

ОЦІНКА ДОВГОВІЧНОСТІ ПРОДУКТІВ ТВЕРДНЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ ЗОЛОЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Сергій ДУРИЦЬКИЙ¹, Катерина ПУШКАРЬОВА²,

^{1,2}Київський національний університет будівництва і архітектури,
просп. Повітряних Сил, 31, м. Київ, Україна, 03037

¹sduritsky@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-3098-2985>

²pushkarova.KK@knuba.edu.ua, <https://orcid.org/0000-0001-7640-8625>

Анотація. Дана робота присвячена дослідженню довговічності продуктів тверднення модифікованих золоцементних композицій. Досліджено вплив сульфатних та карбонатних добавок різного походження на кінетику нарощування міцності штучного каменю.

Для розкриття механізму процесів синтезу міцності розроблених в'язучих систем досліджено продукти їх гідратації та склад новоутворень за допомогою рентгенофазового (РФА), диференційно-термічного аналізів (ДТА) та електронної мікроскопії.

Встановлено, що при одночасній модифікації пластифікованої золоцементної композиції сульфатними та карбонатними добавками, синтез міцності забезпечується за рахунок утворення у складі продуктів гідратації на ранніх стадіях твердіння еtringіту та його аналогів з вмістом карбонатної та залізистої складової. Визначено, що наявність у складі продуктів гідратації новоутворень гідросульфоалюмінатного типу та присутність в його складі активних мінеральних добавок з одного боку, а з іншого – контакт цементного каменю з навколишнім середовищем може викликати появу у твердіючих системах небезпечних сполук (типу таумаситу), синтез яких призводить до виникнення напружень в структурі матеріалу та до його руйнування.

Встановлено, що в результаті протікання процесів ізоморфного заміщення утворюються сполуки перемінного складу, що подібні до твердих розчинів, за рахунок яких і забезпечується міцність штучного каменю на пізніх етапах твердіння. З іншого боку вивільнені сульфат-іони можуть замішувати у складі тоберморитового гелю групи силіцію та утворювати сполуки, подібні до епістільбіту ($Ca_6(Si(OH)_6)_3 \cdot (SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) ($d=0,584; 0,399;$



Сергій ДУРИЦЬКИЙ

Аспірант кафедри
будівельних матеріалів



Катерина ПУШКАРЬОВА

Завідувачка кафедри
будівельних матеріалів,
д.т.н., проф.

$0,369; 0,354$ нм).

Досліджено показники міцності штучного каменю на основі модифікованих золоцементних в'язучих композицій пов'язаний з направленим утворенням кристалохімічно подібних фаз, які можуть зрощуватися між собою, а утворення штучного каменю, здатного до структурно-функціональної адаптації в різних умовах експлуатації, вірогідно, буде обумовлено формуванням у складі новоутворень твердих розчинів гідросульфоалюмокарбосилікатного складу, гідрогранатних фаз складу $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1,6SiO_2 \cdot 2,8H_2O$ та модифікованих гідросилікатів кальцію типу епістільбіту $Ca_6(Si(OH)_6)_3 \cdot (SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ та скоутиту ($Ca_6Si_6O_{18} \cdot 2H_2O \cdot CaCO_3$).

Ключові слова: зола-виносу, новоутворення, золоцементні композиції, модифікуючі добавки, довговічність.

ВСТУП

Проблема довговічності будівель і споруд, будівельних конструкцій та матеріалів, широко вивчається у всьому світі. Одним з найбільш складних питань є вивчення корозії бетону в сульфатних середовищах. Взаємодія сульфат-іонів з продуктами гідратації цементного каменю призводить до деструктивних процесів штучного каменю та залізобетонної конструкції в цілому. Причиною таких процесів є синтез кристалів еtringіту й таумаситу в закристалізованій структурі бетону [1-4]. Обидва мінерали мають подібну кристалічну будову, але таумасит містить в своєму складі силікатну фазу, а еtringіт – алюмінатну. Подібність структур гідросульфаталюмінату та таумаситу визначає можливість переходу першого в таумасит в результаті ізоморфного заміщення алюмінію на силіцій та групи $(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на групи $(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{CO}_3)_2$ [5-7] з забезпеченням їх технологічних та експлуатаційних властивостей, залежно від умов структуроутворення та характеристик середовища експлуатації.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Встановлення механізму управління процесами структуроутворення пластифікованих золоцементних композицій, модифікованих сульфатно-карбонатними добавками в напрямку формування стабільних довговічних сполук, дозволить регулювати міцнісні та деформативні характеристики штучного каменю й відкрити можливості створення композиційних матеріалів із наперед заданими властивостями.

Однак, у зв'язку з тим, що модифікуючі мінеральні добавки в цементних розчинах можуть бути активними складовими, та вступають в реакцію з продуктами гідратації, існує ризик появи у твердіючих системах небезпечних новоутворень, синтез яких призведе до виникнення напружень в структурі бетону та його руйнування.

Відповідно даним [8-11], що присвячені проблемам корозії бетонів, яка пов'язана із утворенням у складі продуктів твердіння таумаситу, синтез останнього відбувається

при відносно низьких температурах навколишнього середовища – нижче $+5^\circ\text{C}$. Для утворення таумаситу необхідною умовою є присутність силікатів кальцію, сульфатів та карбонатів. Залежно від концентрації гідроксиду кальцію у поровому просторі можуть утворюватись різні форми еtringіту та таумаситу. Наявність у складі продуктів твердіння еtringіту голкоподібної форми, який утворюється при $\text{pH}=10\dots12$ сприяє підвищенню міцнісних характеристик бетону і його присутність не викликає розширення. Синтез дрібних кристалів еtringіту довжиною лише $1\dots2$ мкм та товщиною $0,1\dots0,2$ мкм, що відбувається при більш високій концентрації гідроксиду кальцію ($\text{pH}=13,5\dots14$), призводить, за рахунок адсорбції води, до зростання лінійних деформацій бетонів [12-15]. Оскільки таумасит має подібну структуру до еtringіту, а його наявність у продуктах корозії цементного каменю фіксується поряд з останнім, то можна припустити аналогічну поведінку утворення таумаситу в складі новоутворень штучного каменю [16-19].

МЕТА І МЕТОДИ

Метою даної роботи є підвищення ефективності модифікації пластифікованих золоцементних композицій комплексними мінеральними добавками, що містять карбонатні та сульфатні сполуки

Об'єктом досліджень є процес направлено формування новоутворень заданого складу за рахунок модифікації пластифікованих золоцементних композицій мінеральними добавками, що містять карбонатну та сульфатну складову.

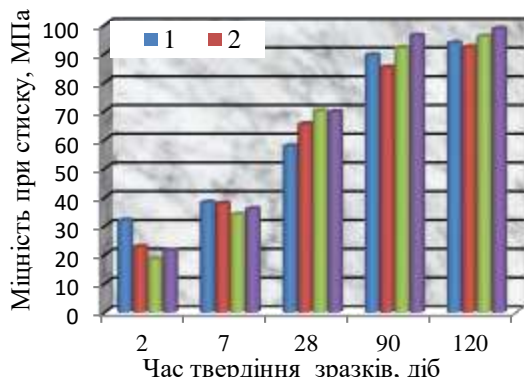
Предметом досліджень є штучний камінь, отриманий на основі пластифікованих золоцементних композицій, модифікованих комплексними мінеральними добавками, що містять карбонатну та сульфатну складові.

Методи досліджень. Експериментальні дослідження виконано за допомогою сучасних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового, диференційно-термічного та

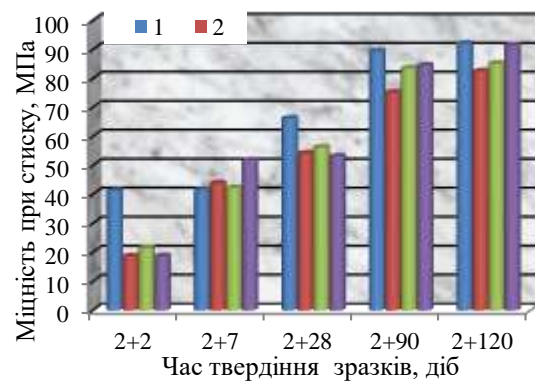
електронної растрової мікроскопії з використанням зондового аналізу.

Для перевірки можливості утворення таумаситу у продуктах твердіння розроблених в'язучих речовин вивчали вплив високодисперсних кремнеземистих добавок на фазовий склад продуктів гідратації при твердінні за різної температури навколишнього середовища.

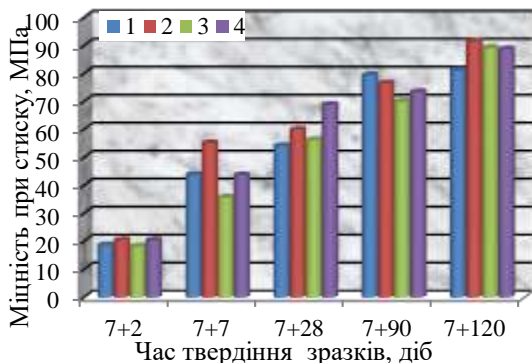
Дослідження виконано на зразках розміром 2x2x2 см, виготовлених із цементного тіста нормальної густоти. Після розпалублення зразків їх розділили на чотири частини: три основні та одну – контрольну. Контрольні зразки зберігали за нормальних умов. Основні зразки витримували в кліматичній камері 2, 7 та 28 діб, при температурі +3...5°C. Після зберігання протягом зазначеного терміну в кліматичній камері, зразки витримували в нормальних умовах та визначали їх міцність через 2, 7, 28, 90 та 120 діб твердіння у нормальних умовах.



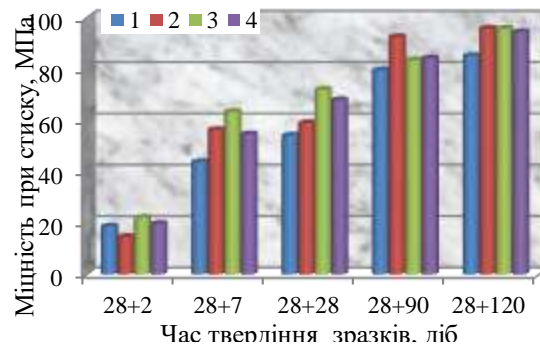
а



б



в



г

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для дослідження фазових перетворень в системі та можливості синтезу таумаситу і еtringіту, було вивчено кінетику нарощування міцності штучного каменю (Рис.1) і визначено склад новоутворень на основі модифікованих золоцементних композицій за допомогою рентгено-фазового аналізу (Рис.2) та електронної мікроскопії.

Аналіз графічних залежностей свідчить про негативний вплив низької температури на процеси структуроутворення та міцність модифікованих золоцементних композицій. Так після витримання зразків протягом 2 діб у кліматичній камері (Рис. 1 б) міцність зразків на основі портландцементу вища за міцність модифікованих золоцементних композицій, тоді як подальше перебування зразків в умовах понижених температур

Рис.1 Кінетика нарощування міцності зразків цементного каменю за нормальних умов (а) та після перебування в кліматичній камері протягом 2 (б), 7 (в) та 28 (г) діб при температурі навколишнього середовища +3...5°C.

Fig.1. Kinetics of strength increase of cement stone samples under normal conditions (a) and after staying in a climatic chamber for 2 (b), 7 (c) and 28 (d) days at an ambient temperature of +3...5°C.

сприяє зростанню міцнісних показників штучного каменю на основі пластифікованих золоцементних композицій модифікованих сульфатно-карбонатними добавками.

Відповідно до Рис. 1. - штучний камінь на основі модифікованої золоцементної в'язучої речовини відображений скалом (2), а з додаванням мікрокремнезему у кількості 3 мас.% (3) і 5 мас.% (4). Склад порівняння – портландцемент (1).

Міцність штучного каменю, гідратованого при температурі $+3...5^{\circ}\text{C}$, нижча за міцність штучного каменю, що твердіє за нормальних умов. Однак після подальшої гідратації зразків цементного каменю за нормальних умов спостерігається приріст міцності. Так після 7 діб твердіння при $T=+3...5^{\circ}\text{C}$ міцність штучного каменю на основі портландцементу становить 49,3% (від міцності композицій, що тверділи за нормальних умов) та для модифікованих золоцементних композицій без мікрокремнезему – 58% а з додаванням мікрокремнезему у кількості 3 мас.% та 5 мас.% відповідно на 53,7% та 84,75%. Схожа тенденція спостерігається і після 28 діб гідратації композицій при понижній температурі: а саме міцність становить, відповідно 32,4%, 22,3%, 31,61% та

28,31% від міцності зразків, що зберігались за нормальних умов. Однак вже через 7 діб перебування зразків за нормальних умов спостерігається приріст міцності у 2...2,5 рази (Рис. 1. в) порівняно із композиціями, що перебували у кліматичній камері, та наближається до міцності штучного каменю, гідратованого за нормальних умов. Підвищена міцність композицій модифікованих кремнеземистою добавкою, пояснюється більш високою активністю аморфного кремнезему, порівняно з кремнеземом, який знаходиться у золі.

Подальша гідратація в'язучих речовин протягом наступних 28 діб за нормальних умов також характеризується зростанням міцності усіх композицій, однак міцність модифікованих золоцементних в'язучих композицій на 8...15% нижча за міцність цементного каменю на основі портландцементу (Рис. 1. в, г). На більш пізніх етапах твердіння (120 діб) зразки штучного каменю характеризуються практично однаковою міцністю, а у віці 150 діб міцність модифікованих золоцементних композицій збільшується ще на 10...15%.

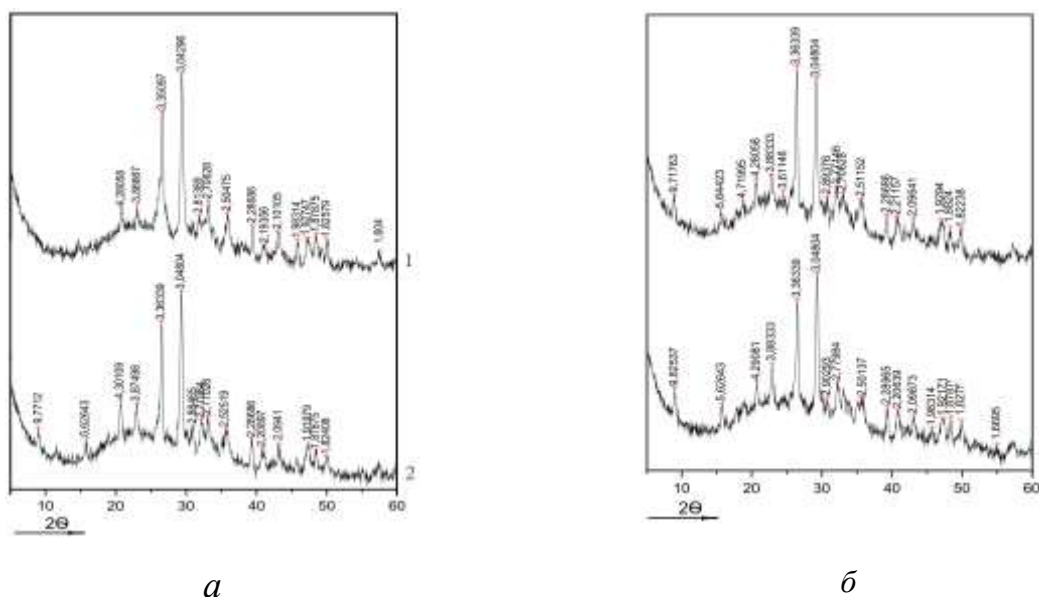


Рис.2. Рентгенограми штучного каменю

Fig.2. X-ray images of modified fly ash cement compositions

Аналізуючи вищезазначене, можна зро-

бити висновок про позитивний вплив мікро-

кремнезему на приріст міцності зразків після перебування в умовах дії низьких температур, введення останнього сприяє стабілізації міцнісних характеристик штучного каменю, особливо на пізніх етапах тверднення. А також отримані залежності міцнісних характеристик цементного каменю свідчать про відсутність деструктивних процесів, пов'язаних з перекристалізацією еtringіту у таумасит.

Дослідження причин зростання міцності штучного каменю у часі, отриманого на основі модифікованої в'язучої речовини, виконано за допомогою рентгенофазового аналізу (Рис. 2), на якому зображено рентгенограми штучного каменю на основі пластифікованих золоцементних в'язучих композицій модифікованих добавками сульфату і карбонату кальцію з мікрокремнеземом у кількості 5 % (а) та без мікрокремнезему (б) після гідратації протягом 7 діб при температурі +3...5°C (1) та наступного тверднення – 28 діб в нормальних умовах (2). Згідно даних РФА, новоутворення пластифікованих золоцементних систем, модифікованих комплексними добавками, в тому числі мікрокремнеземом, на ранніх етапах гідратації (7 доба), представлені переважно слабо закристалізованими низькоосновними гідросилікатними фазами CSH(I) ($d=0,42805$; $0,22868$; $0,21935$; $0,19294$; $0,18824$; $0,1823$ нм), відсутні піки притаманні портландиту.

Як і всі пуцоланові матеріали, мікрокремнезем вступає в реакцію з гідроксидом кальцію, що виділяється при гідратації портландцементу. Висока питома поверхня добавки сприяє більш ефективній і прискореній реакції між аморфним SiO_2 і Ca(OH)_2 та приводить до синтезу додаткової кількості гідросилікатних фаз. При подальшому перебуванні зразків із кремнеземом за нормальних умов тверднення, з'являються додаткові піки високосульфатної форми гіросульфоалюмінату кальцію (Рис. 2 (а) кр. 2) $3\text{CaO}\cdot\text{A}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,9712$; $0,5626$; $0,38749$; $0,27798$ нм), що супроводжується підвищенням міцності, особливо на 150 добу гідратації.

Згідно отриманих результатів еtringіт стабільно існує в присутності високо-диспе-

рсного активного кремнезему під час тривалого періоду гідратації. При гідратації дослідженої системи (Рис. 2, кр.2-а), має місце додаткова кристалізація високо-сульфатної форми гіросульфофериту кальцію $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$. За хімічним складом та масовим вмістом елементів відмічені новоутворення відповідають еtringіту, поява деякої кількості заліза може свідчити про утворення твердих розчинів еtringіту з сульфоферитом кальцію.

В той же час, система, що не містить мікрокремнезему, після 7 діб перебування в холодильнику, характеризується підвищеним вмістом AF_i фаз. На рентгенограмі фіксуються піки високосульфатної форми гіросульфофериту кальцію ($d=0,471995$; $0,428058$; $0,361146$; $0,22115$; нм), високосульфатної форми гіросульфоалюмінату кальцію ($d=0,971763$; $0,5644$; $0,38833$; $0,27714$ нм) а також з'являються значення, що відповідають високо-сульфатній формі гідрокарбоалюмінату кальцію $3\text{CaO}\cdot\text{A}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCO}_3\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,33761$; $0,20964$; $0,18824$ нм). При подальшому перебуванні зразків на основі золоцементної системи, модифікованої сульфатно-карбонатними добавками в нормальних умовах, частково зникають піки залізного еtringіту і зменшується інтенсивність піків карбонатного еtringіту.

У золоцементній системі, модифікованій комплексною добавкою сульфатно-карбонатного складу з додаванням мікрокремнезему при температурі твердіння +3...5°C, піків, притаманних таумаситу не спостерігалось, що можливо пояснюється відсутністю одного із джерел утворення таумаситу – портландиту. В зразках, отриманих на основі пластифікованої золоцементної композиції, модифікованої сульфатно-карбонатною добавкою при низьких температурах тверднення також відсутні піки таумаситу (Рис. 2. кр.1, 2).

Відсутність таумаситу у складі продуктів твердіння, можливо, пояснюється утворенням на ранніх етапах гідратації твердих розчинів гіросульфоалю-мосилікатного складу. Причому враховуючи вміст вихід-

них компонентів в'язучої речовини та особливості фазового складу новоутворень, необхідно вказати на неможливість утворення таумаситу у розроблених системах, оскільки для його синтезу необхідні SO_4^{2-} групи, а відповідно даним наявна у складі в'язучих композицій сульфатна складова теоретично могла прореагувати з C_3A з наступним синтезом еtringіту.

З іншого боку доведено, що таумасит у пізні періоди експлуатації синтезується за наявності в складі продуктів гідратації вільного гідроксиду кальцію, присутність якого забезпечує $pH=13,5...14$, що в свою чергу сприяє утворенню вторинного еtringіту та таумаситу з довжиною кристалів лише $1...2$ мкм та товщиною $0,1...0,2$ мкм, які значно збільшуються в об'ємі, та призводять до руйнування цементного каменю. Тому відсутність порт-ландиту (за рахунок повного зв'язування в гідросилікати кальцію) у складі продуктів гідратації розроблених в'язучих систем, запобігає утворенню таумаситу та перекристалізації еtringіту у таумасит.

Таким чином, розглянута можливість керування фізико-механічними властивостями штучного каменю на основі пластифікованих золоцементних композицій за рахунок їхньої модифікації сульфатно-карбонатними та кремнеземистими добавками. Встановлено, що введення добавки мікрокремнезему обумовлює формування за нормальних умов тверднення на основі гідросульфоалюмінатів довговічних сполук, що представлені твердими розчинами кальційгідросульфоалюмосилікатнокарбонатного складу.

Зниження температури тверднення нега-

тивно впливає на ранній набір міцності штучного каменю, отриманого на основі розробленої в'язучої речовини, однак при настанні сприятливих умов, прискорюються всі процеси кристалізації і зразки інтенсивно набирають міцність. Введення до складу в'язучих композицій високодисперсних кремнеземистих добавок сприяє стабілізації гідросульфоалюмінатних фаз у часі, які, вірогідно, з часом можуть перекристалізовуватись за даними у гідрогранати $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot (6-2x)H_2O$ та гідросилікати, насичені іонами SO_4^{2-} , подібних до епистільбіту $(Ca_6(Si(OH)_6)_3 \cdot (SO_4)_3 \cdot 24H_2O)$.

За результатами отриманих фізико-механічних досліджень, щодо модифікації пластифікованих золоцементних композицій сульфатними та карбонатними добавками, було виділено композиції оптимального складу (табл. 3.3) за показниками міцності на ранніх етапах тверднення (1...7 доба) і досліджено їхню стабільність на пізніх етапах гідратації. Кінетика набору міцності порівнюваних композицій представлена на Рис. 3.

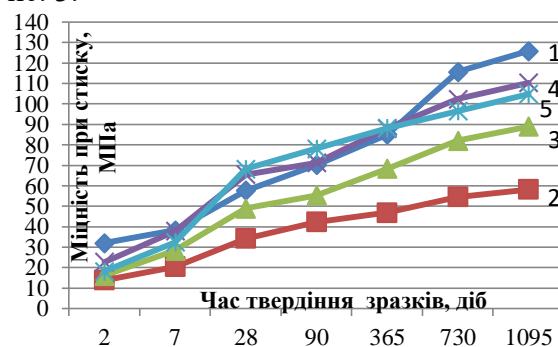


Рис.3. Кінетика нарощування міцності модифікованих золоцементних композицій
Fig.3. Kinetics of strength development of modified fly ash cement compositions

Табл.1.Склад золоцементних в'язучих речовин, модифікованих сульфатними та карбонатними добавками

Table.1.Composition of fly ash cement binders modified with sulfate and carbonate additives

№	Вміст складових компонентів, % за масою				
	ПЦ	Зола	$CaSO_4$	$CaCO_3$	Мікрокремнезем
1	100	-	-	-	-
2	30	70	-	-	-
3	30	64	6	-	-
4	30	58	6	6	-
5	30	55	6	6	3

Аналіз отриманих даних та графічних залежностей свідчить про стабільний приріст міцності досліджених композицій на основі пластифікованих золоцементних в'язучих систем. Їх міцність на пізніх етапах (90...1095 діб) твердіння мало відрізняється від міцнісних характеристик штучного каменю на основі портланд-цементу. Наявність у складі в'язучої речовини високодисперсного мікрокремне-зему також не викликає значного зниження міцності порівняно із композицією без кремнеземистої добавки.

Міцність штучного каменю на пізніх етапах твердіння забезпечується утворенням низькоосновних гідросилікатів кальцію, гідрогранатів та твердих розчинів на основі еtringіту кальційгідросульфокарбоалюмінатного складу, що підтверджується даними електронної мікроскопії та зондового аналізу (Рис. 4).

На мікрофотографіях чітко видно кристали притаманні еtringіту (Рис. 4 в), але зондовий аналіз (Рис. 4 є) свідчить про наявність у їх складі інших елементів, вірогідно еtringіт утворений у перші дні твердіння в процесі гідратації наситився іонами заліза, кремнію та ін., утворивши сполуки перемінного складу, що подібні до твердих розчинів, за рахунок яких і забезпечується міцність штучного каменю на пізніх етапах твердіння. З іншого боку вивільнений сульфат-іон може заміщувати у складі тоберморитового гелю групи кремнію та утворювати сполуки, подібні до епістільбіту ($\text{Ca}_6(\text{Si}(\text{OH})_6)_3 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) ($d=0,584; 0,399; 0,369; 0,354$ нм) [17, 73, 164]. Присутність у продуктах твердіння твердих розчинів на основі еtringіту, зокрема і карбонатвмісного аналогу еtringіту $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($d=0,380; 0,270; 0,251$ нм), підтверджується зондовим аналізом (Рис. 4 е, є).

Табл.2. Кристалохімічні параметри продуктів гідратації пластифікованих золоцементних в'язучих речовин, модифікованих сульфатними та карбонатними добавками

Table.2. Crystallochemical parameters of hydration products of plasticized ash-cement binders modified with sulfate and carbonate additives

Найменування мінералів	Сингонія	Параметри елементарної кристалічної решітки, нм		
		a	b	c
крейда (кальцит)	тригональна	0,498	-	1,7
етрингіт	гексагональна	1,124	-	2,145
епістільбіт	моноклинна	0,908	1,774	1,021
гідро-гранати	кубічна	1,216-1,256	1,216-1,256	1,216-1,256
скоутит	моноклинна	1,012	1,518	0,662
CSH(B)	орторомбічна	1,12	0,73	0,9-1,4

Необхідною умовою зрощення кристалів розмірами не більше 0,1 мкм за схемою Руайє - Фріделя є їхня кристалохімічна подібність, яка оцінюється величиною відмінності параметрів кристалічних ґраток і не повинна перевищувати 15%.

Як свідчать дані Табл. 2, різниця величини параметру «а» кристалічних решіток еtringіту та гідросилікатів типу CSH(B)

практично відсутня, а у кристалів епістільбіту та гідрогранатів порівняно з еtringітом різниця величини параметру «а» знаходиться в допустимих межах (до 15%), що задовольняє вищенаведеній умові та сприяє поступовому зрощуванню їхніх кристалів у вказаному напрямку, обумовлюючи формування структури з підвищеною щільністю та міцністю.

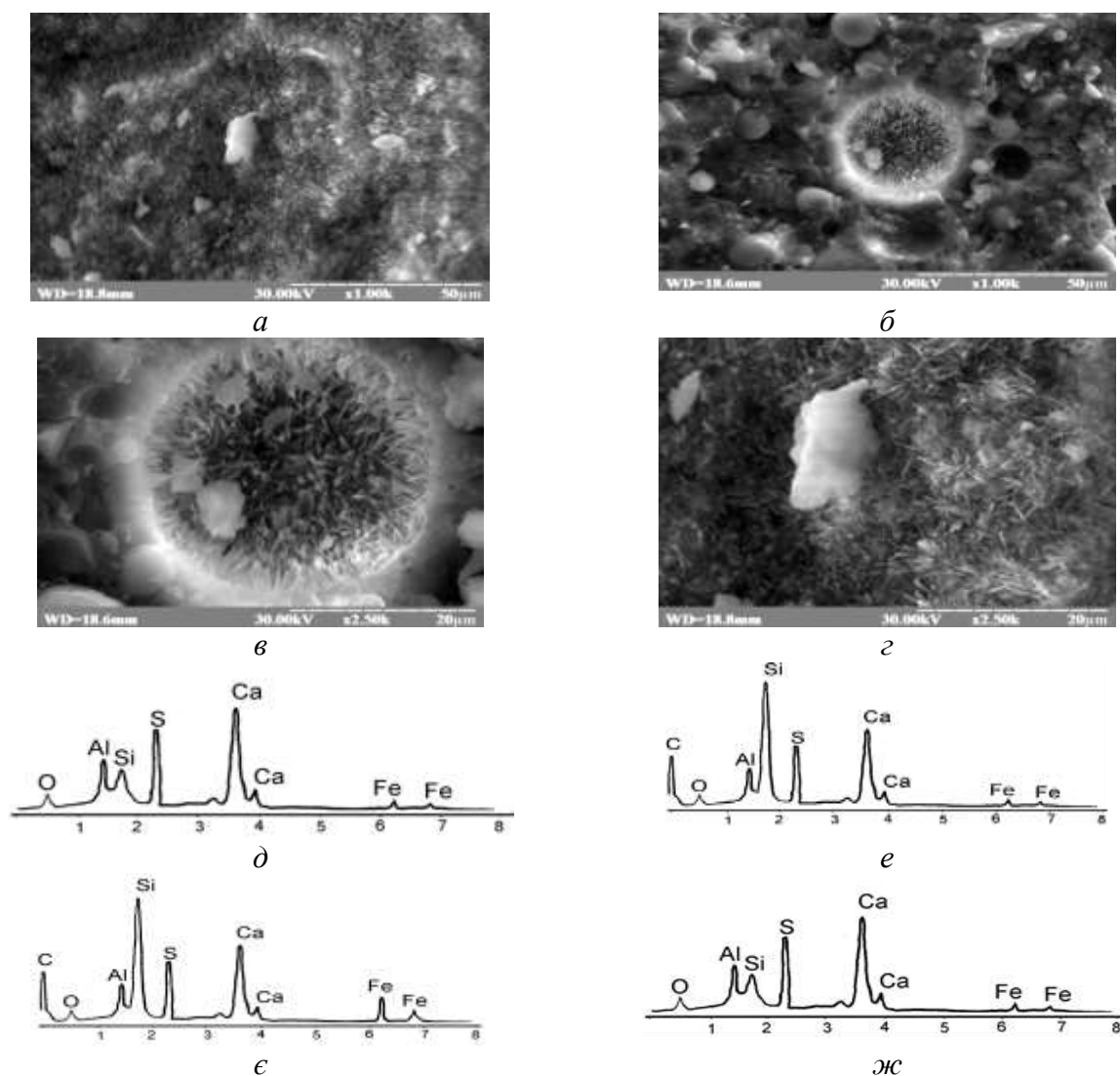


Рис.4 Фотографії поверхні сколу (а, б, в, г) та зондовий аналіз (д, е, є, ж) золоцементних композицій, модифікованих добавкою сульфатнокарбонатного складу (а, д) та мікро-кремнеземом (б, е).
Fig.4. Photographs of the chip surface (a, b, c, d) and probe analysis (d, e, e, g) of fly ash cement compositions modified with the addition of sulfate-carbonate composition (a, d) and microsilica (b, e).

Деяка надлишкова кількість алюмінію, згідно даних зондового мікроаналізу (Рис. 4 ж), може свідчити про утворення гідро-гранатів та їх твердих розчинів з еtringітом.

ВИСНОВКИ І ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Отримані результати підтверджують відсутність таумаситу у складах продуктів гідратації розроблених в'язучих речовин, що тверділи за різних температур. Доведено, що наявність у складі в'язучих компо-

зицій активного кремнезему також не призводить до утворення таумаситу у продуктах твердіння, а сприяє стабілізації гідро-сульфоалюмінатних фаз з наступним утворенням твердих розчинів.

Вивчено довговічність штучного каменю на основі пластифікованих золоцементних композицій модифікованих сульфатно - карбонатними добавками протягом 3 років твердіння за нормальних умов.

Встановлено, що міцність розробленої композиції після трьох років твердіння становить 110,32 МПа та на 89% перевищує

міцність бездобавочної компо-зиції. Синтез міцності на пізніх етапах гідратації забезпечується за рахунок низькоосновних гідросилікатів кальцію, гідрогранатів та твердих розчинів на основі еtringіту кальційгідросульфо-карбоалюмінатного складу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Cai, Y., Tao, Y., Xuan, D., Sun, Y., & Poon, C. S. (2023). Effect of seawater on the morphology, structure, and properties of synthetic ettringite. *Cement and Concrete Research*, 163, 107034.
2. Mantellato, S., Palacios, M., & Flatt, R. J. (2016). Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite. *Cement and Concrete Research*, 86, 20-28.
3. Cai, Y., Tao, Y., Xuan, D., Sun, Y., & Poon, C. S. (2023). Effect of seawater on the morphology, structure, and properties of synthetic ettringite. *Cement and Concrete Research*, 163, 107034.
4. Shi, C., Zhang, G., He, T., & Li, Y. (2016). Effects of superplasticizers on the stability and morphology of ettringite. *Construction and Building Materials*, 112, 261-266.
5. Пушкарьова, К. К. (2013). Ресурсо-зберігаючі мінеральні в'язучі речовини і високоефективні композиційні матеріали на основі паливних зол і шлаків. *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*, (138), 19-25.
6. Гасан, Ю. Г., Борзняк, О. С., Червенко, Є. М., & Бердник, О. В. (2011). Вплив поліфункціональної добавки на характер новоутворень та властивості штучного каменю, виготовленого з модифікованої композиційної гіпсовмішуючої в'язучої речовини. *Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка*, (42), 56-62.
7. Пушкарьова, К. К., Дворкін, Л. Й., Плуґін, А. А., Кагановський, О. С., Градобов, О. В., & Плуґін, О. А. (2015). Технологічні аспекти використання дисперсних речовин при отриманні будівельних композиційних матеріалів з покращеними експлуатаційними властивостями. *Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту*, (155), 41-52.
8. Kolesnyk, D. Y., Sychenko, V. H., & Koval, P. M. (2006). The analysis of the problem of corrosion of cement concrete in atmospheric conditions and the role of water in this process. *Science and Transport Progress*, (13), 141-160.
9. Sotiriadis, K., Mácová, P., Mazur, A. S., Viani, A., Tolstoy, P. M., & Tsivilis, S. (2020). Long-term thaumasite sulfate attack on Portland-limestone cement concrete: A multi-technique analytical approach for assessing phase assemblage. *Cement and Concrete Research*, 130, 105995.
10. Лемешев, М. С., Сівак, К. К., & Стаднійчук, М. Ю. (2020). Особливості використання промислових техногенних відходів в галузі будівельних матеріалів. *Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві*, 29(2), 24-34.
11. Wang, L., & Lu, X. (2024). A review of the influence of aluminum phases from cement, SCMs and external aluminum phases on the thaumasite sulfate attack in cement-based materials. *Journal of Building Engineering*, 94, 109966.
12. Грабовчак, В. (2016). Особливості використання бетонів на основі паливних зол у сучасному будівництві. *Проблеми розвитку міського середовища*, (1), 23-32.
13. Luo, S., Liu, M., Yang, L., & Chang, J. (2019). Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite. *Construction and Building Materials*, 195, 305-311.
14. Lou, Y., Ye, Z., Wang, S., Liu, S., & Cheng, X. (2019). Influence of synthesis methods on ettringite dehydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135, 2031-2038.
15. Colmenero, F., Fernández, A. M., Almendros-Ginestà, O., & Missana, T. (2024). Density functional theory study of the crystal structure and infrared spectrum of a synthesized ettringite mineral. *Minerals*, 14(8), 824. <https://doi.org/10.3390/min14080824>
16. Masárová, A., Fridrichová, M., & Dvořák, K. (2016). Synthetic preparation of thaumasite—several possible routes for thaumasite formation. *Procedia Engineering*, 151, 313-320.
17. Rahman, M. M., & Bassuoni, M. T. (2014). Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation. *Construction and Building Materials*, 73, 652-662.
18. Galan, I., Steindl, F. R., Grengg, C., Dietzel, M., & Mittermayr, F. (2023). On the

hydration of ternesite and the formation of thaumasite. *Cement and Concrete Research*, 172, 107212.

19. **Turchin, V., Sychugov, S., Yudina, L., Gumeniuk, A., Zhilkina, T., Gmizov, Y., ... & Ivanova, T.** (2019). Corrosion resistance dry building mortars base on alkaline slag binder for using in aggressive sulfate medium. *In Selected papers of the 13th International Conference "Modern Building Materials, Structures and Techniques"* (pp. 180-187).

REFERENCES

- Cai, Y., Tao, Y., Xuan, D., Sun, Y., & Poon, C. S.** (2023). Effect of seawater on the morphology, structure, and properties of synthetic ettringite. *Cement and Concrete Research*, 163, 107034.
- Mantellato, S., Palacios, M., & Flatt, R. J.** (2016). Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite. *Cement and Concrete Research*, 86, 20-28.
- Cai, Y., Tao, Y., Xuan, D., Sun, Y., & Poon, C. S.** (2023). Effect of seawater on the morphology, structure, and properties of synthetic ettringite. *Cement and Concrete Research*, 163, 107034.
- Shi, C., Zhang, G., He, T., & Li, Y.** (2016). Effects of superplasticizers on the stability and morphology of ettringite. *Construction and Building Materials*, 112, 261-266.
- Pushkarova, K. K.** (2013). Resursozberihaiuchi mineralni v'iazhuchi rehovyny i vysokoeffektyvni kompozytsiini materialy na osnovi palyvnykh zol i shlakiv. *Zbirnyk naukovykh prats Ukrainського derzhavnoho universytetu zaliznychnoho transportu*, (138), 19-25.
- Hasan, Yu. H., Borzniak, O. S., Chervenko, Ye. M., & Berdnyk, O. V.** (2011). Vplyv polifunktsionalnoi dobavky na kharakter novoutvoren ta vlastyvoli shtuchnoho kameniu, vyhotovlenoho z modyfikovanoi kompozytsiinoi hipsovmishchuiuchoi viazhuchoi rehovyny. *Budivelni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika*, (42), 56-62.
- Pushkarova, K. K., Dvorkin, L. Y., Pluhin, A. A., Kahanovskyi, O. S., Hradoboiev, O. V., & Pluhin, O. A.** (2015). Tekhnolohichni aspekty vykorystannia dyspersnykh rehovyn pry otrymanni budivelnykh kompozytsiinykh materialiv z pokrashchenymy ekspluatatsiinyymi vlastyvolistamy. *Zbirnyk naukovykh prats Ukrainського derzhavnoho universytetu zaliznychnoho transportu*, (155), 41-52
- Kolesnyk, D. Y., Sychenko, V. H., & Koval, P. M.** (2006). The analysis of the problem of corrosion of cement concrete in atmospheric conditions and the role of water in this process. *Science and Transport Progress*, (13), 141-160.
- Sotiriadis, K., Mácová, P., Mazur, A. S., Viani, A., Tolstoy, P. M., & Tsivilis, S.** (2020). Long-term thaumasite sulfate attack on Portland-limestone cement concrete: A multi-technique analytical approach for assessing phase assemblage. *Cement and Concrete Research*, 130, 105995.
- Lemeshev, M. S., Sivak, K. K., & Stadniichuk, M. Yu.** (2020). Osoblyvosti vykorystannia promyslovykh tekhnolohykh vidkhodiv v haluzi budivelnykh materialiv. *Suchasni tekhnolohii, materialy i konstruksii v budivnytstvi*, 29(2), 24-34.
- Wang, L., & Lu, X.** (2024). A review of the influence of aluminum phases from cement, SCMs and external aluminum phases on the thaumasite sulfate attack in cement-based materials. *Journal of Building Engineering*, 94, 109966.
- Hrabovchak, V.** (2016). Osoblyvosti vykorystannia betoniv na osnovi palyvnykh zol u suchasnomu budivnytstvi. *Problemy rozvytku miskoho seredovyshcha*, (1), 23-32.
- Luo, S., Liu, M., Yang, L., & Chang, J.** (2019). Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite. *Construction and Building Materials*, 195, 305-311.
- Lou, Y., Ye, Z., Wang, S., Liu, S., & Cheng, X.** (2019). Influence of synthesis methods on ettringite dehydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135, 2031-2038.
- Colmenero, F., Fernández, A. M., Almendros-Ginestà, O., & Missana, T.** (2024). Density functional theory study of the crystal structure and infrared spectrum of a synthesized ettringite mineral. *Minerals*, 14(8), 824. <https://doi.org/10.3390/min14080824>
- Masárová, A., Fridrichová, M., & Dvořák, K.** (2016). Synthetic preparation of thaumasite—several possible routes for thaumasite formation. *Procedia Engineering*, 151, 313-320.
- Rahman, M. M., & Bassuoni, M. T.** (2014). Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation. *Construction and Building Materials*, 73, 652-662.

18. Galan, I., Steindl, F. R., Grengg, C., Dietzel, M., & Mittermayr, F. (2023). On the hydration of ternesite and the formation of thaumasite. *Cement and Concrete Research*, 172, 107212.
19. Turchin, V., Sychugov, S., Yudina, L., Gumeniuk, A., Zhilkina, T., Gmizov, Y., ... & Ivanova, T. (2019). Corrosion resistance dry building mortars base on alkaline slag binder for using in aggressive sulfate medium. *In Selected papers of the 13th International Conference "Modern Building Materials, Structures and Techniques"* (pp. 180-187).

ASSESSMENT OF THE DURABILITY OF HARDENING PRODUCTS OF MODIFIED FLY ASH CEMENT COMPOSITIONS

Serhii DURYTSKYI
Kateryna PUSHKAROVA

Summary. This work is devoted to the study of the durability of hardening products of modified gold-cement compositions. The influence of sulfate and carbonate additives of various origins on the kinetics of increasing the strength of artificial stone was studied.

To reveal the mechanism of the processes of strength synthesis of the developed binder systems, their hydration products and the composition of new formations were studied using X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and electron microscopy.

It was established that with simultaneous modification of the plasticized fly ash cement composition with sulfate and carbonate additives, the synthesis of strength is ensured due to the formation of hydration products in the composition at

the early stages of hardening of ettringite and its analogues containing carbonate and ferric components. It has been determined that the presence of hydrosulfoaluminate-type new formations in the hydration products and the presence of active mineral additives in its composition on the one hand, and on the other hand, the contact of cement stone with the environment can cause the appearance of dangerous compounds (such as thaumasite) in hardening systems, the synthesis of which leads to the emergence of stresses in the structure of the material and its destruction. It has been established that as a result of the processes of isomorphic substitution, compounds of variable composition are formed, similar to solid solutions, due to which the strength of artificial stone is ensured in the later stages of hardening. On the other hand, the released sulfate ions can replace silicon groups in the tobermorite gel and form compounds similar to epistilbite ($Ca_6(Si(OH)_6)_3 \cdot (SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) ($d=0.584; 0.399; 0.369; 0.354$ nm).

The strength indicators of artificial stone based on modified fly ash cement binder compositions were investigated. It is associated with the directed formation of crystallochemically similar phases that can grow together, and the formation of artificial stone capable of structural and functional adaptation in various operating conditions will likely be due to the formation of solid solutions of hydrosulfoaluminocarbo-silicate composition, hydrogarnet phases of the composition $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1,6SiO_2 \cdot 2,8H_2O$ and modified calcium hydrosilicates of the epistilbite type $Ca_6(Si(OH)_6)_3 \cdot (SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ and scoutite ($Ca_6Si_6O_{18} \cdot 2H_2O \cdot CaCO_3$). in the composition of new formations.

Keywords: fly ash; new formations; fly ash cement compositions; modifying additives; durability.

Стаття надійшла до редакції 01.11.2024