

УДК 691.5:666.943

Н.Р. РАХИМОВА, Е.С. ЛУЦКИН, Е.С. ШИНКЕВИЧ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
СОСТАВА И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ ВЯЖУЩИХ
С ДОБАВКАМИ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН**

Исследованы особенности свойство- и структурообразования композиционного шлакощелочного вяжущего при низком содержании щелочного активатора (4М NaOH) с добавкой термоактивированной глины в зависимости от содержания и состава аморфной фазы. Установлено, что термоактивированная глина, содержащая 60 % реакционноспособной фазы, пригодна для использования в качестве дополнительного алюмосиликатного компонента к шлаку. В результате исследований получено композиционное шлакощелочное вяжущее с добавкой 30 % термоактивированной глины и прочностью при сжатии в возрасте 28 сут до 30 МПа. Методом статистического анализа установлено, что наиболее значимыми факторами в формировании прочности композиционного шлакощелочного вяжущего являются содержание аморфной фазы и соотношение реакционноспособных оксидов Na/Si. Полученные результаты вносят вклад в развитие теоретических основ, расширение сырьевой базы и номенклатуры бесклинкерных низкообжиговых минеральных вяжущих.

К л ю ч е в ы е с л о в а: шлак, глина, щелочь, вяжущее, термическая активация, прочность.

DOI 10.32683/0536-1052-2021-747-3-

Повышение технических и экологических требований к цементам и бетонам как наиболее широко применяемым строительным материалам обуславливает необходимость постоянного развития их состава и свойств, сырьевой базы. Одним из основных направлений обеспечения устойчивого развития цементной промышленности является разработка смешанных видов вяжущих, состоящих из двух и более компонентов. Сочетание различных материалов с вяжущими свойствами открывает большие возможности расширения сырьевой базы, решения экологических проблем производства, управления свойство- и структурообразованием как портландцементных, так и бесклинкерных видов вяжущих, к которым относятся и активированные щелочами цементы (АЩЦ) [1–4]. Благодаря щелочной активации для получения бесклинкерных АЩЦ возможно использование и совмещение алюмосиликатных материалов широкого химико-минералогического состава с различным содержанием реакционноспособной фазы. Следует отметить, что состав, структура и свойства АЩЦ зависят от большего числа факторов по сравнению с другими минеральными вяжущими, что связано с необходимостью использования наряду с минеральным компонентом щелочного активатора, с учетом его природы и концентрации [5–10]. Для смешанных вяжущих систем число факторов, определяющих состав и свойства искусственных каменных материалов на их основе, возрастает пропорционально числу компонентов и, соответственно, необходимости учета их химико-минералогического и фазового состава, содержания и состава реакционноспособной фазы, тонкости помола и т.д.

© Рахимова Н.Р., Луцкин Е.С., Шинкевич Е.С., 2021

Один из эффективных способов регулирования состава и свойств АЩЦ, основанных на образовании геля вяжущего смешанного состава С–N–(А)–S–Н – совмещение кальциевых и бескальциевых алюмосиликатных минеральных компонентов. Модифицирование структуры геля обеспечивает возможность регулирования поровой структуры, прочности, термической стойкости и долговечности смешанных вяжущих [11–14]. Наиболее изученным видом композиционных вяжущих такого типа являются АЩЦ на основе смеси кальциевого и бескальциевого алюмосиликатов – доменного гранулированного шлака и метакАОлина соответственно [14–17]. К перечисленным преимуществам композиционных вяжущих на основе шлака следует отнести и возможность снижения потребности в щелочном компоненте. Что касается метакАОлина, то ограниченность запасов каолиновых глин привела в последнее время к интенсивным исследованиям сырьевого потенциала более распространенных некаолиновых и полиминеральных глин для получения АЩЦ [1, 18–20]. В отличие от шлака, глины гораздо более разнообразны по химико-минералогическому и фазовому составу, поэтому оптимальное содержание термоактивированных глин (ТГ) в смешанных со шлаком вяжущих системах, согласно ранее проведенным исследованиям, может иметь разные значения от 20 до 60 % [8, 16, 17]. В связи с этим целесообразно проведение исследований совместимости шлака и ТГ с учетом содержания и состава аморфной фазы в последних.

Цель настоящей работы – исследование влияния содержания и состава аморфной фазы ТГ на механические свойства и состав продуктов твердения композиционных шлакощелочных вяжущих (КШЩВ) при низком содержании щелочного компонента.

2. Материалы и методы. В исследовании использовались два вида глин месторождений Республики Татарстан и шлак Орско-Халиловского металлургического комбината. Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1.

Глины после обжига и помола на 78 % состояли из частиц размером < 45 мкм и 33 % < 10 мкм, шлак на 40 % состоял из частиц размером < 45 мкм. Для активации КШЩВ использовался водный раствор 4М NaOH.

Глины обжигались при температуре 800 °С в течение 1 ч. Исходные материалы измельчались в планетарной мельнице МПЛ-1, их зерновой состав определялся с помощью лазерного анализатора частиц Horiba La-950V2. Прочность при сжатии образцов определялась испытанием образцов камня размером 2×2×2 см в возрасте 2 и 28 сут после твердения в нормально-влажностных условиях. Состав продуктов твердения образцов определялся в возрасте 28 сут методами рентгенофазового анализа (РФА) с использованием DIFFRAC plus Evaluation Package – EVA Search/Match, термогравиметрического (ТГ–ДТГ) – STA 443 F3 Jupiter, инфракрасной спектроскопии (ИК) с ис-

Таблица 1. Химический состав исходных материалов

Исходный материал	Содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Другие оксиды	LOI
Глина 1	51,44	33,22	0,65	0,18	0,16	1,18	0,57	1,44	11,16
Глина 2	62,28	25,56	1,11	0,20	0,20	0,59	0,62	1,28	8,16
Шлак	37,49	11,58	0,16	36,22	0,64	0,95	8,61	4,35	–

пользованием Spectrum 65 (Perkin-Elmer). Содержание и состав реакционно-способной фазы в глинах определялись по методике, описанной в [21].

3. Результаты и обсуждение. 3.1. *Анализ минералогического и фазового состава исходных материалов.* Доменный гранулированный шлак на 97 % состоял из аморфной фазы с незначительным содержанием минералов кристаллической структуры – кальцита CaCO_3 и акерманита $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25})$ ($\text{Si}_{1,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_7$).

Дифрактограммы глин в исходном и термоактивированном состоянии показаны на рис. 1. Минеральный состав глин в исходном состоянии

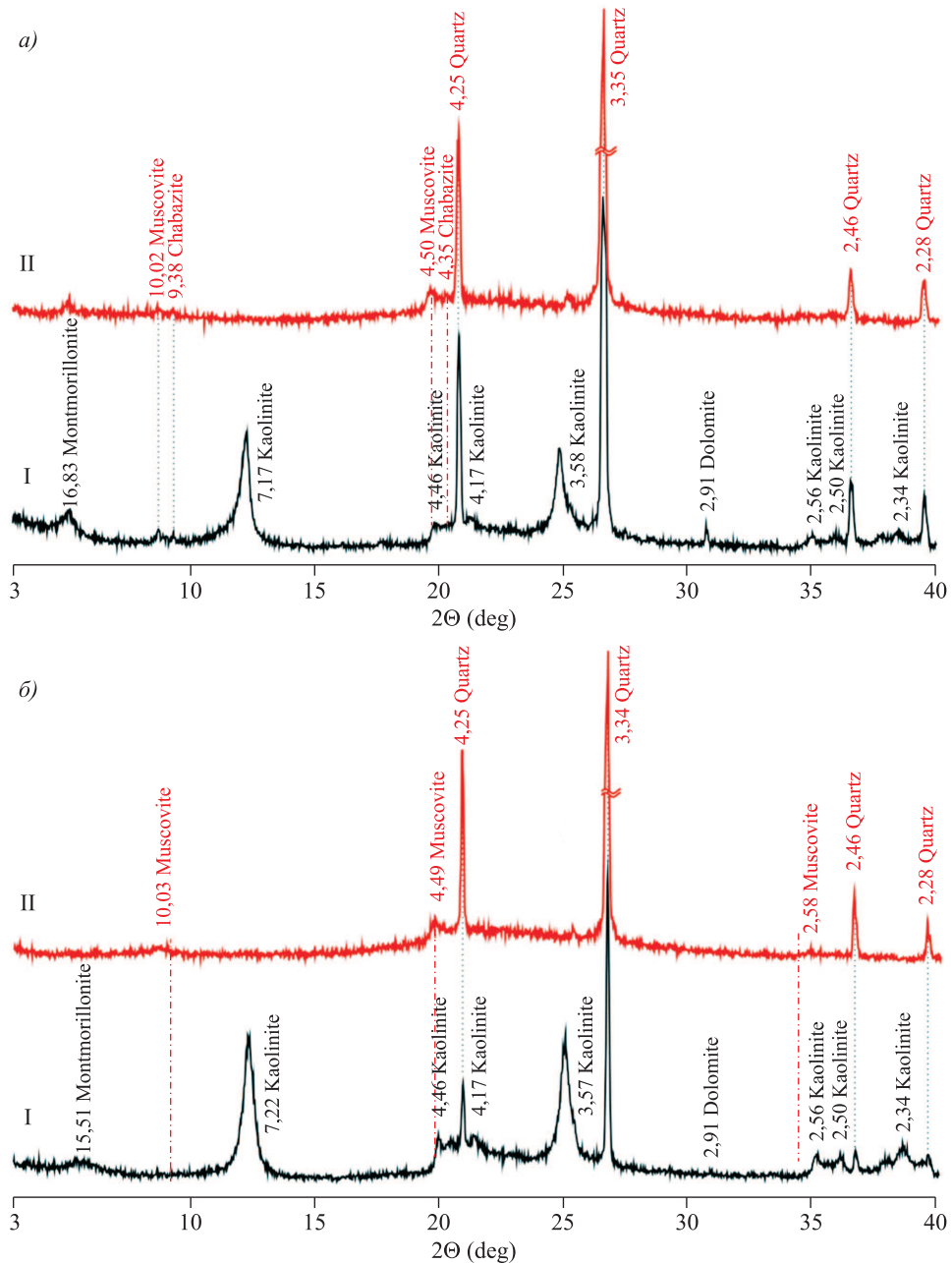


Рис. 1. Дифрактограммы глины в исходном I и термоактивированном состоянии II

представлен каолинитом $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, кварцем SiO_2 , мусковитом $\text{K}_{0,77}\text{Al}_{1,93}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Монтмориллониты состава $\text{Ca}_{0,2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}, \text{Ca}_{0,3}\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ были обнаружены в глинах 1 и 2 соответственно, а также следы доломита $\text{Ca}(\text{Ca}_{0,17}\text{Mg}_{0,83})(\text{CO}_3)$ и шабазита $\text{Ca}_{1,36}\text{Sr}_{0,3}\text{Al}_{3,8}\text{Si}_{8,3}\text{O}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{7,68}$. Термическая обработка глин при 800°C привела к исчезновению пиков, относящихся к глинистым минералам, что свидетельствует об их аморфизации. На рис. 2 приведены результаты термического анализа. Эндотермические пики при 50°C соответствуют потере адсорбционной воды, при $440\text{--}540^\circ\text{C}$ – дегидрооксилированию каолинита и в диапазоне $700\text{--}850^\circ\text{C}$ – дегидрооксилированию монтмориллонита. Общие потери масс у глин 1 и 2 составили 15,2 и 9,6 % соответственно. Более высокая интенсивность пиков глинистых минералов и потери масс позволяют предположить более высокое содержание глинистых минералов в глине 1 в сравнении с глиной 2.

Результаты определения содержания аморфной фазы глин и ее состава приведены в табл. 2. Глина 1 содержит почти вдвое больше аморфной фазы,

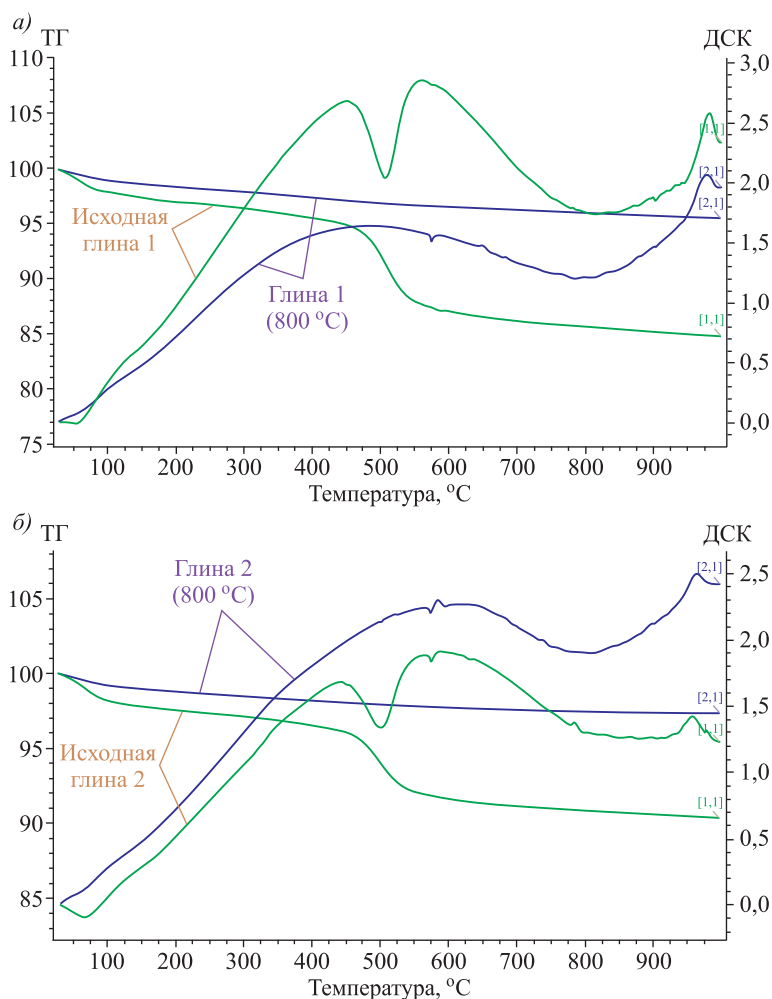


Рис. 2. Результаты термического анализа глины 1(а) и глины 2(б)

Таблица 2. Содержание реакционноспособной фазы и соотношение реакционноспособных оксидов SiO₂/Al₂O₃ в ТГ

Глина	Содержание реакционноспособной фазы, %	Соотношение реакционноспособных SiO ₂ /Al ₂ O ₃
ТГ-1	60	1,54
ТГ-2	33	1,72

чем глина 2, что позволяет предполагать ее большую реакционную способность в составе АЩЦ.

3.2. *Механические свойства образцов КШЩВ.* На рис. 3 приведены результаты исследования влияния содержания и вида глины на прочность при сжатии в возрасте 2 и 28 сут КШЩВ. Из приведенных данных следует, что с увеличением содержания ТГ прочность при сжатии КШЩВ в возрасте 2 сут снижается. При этом более существенное снижение прочности отмечено для составов с добавкой из ТГ- 2. Прочность КШЩВ в возрасте 28 сут остается практически неизменной при введении ТГ-1 до 30 % и снижается до 9,3 % при введении ТГ-2 при том же количественном содержании. Более высокая совместимость шлака с ТГ-1 объясняется более высоким содержанием аморфной фазы по сравнению с глиной 2 и, как следствие, реакционной способностью последней.

3.3. *Экспериментально-статистическое моделирование.* Для оценки влияния состава реакционноспособной составляющей вяжущего на прочность при сжатии образцов была проведена серия вычислительных экспериментов [22]. На первом этапе, используя данные натуральных экспериментов, представленные в табл. 3, были получены экспериментально-статистические модели в виде полиномиальных зависимостей, которые описывают влияние состава вяжущего на прочность при сжатии образцов КШЩВ.

Для построения экспериментально-статистических моделей влияния количества ТГ на содержание аморфной фазы и прочность при сжатии образцов ее содержание (от 0 до 60 %) было нормализовано в кодированные данные от -1 до +1. Нормализация количества глины (x) от 0 до 60 % в зависимость $-1 \leq x_i \leq +1$ выполнена по типовой формуле: $x_i = (X_i - X_{oi})/\Delta X_i$.

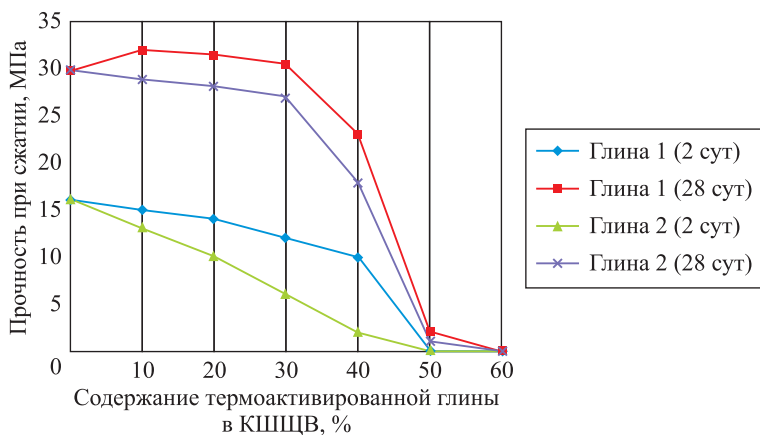


Рис. 3. Влияние содержания добавок ТГ на прочность КШЩВ

Таблица 3. Молярные соотношения реакционноспособных оксидов Ca, Si, Al и содержания аморфной фазы в составе вяжущего в зависимости от вида и содержания глины в составе КШЩВ

Состав вяжущего, %	Ca/Si	Ca/Al	Na/Si	Na/Al	Si/Al	Аморфная фаза, %
Шлак/ТГ-1						
100/0	1,03	5,81	0,15	0,87	5,60	100
90/10	0,94	4,33	0,15	0,72	4,58	96
80/20	0,85	3,69	0,16	0,61	3,85	92
70/30	0,75	2,22	0,16	0,54	3,30	88
60/40	0,64	1,90	0,16	0,47	2,93	84
50/50	0,56	1,42	0,17	0,43	2,55	80
40/60	0,45	1,03	0,17	0,39	2,27	76
Шлак/ТГ-2						
100/0	1,03	5,81	0,15	0,87	5,60	100
90/10	0,97	4,92	0,16	0,82	5,00	93,3
80/20	0,91	4,13	0,17	0,77	4,50	86,6
70/30	0,85	3,41	0,18	0,73	4,00	80,0
60/40	0,77	2,78	0,19	0,69	3,59	73,3
50/50	0,69	2,20	0,21	0,66	3,21	66,6
40/60	0,59	1,68	0,22	0,63	3,05	53,3

Экспериментально-статистическая модель, описывающая влияние количества глины в КШЩВ (x) на различные компоненты прочность при сжатии (R) имеет вид:

$$R = b_0 + b_1x + b_{11}x^2. \quad (1)$$

Экспериментально-статистические модели построены с использованием программного комплекса ComrEX 2010.V02, которая реализует последовательный регрессионный анализ с генерирующей ошибкой эксперимента [23].

В табл. 4 представлены коэффициенты полученных экспериментально-статистических моделей.

Таблица 4. Коэффициенты экспериментально-статистических моделей

Коэффициенты моделей	Ca/Si	Ca/Al	Ca	Na/Si	Na/Al	Si/Al	Содержание аморфной фазы	Прочность, МПа (28 сут)
Шлак/глина 1								
b_0	0,749	2,507	0,447	0,16	0,533	3,306	88	27,23
b_1	-0,26	-2,352	-0,192	0,011	-0,231	-1,604	-12	-15,47
b_{11}	0,08	0,916	0,003	0	0,096	0,622	0	-11,81
Шлак/глина 2								
b_0	0,846	3,415	0,447	0,18	0,729	3,994	80,6	23,16
b_1	-0,216	-2,055	-0,192	0,035	-0,12	-1,301	-22,16	-15,18
b_{11}	-0,036	0,33	0,003	0,005	0,021	0,319	-3,56	-7,98

Таблица 5. Расчетные данные составов КШЩВ с максимальными прочностными показателями КШЩВ

Состав вяжущего, %	Ca/Si	Ca/Al	Ca	Na/Si	Na/Al	Si/Al	Содержание аморфной фазы	Прочность при сжатии, МПа (28 сут)
<i>Шлак/глина 1</i>								
88,5/11,5	0,9536	4,558	0,574	0,153	0,7255	4,623	95,6	32,3
<i>Шлак/глина 2</i>								
99,5/0,5	1,026	5,8	0,642	0,15	0,87	5,614	100	30,3

На основе анализа комплекса экспериментально-статистических моделей установлено, что содержание ТГ в КШЩВ, обеспечивающее максимальные прочностные показатели при сжатии КШЩВ для двух типов глин, различно. Так, для глины 1 – это 11,5 %, в то время как для глины 2 – 0,5 %. Расчетные данные составов КШЩВ, обеспечивающих максимальные значения прочности при сжатии на составах вяжущего с ТГ-1 и ТГ-2, представлены в табл. 5.

На втором этапе проведен анализ значимости реакционноспособных оксидов в формировании прочности при сжатии образцов КШЩВ. Рассчитаны двухфакторные экспериментально-статистические модели [23], описывающие влияние $Ca/Si - x_1$, $Si/Al - x_2$, $Na/Si - x_3$ с содержанием аморфной фазы – x_4 на прочность при сжатии R_{b1} . Как и на первом этапе, для расчета коэффициентов ЭС-моделей применена нормализация фактора в зависимость $-1 \leq x_i \leq +1$.

Для КШЩВ с добавкой ТГ-1 экспериментально-статистические модели имеют вид:

$$R_{b1}\left\{\frac{Ca}{Si}; \text{ам.ф}\right\} = 29,40 - 7,44x_1 - 7,0x_1^2 \pm 0x_1x_4 - 7,44x_4 - 7,0x_4^2; \quad (2)$$

$$R_{b1}\left\{\frac{Si}{Al}; \text{ам.ф}\right\} = 29,87 - 7,37x_2 - 7,24x_2^2 + 0,01x_2x_4 - 7,35x_4 - 7,26x_4^2; \quad (3)$$

$$R_{b1}\left\{\frac{Na}{Si}; \text{ам.ф}\right\} = 27,16 - 7,72x_3 - 5,86x_3^2 + 0,004x_3x_4 - 7,72x_4 - 5,86x_4^2. \quad (4)$$

Аналогичные экспериментально-статистические модели были получены для КШЩВ с добавкой ТГ-2:

$$R_{b2}\left\{\frac{Ca}{Si}; \text{ам.ф}\right\} = 20,60 - 7,66x_1 - 2,68x_1^2 + 0,07x_1x_4 - 7,66x_4 - 2,68x_4^2; \quad (5)$$

$$R_{b2}\left\{\frac{Si}{Al}; \text{ам.ф}\right\} = 24,90 - 7,42x_2 - 4,88x_2^2 \pm 0x_2x_4 - 7,42x_4 - 4,88x_4^2; \quad (6)$$

$$R_{b2}\left\{\frac{Na}{Si}; \text{ам.ф}\right\} = 22,08 - 7,63x_3 - 3,44x_3^2 + 0,03x_3x_4 - 7,63x_4 - 3,44x_4^2. \quad (7)$$

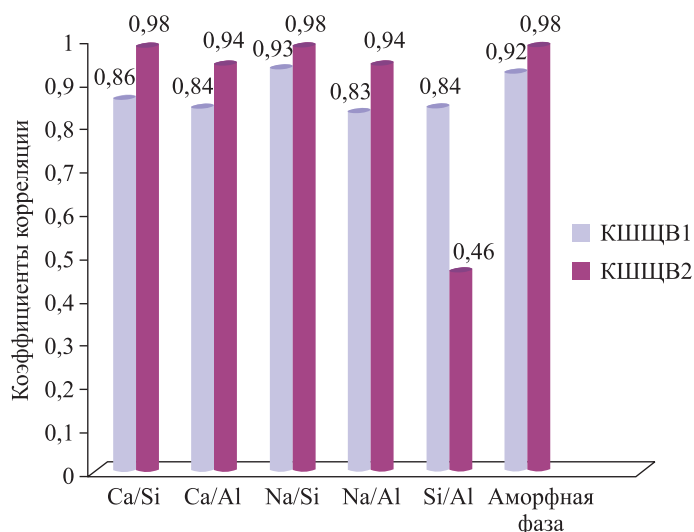


Рис. 4. Коэффициенты корреляции (r) для составов КШЩВ1 (с добавкой ТГ-1) и КШЩВ2 (с добавкой ТГ-2)

На следующем этапе для ранжирования реакционноспособных компонентов по степени их влияния на прочность образцов КШЩВ использован один из приемов компьютерного материаловедения – корреляционный анализ [24]. Для анализа проведен вычислительный эксперимент, который заключался в воспроизведении множества значений натурального эксперимента по полученным экспериментально-статистическим моделям. Были рассчитаны коэффициенты корреляции прочности при сжатии с различными компонентами минералогического состава (рис. 4).

Анализ представленных данных выявил различия в отношении вклада факторов влияния в формирование прочности образцов КШЩВ. Для состава КШЩВ1 вклад соотношений реакционноспособных оксидов и содержания аморфной фазы в формирование прочности убывает в следующем ряду: $[r\{\text{Na/Si}; \text{аморфная фаза}; R\}] > [r\{\text{Ca/Si}; R\}] > r\{(Ca/Al, Si/Al); R\} > r\{\text{Na/Al}; R\}$, а для КШЩВ2: $[r\{(Ca/Si, Na/Si, \text{аморфная фаза}); R\}] > r\{(Ca/Al, Na/Al); R\}] > [r\{\text{Si/Al}; R\}]$. Полученные результаты согласуются с общепринятыми представлениями о наибольшем вкладе содержания аморфной фазы и щелочного активатора в свойство- и структурообразование щелочных вяжущих систем [5, 6].

Общий анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Содержание аморфной фазы в ТГ и общее содержание аморфной фазы в КШЩВ определяют предельное содержание глины в составе КШЩВ и их влияние на прочность образцов смешанных вяжущих. Резкое снижение прочности на сжатие образцов КШЩВ при содержании термоактивированных глины более 30 % для состава КШЩВ1 отмечено при снижении содержания аморфной фазы ниже 88 % и соответствующих Ca/Si – 0,75, Na/Si – 0,16, Na/Si – 0,54, Si/Al – 3,3, а для состава КШЩВ2 при снижении содержания аморфной фазы ниже 80 % и соответствующих Ca/Si – 0,85, Na/Si – 0,18, Na/Si – 0,73, Si/Al – 4. Однако для КШЩВ1 с термоактивированной глиной, содержащей 60 % реакционноспособной фазы, наибольший вклад вносят содержание аморфной фазы и соотношение Na/Si, так как с введением глины 2

в КШЩВ возрастает количество кремне- и алюмокремнекислородных связей, для разрыва которых и образования геля с вяжущими свойствами требуется большее содержание гидроксид-ионов OH^- и, как следствие, большее содержание щелочного активатора. Для КШЩВ2 равнозначимым с содержанием аморфной фазы и Na/Si фактором является и Ca/Si . Полученный результат согласуется с данными Abdollahnejad и др. [24], показавшими, что для КШЩВ с добавкой керамических отходов с низким содержанием аморфной фазы значимость факторов убывает в ряду $\text{Ca/Si} > \text{Na/Si} > \text{Al/Si}$.

Заключение. В результате проведенных исследований сырьевого потенциала термоактивированных глин в зависимости от содержания и состава аморфной фазы установлено, что термоактивированная каолинит/монтмориллонитовая глина с содержанием реакционноспособной фазы 60 % перспективна для замены шлака до 30 % и получения КШЩВ при низком содержании щелочного активатора с прочностью при сжатии до 30 МПа. Статистический анализ показал, что наиболее значимыми факторами в формировании прочности КШЩВ являются содержание аморфной фазы и соотношение реакционноспособных оксидов Na/Si . Термоактивированная глина с содержанием аморфной фазы 33 % может быть использована в качестве добавки к КШЩВ, но при содержании до 30 % приводит к снижению механических характеристик до 9 %.

Полученные результаты вносят вклад в развитие теоретических основ, расширение сырьевой базы и номенклатуры бесклинкерных низкообжиговых минеральных вяжущих.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Khalifa A.Z., Cizer Ö., Pontikes Y., Heath A., Patureau P., Bernal S.A., Marsh A.T.M. Advances in alkali-activation of clay minerals // *Cement and Concrete Research*. 2020. 132. 106050.
2. Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z. Advances in development of calcined clays as supplementary cementitious materials // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. 890. 012085.
3. Бикмухаметов А.Р., Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Потапова Л.И. Активированные щелочами цементы с добавкой мергеля // *Изв. вузов. Строительство*. 2019. № 4. С. 5–19.
4. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Гайфуллин А.Р., Бикмухаметов А.Р., Морозов В.П. Влияние состава и температуры прокаливания добавок каолиновой и полиминеральной глины в портландцемент на свойства цементного камня // *Изв. КГАСУ*. 2019. № 3(49). С. 172–180.
5. Provis J.L., van Deventer J.S.J. Alkali activated materials: State-of-the-Art Report. RILEM. TC 224-AAM: Springer, 2014.
6. Pacheco-Torgal F., Labrincha J., Leonelli C., Palomo A., Chindaprasit P. Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes. Elsevier, 2014.
7. Bature A.S., Khorami M., Ganjian E., Tyrer M. Influence of alkali activator type and proportion on strength performance of calcined clay geopolymer mortar // *Construction and Building Materials*. 2021. 267. 120446.
8. Rakhimova N.R. Recent advances in blended alkali-activated cements: a review // *European Journal of Environmental and Civil Engineering*. 2020.
9. Рахимова Н.Р. Получение цеолитсодержащих материалов на основе термоактивированных глин // *Техника и технология силикатов*. 2020. № 3. С. 85–90.

10. Xue L., Zhang Z., Wang H. Hydration mechanisms and durability of hybrid alkaline cements (HACs): A review // *Construction and Building Materials*. 2021. 266. 121039.
11. Garcia-Lodeiro I., Boudissa N., Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Use of clays in alkaline hybrid cement preparation. The role of bentonites // *Materials Letters*. 2018. 233. P. 134-137.
12. Yip C.K., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate of alkaline activation // *Cement and Concrete Research*. 2005. 35(9). P. 1688–1697.
13. Puertas F., Fernandez-Jimenez A. Mineralogical and microstructural characterization of alkali-activated fly ash/slag pastes // *Cement and Concrete Composites*. 2003. 25(3). P. 287–292.
14. Buchwald A., Tatarin R., Stephan D. Reaction progress of alkaline-activated metakaolin-ground granulated blast furnace slag blends // *Journal of Materials Science*. 2009. 44(20). P. 5609–5617.
15. Paradal X., Brunet F., Charpentier T., Pochard I., Nonat A. ²⁷Al and ²⁹Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate // *Inorganic Chemistry*. 2012. 5. P. 1827–1836.
16. Bernal S.A., de Gutierrez R.M., Provis J.L., Rose V. Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags // *Cement and Concrete Research*. 2010. 40(6). P. 898–907.
17. Borges P.H.R., Banthia N., Alcamand H.A., Vasconcelos W.L., Nunes E.H.M. Performance of blended metakaolin/blast furnace slag alkali-activated mortars // *Cement and Concrete Composites*. 2016. 71. P. 42–52.
18. Dietel J., Warr L.N., Bertmer M., Steudel A., Grathoff G.H., Emmerich K. The importance of specific surface area in the geopolymerization of heated illitic clay // *Applied Clay Science*. 2017. 139. P. 99–107.
19. D'Elia A., Pinto D., Eramo G., Giannossa L.C., Ventruti G., Laviano R. Effects of processing on the mineralogy and solubility of carbonate-rich clays for alkaline activation purpose: Mechanical, thermal activation in red/ox atmosphere and their combination // *Applied Clay Science*. 2018. 152. P. 9–21.
20. Rieger D., Kovářik T., Říha J., Medlín R., Novotný P., Bělský P., Holba P. Effect of thermal treatment on reactivity and mechanical properties of alkali activated shale–slag binder // *Construction and Building Materials*. 2015. 83. P. 26–33.
21. Ляшенко Т.В., Вознесенский В.А. Методология рецептурно-технологических полей в компьютерном строительном материаловедении. Одесса: Астропринт, 2017. 168 с.
22. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В., Иванов Я.П., Николов И.И. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов. Киев: Будивельник, 1989. 240 с.
23. Lutskin E., Shinkevich E. Analysis of the Relationship Between Microstructure and Properties of Activated Lime-Silica Composites on the Basis of Experimentally-statistical Modelling // *Materials science*. 2015. 9. P. 27.
24. Abdollahnejad Z., Luukkonen T., Mastali M., Giosue C., Favoni O., Ruello M.L., Illikainen M. Microstructural Analysis and Strength Development of One-Part Alkali-Activated Slag/Ceramic Binders Under Different Curing Regimes // *Waste and Biomass Valorization*. 2019.

Рахимова Наиля Равилевна, д-р техн. наук, проф.

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Луцкин Евгений Сергеевич, канд. техн. наук, доц.

Одесская академия строительства и архитектуры, Украина

Шинкевич Елена Святославовна, д-р техн. наук, проф.

Одесская академия строительства и архитектуры, Украина

Получено 10.02.2021

Rakhimova Nailya Ravilevna, DSc, Professor

Kazan State University of Architecture and Engineering, Russia

Lutskiy Evgeniy Sergeevich, PhD, Ass. Professor

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Ukraine

Shinkevich Elena Svyatoslavovna, DSc, Professor

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture, Ukraine

EXPERIMENTAL-STATISTICAL MODELING OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF BINARY ALKALI-ACTIVATED SLAG CEMENTS INCORPORATED WITH CALCINED CLAYS

In this paper the binary ground granulated blast furnace slag-calcined clays cements activated by 4M NaOH and were investigated as regards the correlation the mechanical properties of mixed cements with respect to percentage, amount and chemistry of reactive phase of calcined clays. The calcined kaolinite/montmorillonite calcined clay containing 60 % of reactive phase was stated to be suitable as a secondary precursor in blended cements. The mixed alkali cement incorporates with 30 % of calcined clay with 28 day compressive strength was obtained as a result of investigations. It is stated by statistical analysis that the most relevant factors into mechanical properties of mixed cement were the content of reactive phase and molar Na/Si ratio. Presented results contribute to theoretical basis development, expanding of raw materials base and range of non-clinker low-temperature mineral binders.

Key words: slag, clay, alkali, binder, calcination, strength.

REFERENCES

1. *Khalifa A.Z., Cizer Ö., Pontikes Y., Heath A., Patureau P., Bernal S.A., Marsh A.T.M.* Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cement and Concrete Research*. 2020. 132. 106050.
2. *Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z.* Advances in development of calcined clays as supplementary cementitious materials. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. 890. 012085.
3. *Bikmukhametov A.R., Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Potapova L.I.* Aktivirovannyye shchelochami tsementy s dobavkoy mergelya [Alkali-activated cements with the addition of marl]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo [News of Higher Educational Institutions. Construction]*. 2019. No. 4. Pp. 5–19. (in Russian)
4. *Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gayfullin A.R., Bikmukhametov A.R., Morozov V.P.* Vliyaniye sostava i temperatury prokalivaniya dobavok kaolinovoy i polimineral'noy gliny v portlandtsement na svoystva tsementnogo kamnya [Influence of the composition and calcination temperature of kaolin and polymineral clay additives in Portland cement on the properties of cement stone]. *Izvestiya KGASU [Izvestiya KGASU]*. 2019. No. 3(49). Pp. 172–180. (in Russian)
5. *Provis J.L., van Deventer J.S.J.* Alkali activated materials: State-of-the-Art Report. RILEM. TC 224-AAM. Springer, 2014.
6. *Pacheco-Torgal F., Labrincha J., Leonelli C., Palomo A., Chindaprasit P.* Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes. Elsevier, 2014.
7. *Bature A.S., Khorami M., Ganjian E., Tyrer M.* Influence of alkali activator type and proportion on strength performance of calcined clay geopolymer mortar. *Construction and Building Materials*. 2021. 267. 120446.
8. *Rakhimova N.R.* Recent advances in blended alkali-activated cements: a review. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*. 2020.

9. *Rakhimova N.R.* Polucheniye tselolitsoderzhashchikh materialov na osnove termoaktivirovannykh glin [Preparation of zeolite-containing materials based on thermally activated clays]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov [Silicate engineering and technology]*. 2020. No. 3. Pp. 85–90. (in Russian)
10. *Xue L., Zhang Z., Wang H.* Hydration mechanisms and durability of hybrid alkaline cements (HACs): A review. *Construction and Building Materials*. 2021. 266. 121039.
11. *Garcia-Lodeiro I., Boudissa N., Fernandez-Jimenez A., Palomo A.* Use of clays in alkaline hybrid cement preparation. The role of bentonites. *Materials Letters*. 2018. 233. Pp. 134–137.
12. *Yip C.K., Lukey G.C., van Deventer J.S.J.* The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*. 2005. 35(9). Pp. 1688–1697.
13. *Puertas F., Fernandez-Jimenez A.* Mineralogical and microstructural characterization of alkali-activated fly ash/slag pastes. *Cement and Concrete Composites*. 2003. 25(3). Pp. 287–292.
14. *Buchwald A., Tatarin R., Stephan D.* Reaction progress of alkaline-activated metakaolin-ground granulated blast furnace slag blends. *Journal of Materials Science*. 2009. 44(20). Pp. 5609–5617.
15. *Paradal X., Brunet F., Charpentier T., Pochard I., Nonat A.* ²⁷Al and ²⁹Si solid-state NMR characterization of calcium-aluminosilicate-hydrate. *Inorganic Chemistry*. 2012. 5. Pp. 1827–1836.
16. *Bernal S.A., de Gutierrez R.M., Provis J.L., Rose V.* Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cement and Concrete Research*. 2010. 40(6). Pp. 898–907.
17. *Borges P.H.R., Banthia N., Alcamand H.A., Vasconcelos W.L., Nunes E.H.M.* Performance of blended metakaolin/blast furnace slag alkali-activated mortars. *Cement and Concrete Composites*. 2016. 71. Pp. 42–52.
18. *Dietel J., Warr L.N., Bertmer M., Steudel A., Grathoff G.H., Emmerich K.* The importance of specific surface area in the geopolymerization of heated illitic clay. *Applied Clay Science*. 2017. 139. Pp. 99–107.
19. *D’Elia A., Pinto D., Eramo G., Giannossa L.C., Ventruti G., Laviano R.* Effects of processing on the mineralogy and solubility of carbonate-rich clays for alkaline activation purpose: Mechanical, thermal activation in red/ox atmosphere and their combination. *Applied Clay Science*. 2018. 152. Pp. 9–21.
20. *Rieger D., Kovářik T., Říha J., Medlín R., Novotný P., Bělský P., Holba P.* Effect of thermal treatment on reactivity and mechanical properties of alkali activated shale–slag binder. *Construction and Building Materials*. 2015. 83. Pp. 26–33.
21. *Lyashenko T.V., Voznesenskiy V.A.* Metodologiya retsepturno-tekhnologicheskikh poley v komp’yuternom stroitel’nom materialovedenii [Methodology of compounding and technological fields in computer construction materials science]. Odessa, Astroprint, 2017. 168 p. (in Russian)
22. *Voznesenskiy V.A., Lyashenko T.V., Ivanov Ya.P., Nikolov I.I.* EVM i optimizatsiya kompozitsionnykh materialov [Computers and optimization of composite materials]. Kiev, Budivel’nik, 1989. 240 p. (in Russian)
23. *Lutskiy E., Shinkevich E.* Analysis of the Relationship Between Microstructure and Properties of Activated Lime-Silica Composites on the Basis of Experimentally-statistical Modelling. *Materials science*. 2015. 9. P. 27.
24. *Abdollahnejad Z., Luukkonen T., Mastali M., Giosue C., Favoni O., Ruello M.L., Illikainen M.* Microstructural Analysis and Strength Development of One-Part Alkali-Activated Slag/Ceramic Binders Under Different Curing Regimes. *Waste and Biomass Valorization*. 2019.