |                             |        |
| 1     | 95       | 5       | порошок   | –      | 0,270      | 1–40                        | 2–10   |
| 2     | 95       | 5       | –   | розчин | 0,260      | 0–08                        | 0–12   |
| 3     | 50       | 50      | порошок   | –      | 0,275      | 0–19                        | 0–25   |
| 4     | 50       | 50      | –   | розчин | 0,265      | 0–04                        | 0–06   |
| 5     | 5        | 95      | порошок   | –      | 0,280      | 0–08                        | 0–11   |
| 6     | 5        | 95      | –   | розчин | 0,270      | 0–01                        | –      |

Примітка. В/Ц – водо-цементне відношення, Р/Ц – розчино-цементне відношення.

Як видно з Табл. 2 і Рис. 3, із збільшенням вмісту клінкеру у цементі строки тужавлення скорочуються при обох варіантах введення лужного компоненту.



**Рис.3.** Вплив складу цементу і способу введення лужного компоненту на строки тужавлення

**Fig. 3.** The influence of cement composition and the method of introduction of the alkaline component on the setting time

При введенні метасилікату у вигляді порошку (Табл. 2, склади 1, 3, 5) були отримані строки початку тужавлення 100, 19 і 8 хв. при вмісті клінкеру 5, 50 і 95 % відповідно.

Використання метасилікату у вигляді водного розчину скоротило ці строки до 8, 4 і 1 хв. відповідно. Таке суттєве скорочення може бути пояснене необхідністю деякого часу для більш повного розчинення порошку метасилікату, у той час, як у вигляді розчину він вступає у реакцію увесь і одночасно й тому більш активно.

2. Вплив на строки тужавлення добавки ЛСТМ та її кількості

Такі короткі, у більшості випадків, строки тужавлення викликали необхідність пошуку способу їх подовження. Як було сказано вище, використання традиційних добавок-уповільнювачів тужавлення у регламентованій нормативними документами кількості малоефективне або зовсім неефективне через високу лужність середовища лужно-активованих цементів. При використанні їх у якості пластифікаторів ця рекомендована кількість коливається у межах 0,1...0,3%. Збільшення цієї кількості до 0,5...0,7% викликає різке і, у ряді випадків, неприйнятне зниження кінетики структуро-

утворення і набору міцності для традиційних цементів [17-19].

Але враховуючи суттєво вищу активність лужних цементних систем, було прийняте рішення перевірити дію ЛСТМ при підви-

щених кількості – 2% і 4%. Результати комплексної дії на строки тужавлення складу цементу, способу введення лужного компоненту і кількості добавки ЛСТМ представлені у Табл. 3 і на Рис. 4.

**Табл. 3.** Вплив на строки тужавлення складу цементу, способу введення лужного компоненту і кількості добавки ЛСТМ

**Table 3.** Effect on the setting time of cement composition, method of introducing the alkaline component and the amount of LSTM additive

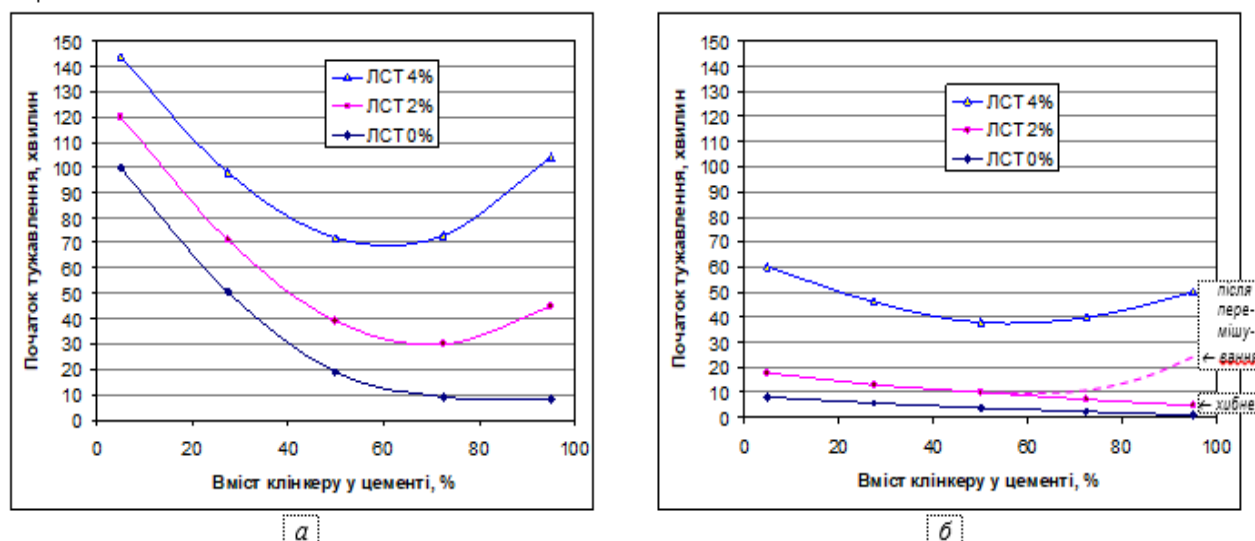
| № з/п | Склад, % |         | Спосіб введення лужного компоненту $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |        | ЛСТМ, % | В/Ц Р/Ц | Строки тужавлення, год.-хв. |        |
|-------|----------|---------|---|--------|---------|---------|-----------------------------|--------|
|       | шлак     | клинкер | порошок   | розчин |         |         | початок                     | кінець |
|       |          |         |   |        |         |         |                             |        |
| 1     | 95       | 5       | порошок   | –      | 0       | 0,270   | 1–40                        | 2–08   |
| 2     |          |         |   | –      | 2       | 0,260   | 1–58                        | 2–27   |
| 3     |          |         |   | –      | 4       | 0,250   | 2–24                        | 3–00   |
| 4     | 95       | 5       | розчин  | –      | 0       | 0,260   | 0–08                        | 0–12   |
| 5     |          |         |   | –      | 2       | 0,250   | 0–17                        | 0–22   |
| 6     |          |         |   | –      | 4       | 0,240   | 1–00                        | 1–16   |
| 7     | 50       | 50      | порошок   | –      | 0       | 0,275   | 0–19                        | 0–25   |
| 8     |          |         |   | –      | 2       | 0,265   | 0–39                        | 0–45   |
| 9     |          |         |   | –      | 4       | 0,250   | 1–12                        | 1–28   |
| 10    | 50       | 50      | розчин  | –      | 0       | 0,265   | 0–04                        | 0–06   |
| 11    |          |         |   | –      | 2       | 0,255   | 0–10                        | 0–13   |
| 12    |          |         |   | –      | 4       | 0,240   | 0–38                        | 0–45   |
| 13    | 5        | 95      | порошок   | –      | 0       | 0,280   | 0–08                        | 0–11   |
| 14    |          |         |   | –      | 2       | 0,270   | 0–45                        | 0–55   |
| 15    |          |         |   | –      | 4       | 0,250   | 1–44                        | 2–03   |
| 16    | 5        | 95      | розчин  | –      | 0       | 0,270   | 0–01                        | –      |
| 17    |          |         |   | –      | 2       | 0,260   | 0–05*<br>(0–26)*            | 0–31*  |
| 18    |          |         |   | –      | 4       | 0,250   | 0–50                        | 1–04   |

Примітка. \* – спостерігалось хибне тужавлення, яке після продовження перемішування усувалось і початок тужавлення фіксувався через 26 хвилин.

Як видно з Табл. 3 і Рис. 4, введення підвищеної кількості добавки ЛСТМ дає позитивний ефект з точки зору подовження строків тужавлення. Особливо це помітно при введенні 4% добавки. Якщо при 2% добавки ЛСТМ у випадку введення лужного компоненту у вигляді розчину при вмісті клинкеру у цементі 95% спостерігалось хибне тужавлення (Табл.3, поз.17, Рис.4 б), то при введенні 4% це явище усувається.

Найбільш проблематично короткі строки тужавлення спостерігалися у цementsах з високим (50...95%) вмістом клинкеру, які склали 8...19 хв. при порошковому способі

введення лужного компоненту і 1...4 хв. при введенні лужного компоненту у вигляді розчину. Введення 2% добавки ЛСТМ дозволило подовжити їх до 39...45 хв. при порошковому способі і до 10...26 хв. при замішуванні розчином. Підвищення кількості добавки ЛСТМ до 4% дозволило отримати технологічно прийнятні строки тужавлення – 72...104 хв. при використанні порошкового метасилікату і 38...50 хв. при використанні розчину та повністю усунути явище хибного тужавлення.



**Рис. 4.** Вплив на строки тужавлення складу цементу, способу введення лужного компоненту і кількості добавки ЛСТМ:

*a* – метасилікат вводився у цементі у вигляді порошку, а цемент з порошком замішувався водою; *б* – метасилікат вводився у цементі у вигляді розчину з  $\rho = 1,24$  г/мл

**Fig. 4.** Influence on the setting time of the cement composition, the method of introducing the alkaline component and the amount of LSTM additive:

*a* – metasilicate was introduced into cements in the form of a powder, and the cement and powder were mixed with water; *b* – metasilicate was introduced into cements in the form of a solution with  $\rho = 1.24$  g/ml.

Цікавим є результат, коли у присутності добавки ЛСТМ збільшення вмісту клінкеру у цементі викликає не скорочення строків тужавлення, як у складах без добавки, а навпаки – збільшення. Можливо це явище викликане селективною дією добавки ЛСТМ на складові цементу – шлак та клінкер, і потребує більш детального дослідження.

### 3. Структуроутворення

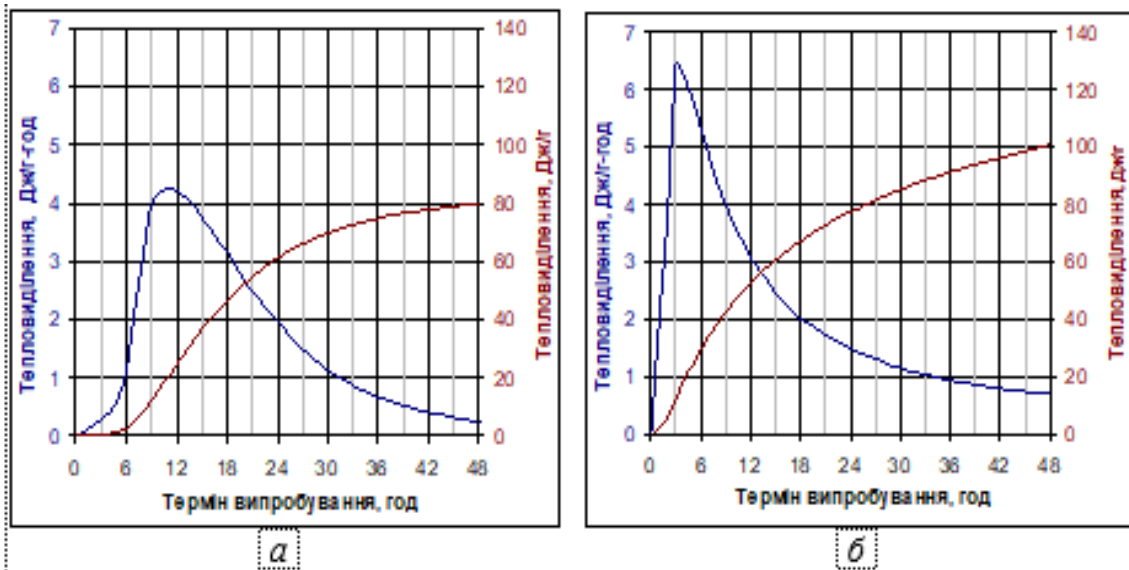
Відомо [13, 16], що калориметрія процесів гідратації та тверднення цементних систем, знаходиться у тісному взаємозв'язку з кінетикою процесів їх структуроутворення. Це послужило причиною вибору даного методу для досліджень, як одного з найбільш розповсюджених, інформативних та досто-

вірних для визначення впливу добавок-модифікаторів на початкові процеси формування структури.

Результати виконаних досліджень представлені на Рис.5, 7, 8.

При введенні до цементу з 95% шлаку і 5% клінкеру (Рис.5, *a*) метасилікату у вигляді порошку з наступним замішуванням водою практично зразу починається тепловиділення, природа якого пов'язана з хемосорбційними процесами, розчиненням (хімічним диспергуванням) шлакового скла з утворенням лужних колоїдних золь і спонтанним їх коагулюванням (гелеутворенням), з формуванням структури в'язучої системи.

Крива тепловиділення має на початкових етапах ознаки індукційного періоду, який повністю відсутній у випадку використання метасилікату у вигляді розчину (Рис.5, *б*).



**Рис.5.** Вплив на тепловиділення способу введення у цемент метасилікату натрію:

*a* – у вигляді порошку; *б* – у вигляді розчину

**Fig.5.** Influence on heat generation of the method of introducing sodium metasilicate:

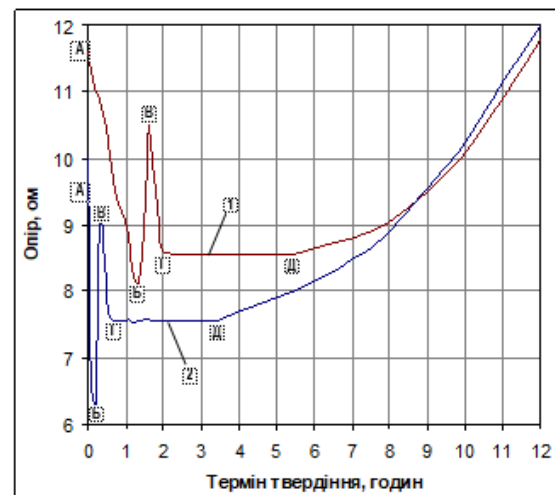
*a* – in powder form; *b* – in the form of a solution

Це, очевидно, пов'язано з тим, що у випадку використання метасилікату у вигляді порошку потрібен деякий час для розчинення метасилікату у воді замішування і залучення його до процесів структуроутворення. При використанні лужного компонента у вигляді розчину вищезазначені процеси починаються відразу і більш інтенсивно. Порівнюючи обидва варіанти введення лужного компонента до цементу можна відмітити, що пік тепловиділення при використанні розчину зсувається до 3 годин, у той час як при введенні порошку пік фіксується лише через 11 годин (Рис.5, *a*, *б*), а загальне тепловиділення підвищується з 79,7 Дж/г до 100,8 Дж/г.

На прискорення формування коагуляційно-кристалізаційної структури при введенні метасилікату у вигляді розчину у порівнянні з порошковим варіантом вказує також характер кривих зміни електроопору цементних паст (Рис.6).

У загальному випадку, криві зміни електроопору паст можна розбити на ділянки, які характеризують фізико-хімічні перетворення, що відбуваються у процесі структуроутворення лужно-активованих цементів – АБ, БВ, ВГ, ГД. Низький вихідний опір паст обумовлений наявністю в них сильних елек-

тролітів у вигляді розчину метасилікату натрію (точка А).



**Рис.6.** Кінетика зміни електричного опору паст лужно-активованих цементів:

1 – шлак 95% + клінкер 5% + метасилікат натрію (порошок) 12% + вода; 2 – шлак 95% + клінкер 5% + метасилікат натрію (розчин,  $\rho = 1,24$  г/мл)

**Fig.6.** Kinetics of changes in electrical resistance of alkali-activated cement pastes:

1 – slag 95% + clinker 5% + sodium metasilicate (powder) 12% + water; 2 – slag 95% + clinker 5% + sodium metasilicate (solution,  $\rho = 1.24$  g/ml)

Перший спад електроопору (ділянка АБ)



викликаний, очевидно, адсорбційно-хімічним диспергуванням шлаку і клінкеру й дисоціацією продуктів деструкції у лужному середовищі, що збільшують електропровідність середовища у цілому. На багатоплановість у цей період процесів (гідратація і диспергація шлаку, перехід продуктів корозії шлакового скла у розчин з утворенням лужних золь, їх коагулювання і гелеутворення) вказує нерівномірний хвилеподібний характер кривих.

Можна припустити, що як і у портландцементі [20], гідратні оболонки, що утворюються навкруги частинок шлаку і клінкеру, перешкоджають зближенню частинок твердої фази і запобігають їх злипанню. Однак, у міру насичення дифузних шарів іонами мінералів шлаку і приєднання до них іонів лужного замішувача і гідроксильних груп  $\text{OH}^-$ , товщина гідратних шарів поступово зменшується і при досягненні граничної концентрації розчину розклинювальна дія рідинної фази зникає. Відбувається як би збільшення розмірів первинних частинок шлаку за рахунок перетворення гідратних оболонок на мікрогелеві оболонки, що оточують ядра шлаку. Це створює умови для безпосередньої взаємодії між іонними утвореннями суміжних структурних елементів.

При цьому нейтралізується відштовхуючу дію подвійного електричного шару, тому що в ізоелектричному стані  $\xi$ -потенціал близький до нуля [20]. Цілком ймовірно, що у нашому випадку також починають превалювати сили, які зумовлюють прояв ближньої коагуляції, або тужавлення тіста. Зменшення провідності паст (ділянка БВ) вказує на початок ближньої коагуляції в'язучої системи, що за часом близьке за значенням до початку тужавлення композиції, яке визначається за приладом Віка (точка Б).

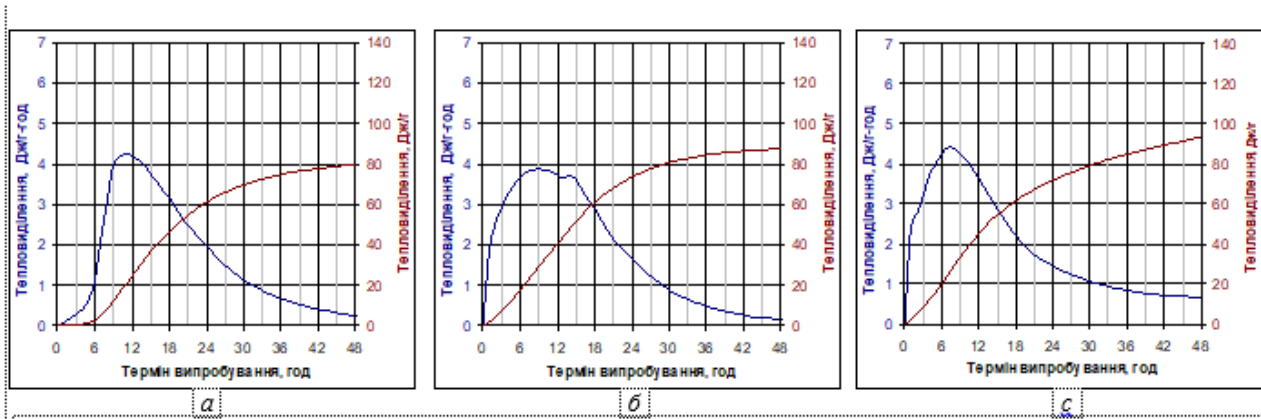
У процесі розвитку коагуляційної структури відбувається подальше зближення гідратованих частинок, перекриття їх сольватних оболонок і, як результат, відтискання

надлишкової вологи, що фіксується на кривих деяким збільшенням електропровідності паст (ділянка ВГ). На цій стадії швидкої гідратації частинки шлаку покриваються плівкою гелевидних новоутворень, які ускладнюють доступ води і лужних іонів до поверхні частинок, що гідратуються, і виведення продуктів реакції у міжзерновий простір. Реакція гідратації загальмовується, що зумовлює настання періоду умовно низької активності, тобто індукційного періоду (ділянка ГД), початок якого приблизно збігається з кінцем тужавлення за Віка.

У цей період, за аналогією з даними [21], отриманими для портландцементу, можна вважати, що у результаті зустрічного дифундування іонів у об'ємі плівки-оболонки навколо гідратованого шлакового зерна, відбуваються процеси нуклеації та повільного зростання кристалічних зародків, досягнення критичних розмірів яких означає закінчення індукційного періоду (точка Д), після чого відбувається швидке поширення поверхні нуклеації та інтенсивне формування кристалогідратного каркасу в'язучої системи. Зазвичай процес зміцнення структури цементного каменю кваліфікується як якісний перехід гелеподібної структури в закристалізований стан [20].

Аналіз кривих кінетики електроопору паст (Рис. 6) вказує, що при введенні лужного компонента у вигляді розчину значно прискорюється формування коагуляційно-кристалізаційної структури в'язучих, індукційний період відчутно скорочується, зменшується розрив між початком і кінцем тужавлення, що робить в'язуче більш цінним з позицій швидкості набору міцності.

На Рис. 7 продемонстровано вплив складу цементу на структуроутворювальні процеси. Так, видно, що із збільшенням клінкеру у складі цементу інтенсивність і загальна кількість тепловиділення також зростає.



**Рис.7.** Вплив на тепловиділення складу цементу:

*a* – склад (клінкер : шлак) – 5:95; *б* – склад (клінкер : шлак) – 50:50; *с* – склад (клінкер : шлак) – 95:5; лужний компонент – метасилікат натрію пентагідрат (порошок)

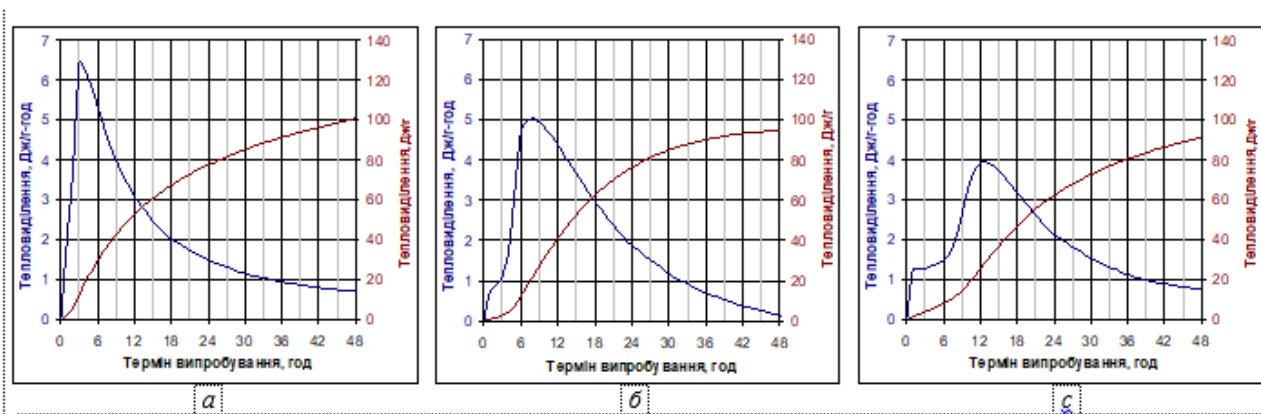
**Fig.7.** Influence on heat generation of the cement composition:

*a* – composition (clinker : slag) – 5:95; *b* – composition (clinker : slag) – 50:50; *c* – composition (clinker : slag) – 95:5; alkaline component – sodium metasilicate pentahydrate (powder)

І якщо при переважанні у складі цементу шлаку до 95% ще фіксуються ознаки індукційного періоду (Рис.7, *a*), то у присутності 50% і 95% клінкеру індукційний період практично відсутній, у цементі стрімко і лавиноподібно розвиваються процеси структуроутворення, що фіксується стрімким зростанням тепловиділення і зсувом піків максимального тепловиділення у більш ранні терміни – 11, 9 і 7 год. відповідно (Рис.7, *a*, *б*, *с*). Загальне тепловиділення складо 79,7,

87,6 і 93,4 Дж/г відповідно. Аналіз кривої тепловиділення і форми площі під кривою складу з вмістом "шлак : клінкер" 50:50 вказує на наявність двох піків накладених один на одного. Можливо так проявляються два конкуруючі процеси – гідратація шлаку і гідратація клінкеру у високолужному середовищі.

Вплив на тепловиділення кількості добавки ЛСТМ показано на Рис.8.



**Рис.8.** Вплив на тепловиділення кількості добавки ЛСТМ:

*a* – без добавки; *б* – ЛСТМ – 2%; *с* – ЛСТМ – 4%; лужний компонент – метасилікат натрію у вигляді розчину; склад цементу (клінкер : шлак) – 5:95

**Fig.8.** Influence on heat generation of the amount of LSTM additive:

*a* – without additive; *b* – LSTM – 2%; *c* – LSTM – 4%; alkaline component – sodium metasilicate in the form of a solution; cement composition (clinker: slag) - 5:95

Видно, що із збільшенням вмісту добавки ЛСТМ інтенсивність тепловиділення і загальне питома тепловиділення зменшується (Рис.8, а, б, с). Пік тепловиділення складу без добавки зсувається з 3 годин до 7,5 і 13 годин при додаванні 2 і 4% добавки відповідно. А загальне питома тепловиділення складало 100,8; 94,7 і 75,3 Дж/г відповідно.

За даними [17, 22] хоча добавки типу ЛСТ у підвищеній кількості і уповільнюють строки тужавлення та швидкість набору міцності у ранні строки (до 3 діб), але сповільнений набір міцності може сприяти утворенню більш досконалої бездефектної структури, самоущільненню і, відповідно, отриманню підвищеної марочної та високої віддаленої міцності й покращенню інших характеристик цементного каменю. ЛСТМ відносяться до модифікаторів поліфункціональної дії [23], тому окрім уповільнення строків тужавлення він здатен працювати з метасилікатом натрію і як пластифікатор, знижуючи водопотребу на 8...12% (Табл.3).

Це можна пояснити наступним чином. ЛСТМ являє собою типовий люфіофільний колоїд, що містить молекули олігомерної і переважно високомолекулярної структури з наявністю функціональних груп  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  [24].

Адсорбційні дослідження, проведені на шлакові [19], показують, що початкова адсорбція лігносульфонатів відбувається при набагато більших концентраціях добавки порівняно з ПДК (плав дикарбонових кислот). У той самий час, з характеру отриманих даних видно, що величина граничної адсорбції менша.

Виходячи з цього можна сказати, що менша поверхнева активність і більша молекулярна маса високомолекулярних ПАР забезпечують специфіку пластифікуючої дії їх у шлаковмісних системах.

Це пояснює відносну ефективність і можливість використання добавки ЛСТМ у лужно-активованих шлакопортландцементях у присутності деяких лужних компонентів, зокрема у присутності карбонатних лужних сполук (соди, поташу) та низькомодульних силікатів натрію з  $M_c \leq 1$ .

## ВИСНОВКИ

Розроблено механізм управління строками тужавлення у в'язучій системі "шлак + клінкер + метасилікат натрію".

Встановлена залежність термінів тужавлення від способу введення в систему "шлак + клінкер" метасилікату натрію, від складу цементу і від типу та кількості добавки-модифікатора.

Показано, що введення метасилікату натрію до цементу у вигляді водного розчину призводить до набагато більшої інтенсифікації структуроутворюючих процесів у порівнянні з варіантом використання метасилікату у вигляді порошку із замішуванням водою.

Встановлено, що зростання вмісту клінкеру у шлако-клінкерній суміші веде до суттєвого скорочення строків тужавлення.

Дослідження впливу добавки ЛСТМ показало можливість ефективного управління строками тужавлення за умови підвищеної кількості використання цієї добавки, а саме – до 4%. У результаті отримано технологічно прийнятні строки початку тужавлення у межах 0–38...2–24 год-хв при використанні добавки ЛСТМ у кількості 2...4%.

Результати дослідження структуроутворення лужно-активованих шлакоклінкерних цементних композицій підтвердили виснажені висновки і знаходились у хорошій кореляції з отриманими фізико-технологічними результатами.

## ПОДЯКА

Автори висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку проекту (реєстраційний № 0123U101832), який виконуються за рахунок бюджетного фінансування у 2023...2025 рр.

## ЛІТЕРАТУРА

1. **Chemtech Bayern Ukraine**. Special'ni materialy. Osoblyvosti shvydkotverdnuchyh i vysokomicnyh cementiv, p.16. Available online: <https://chemtech-bayern.com.ua/> (accessed on: June, 29, 2023).

2. **ACI PRC-363.2-11** Guide to Quality Control and Assurance of High-Strength Concrete. *ACI Committee 363*, 2011, 19 p., ISBN: 9780870317033.
3. **ACI PRC-363-10** Report on High-Strength Concrete. *ACI Committee 363*, 2010, 65 p. ISBN: 9780870314612.
4. **ITG-4.2R-06** Materials and Quality Considerations for High-Strength Concrete in Moderate to High Seismic Applications. *ACI Committee 93/ACI Committee 93*, 2006, 26 p, ISBN: 9780870312250.
5. **Krivenko P.V.** Commercially-produced alkaline cements and their efficiency / Petropavlovsky O.N., Gelevera A.G., Vozniuk G.V., Pushkar V.I. // *Scientific-Technical Collection "Resource-Saving Materials, Structures, Buildings and Structures"*, 2009; no. 18, pp. 64-71.
6. **Fernández-Jiménez A.**, Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals / Garcia-Lodeiro I., Maltseva O., Palomo A. // *Journal of the American Ceramic Society*, 2018; 102(1), pp. 427-436. <https://doi.org/10.1111/jace.15939>.
7. **Pascal Boustingorry** Alkali-Activation of Slag Cements: Activation Process, Microstructure and Mechanical Properties /F. Puertas, Marta Palacios, Bruno Pellerin, Christophe Eychenne, Celia Varga // Conference: 13th International Congress on the Chemistry of Cement, July 2011. <https://www.researchgate.net/publication/235707703>.
8. **Пушкарьова К.К.**, Особливості регулювання властивостей лужних шлакопортландцементів / Гончар О.А., Бондаренко О.П. // *Збірник "Сучасне промислове та цивільне будівництво"*, том.3, №2, 2007, 95-102 с.
9. **Shi C.** *Alkaline activated cements and concretes* / Krivenko P.V., Della Roy // (in Chinese, Authorized translation from English) : Monograph. Taylor & Francis: London, 2014; 392 p. <https://doi.org/10.1201/9781482266900>
10. **Krivenko P.** Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. *Ceram. Sci. Technol.* 2017; V.8(3), pp.323-334. DOI: 10.4416/JCST2017-00042.
11. **Blazhis A.R.** Super quick hardening high strength alkaline clinker and clinker-free cements / Rostovskaya G.S. // *Alkaline cements and concretes. First Int. Conf.* 1994; v.I, Kiev, pp. 193-302.
12. **Krivenko P.V.** Super quick hardening alkali-activated cements / Petropavlovsky O.N., Blazhis A.R. // *First Int. Conf. on Advances of Chemically-activated Materials (CAM' 2010 – China)*. Jinan, Shandong, China, 2010, May, 9-12, pp.79-86.
13. **Shi C.** A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements / Day R.L. // *Cement and Concrete Research*. 1995; 25 (6), pp. 1333-1346. doi: 10.1016/0008-8846(95)00126-W.
14. **Chehov A.P.** *Spravochnik po betonam i rastvoram* / Sergeev A.M., Dibrov G.D. // Kiev: *Budivel'nik*, 1983; 214 p.
15. **J.J. Chang** A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes. *Cement and Concrete Research*, 2003; Vol.33, pp. 1005-1011. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01096-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01096-7).
16. **Butt Ju.M.** *Praktikum po himicheskoy tehnologii v'jazhushhih veshhestv* / Timashev V.V. // Moscow : *Vysshaja shkola*. 1973. 504 p.
17. **Троян В.В.** *Добавки для бетонів і будівельних розчинів : навчальний посібник. – Ніжин: ТОВ "Аспект-Поліграфія", 2010. – 228 с.*
18. **Никифоров А.П.** Тяжелые бетоны на шлако-содержащих вяжущих с комплексными модификаторами : монография. – Днепропетровск: "Пороги", 1996. – 232 с.
19. **Ахвердов И.Н.** *Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.*
20. **Бутт Ю.М.** *Химическая технология вяжущих материалов / Сычев М.М., Тимашев В.В. // – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.*
21. **Невиль А.М.** *Свойства бетона. – М.: Стройиздат 1972. – 344 с.*
22. **Кривенко П.В.** Пластифіковані бетони і розчини на основі цементів системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  : монографія / Рунова Р.Ф., Руденко І.І. // – Київ: Видавництво "Ліра-К", 2022. – 364 с.
23. **Батраков В.Г.** *Модифицированные бетоны. – М.: Стройиздат, 1990. – 395 с.*
24. **Кривенко, П., Гоц, В., Гелевера, О., & Рогозіна, Н.** (2022). Експлуатаційні характеристики шлаколузких декоративних цементів і розчинів. // *Будівельні конструкції. Теорія і практика*, (10), 124–135. <https://doi.org/10.32347/2522-4182.10.2022.124-135>

## REFERENCES

1. **Chemtech Bayern Ukraine.** Special'ni materialy. Osoblyvosti shvydkotverdnychy i

- vysokomicnyh cementiv, p.16. Available online: <https://chemtech-bayern.com.ua/> (accessed on: [June, 29, 2023](https://chemtech-bayern.com.ua/)).
2. **ACI PRC-363.2-11** Guide to Quality Control and Assurance of High-Strength Concrete. (2011) *ACI Committee 363, 19 p.*, ISBN: 9780870317033.
  3. **ACI PRC-363-10** Report on High-Strength Concrete. (2010) *ACI Committee 363, 65 p.* ISBN: 9780870314612.
  4. **ITG-4.2R-06** Materials and Quality Considerations for High-Strength Concrete in Moderate to High Seismic Applications. (2006) *ACI Committee 93/ACI Committee 93, 26 p.* ISBN: 9780870312250.
  5. **Krivenko P.V., Petropavlovsky O.N., Gelevera A.G., Vozniuk G.V., Pushkar V.I.** (2009) Commercially-produced alkaline cements and their efficiency *Scientific-Technical Collection "Resource-Saving Materials, Structures, Buildings and Structures"*, no. 18, pp. 64-71.
  6. **Fernández-Jiménez A., García-Lodeiro I., Maltseva O., Palomo A.** (2018) Hydration mechanisms of hybrid cements as a function of the way of addition of chemicals. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(1), pp. 427-436. <https://doi.org/10.1111/jace.15939>.
  7. **Pascal Boustingorry, F. Puertas, Marta Palacios, Bruno Pellerin, Christophe Eyche, Celia Varga** (2011) Alkali-Activation of Slag Cements: Activation Process, Microstructure and Mechanical Properties. *Conference: 13th International Congress on the Chemistry of Cement, July 2011*. <https://www.researchgate.net/publication/235707703>.
  8. **Pushkar'ova K.K., Gonchar O.A., Bondarenko O.P.** (2007) Osoblyvosti reguljuvannja vlastyvostryh luzhnyh shlakoportlandcementiv *Zbirnyk "Suchasne promyslove ta cyvil'ne budivnyctvo"*, tom.3, №2, 95-102 p. (in Ukrainian)
  9. **Shi C., Krivenko P.V., Della Roy** (2014) *Alkaline activated cements and concretes* (in Chinese, Authorized translation from English) : *Monograph. Taylor & Francis: London.* 392 p. <https://doi.org/10.1201/9781482266900>
  10. **Krivenko P.** (2017) Why Alkaline Activation – 60 Years of the Theory and Practice of Alkali-Activated Materials. *Ceram. Sci. Technol.*; V.8(3), pp.323-334. DOI: 10.4416/JCST2017-00042.
  11. **Blazhis A.R., Rostovskaya G.S.** (1994) Super quick hardening high strength alkaline clinker and clinker-free cements. *Alkaline cements and concretes. First Int. Conf.* v.I, Kiev, pp. 193-302.
  12. **Krivenko P.V., Petropavlovsky O.N., Blazhis A.R.** (2010) Super quick hardening alkali-activated cements // *First Int. Conf. on Advances of Chemically-activated Materials (CAM' 2010 – China)*. Jinan, Shandong, China, May, 9-12, pp.79-86.
  13. **Shi C., Day R.L.** (1995) A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements. *Cement and Concrete Research.* 25 (6), pp. 1333-1346. doi: 10.1016/0008-8846(95)00126-W.
  14. **Chehov A.P., Sergeev A.M., Dibrov G.D.** (1983) *Spravochnik po betonam i rastvoram*. Kiev: Budivel'nik. 214 p. (in Russian)
  15. **J.J. Chang** (2003) A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes. *Cement and Concrete Research.* Vol.33, pp. 1005-1011. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01096-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01096-7).
  16. **Butt Ju.M., Timashev V.V.** (1973) *Praktikum po himicheskoy tehnologii vjzhashhiv veshhestv*. Moscow : Vysshaja shkola. 504 p. (in Russian)
  17. **Trojan V.V.** (2010) *Dobavky dlja betoniv i budivel'nyh rozchyniv : navchal'nyj posibnyk*. Nizhyn: TOV "Aspekt-Poligrafija". 228 p. (in Ukrainian)
  18. **Nikiforov A.P.** (1996) *Tjashelye betony na shlakosoderzhashhiv v'jzhashhiv s kompleksnymi modi-fikatorami : monografija*. Dnepropetrovsk: "Porogi". 232 p. (in Russian)
  19. **Ahverdov I.N.** (1981) *Osnovy fiziki betona*. M.: Strojizdat. 464 p. (in Russian)
  20. **Butt Ju.M., Sychev M.M., Timashev V.V.** (1980) *Himicheskaja tehnologija vjzhashhiv materialov*. M.: Vysshaja shkola. 472 p. (in Russian)
  21. **Nevil' A.M.** (1972) *Svoystva betona*. M.: Strojizdat. 344 p. (in Russian)
  22. **Kryvenko P.V., Runova R.F., Rudenko I.I.** (2022) *Plastyfikovani betony i rozchyny na osnovi ce-mentiv systemy Na<sub>2</sub>O–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O : monografija*. Kyi'v: Vydavnyctvo "Lira-K". 364 p. (in Ukrainian)
  23. **Batnikov V.G.** (1990) *Modificirovannye betony*. M.: Strojizdat. 395 p. (in Russian)
  24. **Kryvenko, P., Hots, V., Helevera, O., & Rohozina, N.** (2022). Ekspluatatsiini kha-rakterystyky shlakoluzhnykh dekoratyvnykh tsementiv i rozchyniv. // *Budivel'ni konstruktsii. Teoriia i praktyka*, (10), 124–135. <https://doi.org/10.32347/2522-4182.10.2022.124-135>

## CONTROL OF SETTING TIMES OF SLAG-CONTAINING CEMENTS ACTIVATED WITH SODIUM METASILICATE

*Igor RUDENKO,  
Volodymyr GOTS,  
Oleksandr GELEVERA,  
Andrij RAZSAMAKIN*

**Abstract.** In global construction practice, the need for high-strength concrete with intensive early strength gain is increasing due to increased requirements for the physical, mechanical and operational characteristics of concrete and the desire to reduce construction time. Alkali-activated cements made using soluble sodium silicates are capable of rapid strength development and high standard strength, which is due to the modifying effect of amorphous silica present in soluble glass. However, the problem with the effective use of such cements is the short setting time.

The purpose of this work is to study the influence of the method of introducing low-basic sodium silicate into slag-containing compositions, the composition of the compositions and the amount of modifying additive on the setting time. As a result of the work performed, a mechanism for controlling the setting time in the “slag + clinker + sodium metasilicate” binder system was developed.

The dependence of setting times on the method of introducing sodium metasilicate into the “slag + clinker” system, on the composition of cement and on the type and quantity of modifier additives has been established. It has been shown that the introduction of sodium metasilicate to cement in the form of an aqueous solution leads to a much greater intensification of structure-forming processes in the process in comparison with the option of using metasilicate in the form of a powder with mixing with water. It has been established that an increase in the clinker content in the slag-clinker mixture leads to a significant reduction in setting time.

A study of the influence of the LSTM additive showed the possibility of effectively controlling the setting times, subject to an increased amount of use of these additives, namely up to 4%. As a result, technologically acceptable setting times were obtained within the range of 0–38...2–24 hours-min when using LSTM additives in an amount of 2...4%.

The results of the study of the structure formation of alkali-activated slag-containing cements confirmed the above conclusions and were in good correlation with the obtained physical and technological results.

**Keywords.** Alkali-activated slag-containing cements; setting times; structure formation; method of introducing the alkaline component; the influence of the cement composition; the influence of the LSTM additive.

*Стаття надійшла до редакції 11.11.23*