Строительные материалы и изделия

DOI: <http://www.dx.doi.org/10.24866/2227-6858/2020-2-14>
УДК 691.335

С.Н. Леонович, Д.В. Свиридов, А.Л. Беланович, Л.С. Карпушенкова,
С.А. Карпушенков, Л.В. Ким

ЛЕОНОВИЧ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ – д.т.н., профессор, декан, SPIN: 2514-7976,
ORCID: 0000-0002-4026-820X, ResearcherID: D-8864-2018, ScopusID: 44661420200,
e-mail: sleonovich@mail.ru

Белорусский национальный технический университет

Минск, Республика Беларусь

СВИРИДОВ ДМИТРИЙ ВАДИМОВИЧ – д.х.н., профессор, декан, ScopusID: 7006420486,
e-mail: sviridov@bsu.by

БЕЛАНОВИЧ АНАТОЛИЙ ЛЕОНИДОВИЧ – к.х.н., ведущий научный сотрудник,
e-mail: lab508@mail.ru

КАРПУШЕНКОВА ЛАРИСА СТЕПАНОВНА – к.х.н., доцент, кафедра физической химии,
SPIN: 3616-1892, ORCID: 0000-0002-8875-5568, ResearcherID: AAB-8934-2020,
ScopusID: 6504468775, e-mail: karpushenkava@bsu.by

КАРПУШЕНКОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ – к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии,
SPIN: 7868-5249, ORCID: 0000-0003-2768-453X, ResearcherID: AAB-8957-2020,
ScopusID: 35771076300, e-mail: karpushenkov@bsu.by

Белорусский государственный университет

Минск, Республика Беларусь

КИМ ЛЕВ ВЛАДИМИРОВИЧ – к.т.н., доцент, ведущий специалист Учебно-консультационного
центра строительного производства Инженерной школы, SPIN: 8387-8220,
ORCID: 0000-0002-3551-164X, ScopusID: 7202159044, e-mail: kim_lv@dvfu.ru

Дальневосточный федеральный университет

Владивосток, Россия

Использование щелочной активации для получения пористого стеклокерамического материала из глинистого сырья

Аннотация: Целью исследования являлось определение возможности использования местной легкоплавкой глины месторождения Кустиха и техногенного отхода производства гранитного щебня для получения экологически безопасного пористого теплоизоляционного материала с использованием метода щелочной активации. Изучено влияние щелочной активации на формирование пористого стеклокерамического материала из смеси легкоплавкой глины и отходов гранитного производства. Показано, что смесь глины месторождения Кустиха с гранитоидным отсеком, содержащая свободный диоксид кремния, способна вспучиваться под действием щелочи при температурах обжига до 950 градусов Цельсия. Методами термогравиметрии и ИК-анализа установлено, что под действием щелочной активации вода удерживается в исходной смеси за счет образования дополнительных гидроксильных связей вплоть до 500 градусов Цельсия. При дальнейшем обжиге наличие таких гидроксильных связей способствует переходу материала в пиропластическое состояние и его вспучиванию. Установ-

лено, что полученный гранулированный стеклокерамический материал обладает высокой пористостью (коэффициент вспучивания 4,2), при этом его плотность в 5,4 раза меньше, чем у материала, полученного из неактивированной смеси глины с гранитоидным отсевом. По данным элементного и фазового анализа полученная стеклокерамика не содержит органических и других токсичных примесей, что позволяет отнести ее к экологически безопасным теплоизоляционным материалам.

Ключевые слова: глина, пористая стеклокерамика, щелочная активация, гранитоидный отсев, обжиг.

Введение

Пористые керамические и стеклокерамические материалы доказали свою эффективность для тепло- и звукоизоляции вследствие их более низкой (в отличие от материалов на полимерной основе) плотности, экологичности, термостойкости и химической инертности [1, 2, 7]. К пористым материалам такого типа относятся керамзит, пеностекло и пенокерамика. Также они используются в качестве фильтров различного назначения. Дополнительным преимуществом является возможность их изготовления с добавлением отходов промышленного производства: шлака, стеклобоя, золы и т.п. [5, 9, 11].

Ранее нами было проведено исследование возможности получения пористого стеклокерамического материала с использованием отходов производства гранитного щебня (гранитоидного отсева) и глин различных месторождений Республики Беларусь [2]. Было установлено, что легкоплавкая глина месторождения Кустиха, из которой не представляется возможным получение керамзита по традиционной технологии из-за плохого вспучивания, вполне пригодна для получения пористого стеклокерамического материала с использованием метода щелочной активации сырьевой смеси.

Получаемый при щелочной активации «геополимерный» материал впоследствии хорошо вспучивается при температурном обжиге [2]. Такой эффект обусловлен тем, что в составе исходного глинистого сырья содержится значительное количество свободного кварца (16–22%), а гранитоидный отсев содержит более 65% SiO_2 , что при добавлении раствора щелочи в шихту приводит к образованию температуроустойчивых структурных гидроксильных групп в стекловидной массе [7].

Обычно термин «геополимерный» материал, или «геополимерный гель», используют для описания продуктов реакции при получении геополимерных бетонов, в которых происходит реакция между щелочью и щелочными алюмосиликатами и силикатами [10]. Такие продукты также называют низкотемпературным силикатным стеклом, или керамикой на щелочной связке [4]. Так как глина Кустиха и гранитоидный отсев содержат достаточное большое количество силикатных [2] и алюмосиликатных компонентов, метод щелочной активации может быть перспективным и для изготовления пористой стеклокерамики.

Цель настоящей работы – получение пористого стеклокерамического материала путем щелочной активации и температурного вспучивания смеси из легкоплавкой глины месторождения Кустиха и гранитоидного отсева, а также химический анализ полученного материала.

Методика эксперимента

Экспериментальные работы проведены в химической лаборатории Белорусского государственного университета в 2020 г. Для получения стеклокерамического материала были подготовлены сухие смеси из легкоплавкой глины месторождения Кустиха и гранитоидного отсева в соотношении 1:1. Гранитоидный отсев, измельченный до размера частиц 0,6–0,63 мм – отходы гранитного производства Микашевичского РУПП «Гранит» (Брестская область). Смесь глины и гранитоидного отсева в сухом состоянии подвергали помолу в шаровой мельнице до остатка на сетке 0,25 мм. Затем полученную сухую смесь химически активировали путем добавления раствора гидроксида натрия (из расчета 15% NaOH от массы сме-

си) до получения пластичной массы с влажностью около 20%. Из полученной массы формировали гранулы диаметром 5–15 мм и выдерживали их 2 ч в духовом шкафу при 60 °С для завершения щелочной активации и удаления излишков не связанной воды. Подсушенные гранулы затем нагревали в муфельной печи до температуры 950 °С со скоростью 10 °С/мин, выдерживали при максимальной температуре в течение 10 мин и отключали нагрев для последующего постепенного остывания.

Для характеристики полученных керамических гранул определяли их среднюю плотность после отжига (ГОСТ 9758-2012), предел прочности при сжатии (ГОСТ 10180-2012) и водопоглощение (ГОСТ 15588-86).

Дифференциальный термический анализ (ДТА/ТГА) проводили с помощью прибора «NETZSCH STA 449C». Фазовый состав стеклокерамических материалов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра HZG-4A ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni фильтр) и Фурье спектрометра марки FTL P Spectrum-1000 в диапазоне частот 400–4000 см^{-1} . Исследование микроструктуры поверхности и скола керамических образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 SB и оптического микроскопа Биолам П1 с цифровой камерой AmScope MD200.

Результаты химического анализа и обсуждение

Кинетика протекания процесса образования геополимерных структур в условиях щелочной активации в настоящее время является все еще относительно неопределенной. В основном история геополимерной технологии представлена щелочной активацией алюмосиликатных материалов [4], при этом основные химические свойства и структурные характеристики геополимерных материалов исследуются с точки зрения влияния выбора сырья на конечные свойства полученных пористых композитов. Согласно [4] состав исходного сырья и условия обработки имеют решающее значение при формировании конечного продукта и даже приводят концептуальную модель полимеризации и твердения алюмосиликатных геополимерных систем.

Нами установлено, что состав сырья и концентрация щелочи является одним из основных определяющих факторов для проведения щелочной активации смеси глины с отходом производства гранитного щебня. Нами ранее было показано [2], что смесь из глины, содержащей свободный кварц, и гранитоидный отсев с большим содержанием диоксида кремния (см. таблицу) после щелочной активации (добавка раствора NaOH) вспучивается при обжиге в печи до температуры 950 °С с формированием пористого стеклокерамического материала.

**Состав глины Кустиха и гранитоидного отсева
Микашевичского РУПП «Гранит»**

Сырье	Массовое содержание, %									
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Прочие	п.п.
Глина месторождения Кустиха	56,0–60,80	6,0–10,5	3,0–4,4	0,4–1,0	1,0–1,8	1,0–1,8	0,2–0,4	1,0–1,8	16,0–22,0 свободный кварц	3,0–6,7
Гранитоидный отсев Микашевичского РУПП «Гранит»	65,70	15,08	0,45	5,36	4,20	1,60	3,52	2,77	–	1,32

На рис. 1 приведены снимки поверхности и скола пористого стеклокерамического материала при разных увеличениях. Определенно видно, что в образцах наблюдаются поры различного размера: отдельные более крупные диаметром 1–2 мм и множество мелких от 10 до 100 мкм. При этом толщина перегородок между более крупными порами составляет

примерно 100–300 мкм, сами перегородки также содержат мелкие поры с толщиной стенок 10–50 мкм (рис. 1, *a, b*). Такая структура пористости создает условия для получения очень легкого стеклокерамического материала с плотностью гранул 265 кг/м^3 , который обладает достаточной высокой прочностью на сжатие 3,8 МПа, что было установлено нами в предыдущей работе [2].

Полученный материал представляет собой стекловидную матрицу с характерными очагами стеклования (оплавления) вокруг пор (рис. 1, *c, d*). При этом поверхностный слой гранулы имеет более плотную структуру с диаметром пор не более 0,5 мм, в то время как внутри гранулы наблюдаются более крупные поры диаметром до 2 мм, что хорошо видно на снимках поверхности и скола гранулы (рис. 1, *c, d*).

Рис. 1. Вид скола пористого керамического материала при разном увеличении, полученного с помощью сканирующего микроскопа (а, b) и вид поверхности (с) и скола (d), полученного с помощью оптического микроскопа.

Стекловидную природу вспученного материала подтверждает и рентгенофазовый анализ. На дифрактограмме материала (рис. 2), полученного из активированной щелочью смеси, не наблюдается ярко выраженных пиков кристаллических веществ, т.е. в ходе нагрева формируется рентгеноаморфный материал (рис. 2, *b*). В случае смеси, которую не подвергали щелочной активации, после температурного обжига отчетливо видны пики кристаллических фаз, соответствующие кварцу и плакиоглазу (непрерывный изоморфный ряд Na–Ca алюмосиликатов – альбита и анортита – с неограниченной смесимостью общей формулой $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) [8]. Следует отметить, что щелочная активация происходит не только во время обжига, но еще и на стадии приготовления смеси и предварительной сушки. Последнее подтверждается изменением фазового состава даже после сушки

при температуре 60 °С (рис. 2,а). В образце без щелочной активации более выражена фаза кварца, а в случае образца, активированного раствором щелочи, в результате протекания химических реакций начинают в большей степени проявляться фазы плакиоглаза. Характерная для алюмосиликатной керамики фаза муллита [6, 11] практически отсутствует или проявляется в виде примеси.

Таким образом, в соответствии с современными представлениями о стекле и керамике после щелочной активации смеси глины и гранитоидного отсева мы получаем не керамический, а стекловидный материал с наличием большого количества пор. При нагреве этого материала до температуры выше 1050 °С он переходит в жидкое состояние, что также подтверждает его стекловидную природу.

Рис. 2. Дифрактограммы образцов высушенной смеси при 60 °С (а) и вспученного материала при 950 °С без и с добавлением NaOH (Q – кварц, P – плакиоглаз, M – муллит)

Протекание химических превращений во время щелочной активации смеси подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 3). На ИК спектрах отчетливо видны сигналы в области 3246–3694 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям молекулярной воды, и в области 1611–1629 см⁻¹, соответствующие деформационным колебаниям ОН групп [9]. В случае активированного образца сигнал при 1611 см⁻¹ более выражен, что говорит о формировании дополнительных структурированных гидроксильных связей (рис. 3,а). После обжига пики, типичные для воды, практически исчезают, и мы можем наблюдать в основном сигналы, характерные для валентных колебаний элементов структурного каркаса Al-O и Si-O (рис. 3,б).

Рис. 3. ИК спектры исходной смеси после сушки при 60 °С (а) и после обжига при 950 °С (б) без (кривая 1) и со щелочной активацией (кривая 2).

Таким образом, в исходной смеси после щелочной активации происходит удерживание дополнительного количества воды. Во время предварительной сушки и при постепенном нагреве в процессе отжига вода из смеси после активации щелочью удаляется значительно медленнее, чем без активации. При более высоких температурах, когда происходит оплавление алюмосиликатных составляющих до пиропластического состояния, испаряющаяся вода способствует формированию крупных и мелких пор. При достижении температуры 950 °С наблюдается максимальный эффект вспучивания, при дальнейшем понижении температуры происходит спекание с формированием прочного каркаса пористого стеклокерамического материала (рис. 1). Повышать температуру отжига выше 950 °С не рекомендуется, так как масса начинает плавиться.

При проведении термогравиметрического анализа отчетливо видно (рис. 4,а), что в активированном щелочью образце содержание воды в два раза больше, чем в неактивированном (потеря массы составляет 12,11 и 6,04% соответственно). Таким образом, на стадии предварительной сушки вода достаточно легко уходит из неактивированной массы, так как там не образуются дополнительные гидроксильные связи, подобно тому, как это происходит в активированной массе. Причем, как демонстрирует рис. 4,а, эти гидроксильные связи позволяют удерживать значительное количество воды даже при температуре выше 500 °С.

Рис. 4. Изменение массы образцов в зависимости от температуры нагрева (а) и вид гранул активированного и неактивированного материала после обжига (б).

Влияние содержащейся в активированном образце воды на вспучивание также хорошо видно на рис. 4,б. Керамическая гранула, полученная из не активированной щелочью смеси, не увеличилась в объеме после обжига (гранула на рис. 4,б справа), в случае активированной смеси произошло увеличение объема примерно в 4 раза (гранула на рис. 4, слева). Последнее подтверждается значениями коэффициента вспучивания. Вспучивание проводили для гранул различного диаметра от 5 до 15 мм. Коэффициент вспучивания активированного щелочью материала (объем гранулы до обжига / объем гранулы после обжига) составил $4,2 \pm 0,2$. При этом плотность гранул из активированного материала в 5,4 раза меньше плотности гранул, полученных из смеси без активации, и составляет $0,26 \pm 0,03$ г/см³ и $1,41 \pm 0,06$ г/см³ соответственно.

Выводы

Выполнен синтез пористого стеклокерамического материала из смеси легкоплавкой глины месторождения Кустиха и гранитоидного отсева с использованием щелочной активации. Синтез материала проводится при температурах на 200 °С ниже, чем в случае производства керамзита, при этом состав шихты на 40–50% состоит из техногенных отходов (гранитоидного отсева).

Химический анализ показал, что материал обладает стеклокерамической структурой, имеет низкую плотность (0,26 г/см³) и высокую прочность на сжатие (3,8 МПа). Полученная пористая стеклокерамика не содержит органических и других токсичных примесей, что позволяет отнести ее к эффективным и безопасным теплоизоляционным материалам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Оптимизация содержания золы легкой фракции в составах масс керамических плиток // *Стекло и керамика*. 2006. Т. 63, № 3–4. С. 95–96.
2. Леонович С.Н., Свиридов Д.В., Беланович А.Л. и др. Пористый керамический материал на основе глины и отходов производства гранитного щебня // *Строительные материалы*. 2019. № 5. С. 45–50. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-45-50>
3. Сиразин М.Г. Теплая керамика – перспективный материал для жилищного строительства в России // *Строительные материалы*. 2006. № 4. С. 18–19.
4. Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J. Geopolymer technology: the current state of the art. *J Materials Science*. 2007;42(9):2917–2933. DOI 10.1007/s10853-006-0637-z
5. Hwang Ch.-L. Huynh T.-P. Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials*. 2015;101:1–9. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.025>
6. Kausik D., Sukhen D., Swapan K.D. Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system. *J European Ceramic Society*. 2004;24:3169–3175. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.008
7. Kazantseva L.K., Rashchenko S.V. Chemical processes During Energy-Saving Preparation of Lightweight Ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2014;97(6):1743–1749. DOI <https://doi.org/10.1111/jace.12980>.
8. Martín M.I., López F.A., Alguacil F.J., Romero M. Technical Characterization of Sintered-Glass Ceramics Derived from Glass Fibers Recovered by Pyrolysis. *J. Materials in Civil Engineering*. 2015; 27(4):43–49.
9. Monich P.R., Romero A.R., Hollen D., Bernardo E. Porous glass-ceramics from alkali activation and sinter-crystallization of mixtures of waste glass and residues from plasma processing of municipal solid waste. *J. Cleaner Production*. 2018;188:871–878. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.167>
10. Rashad A.M. Lightweight expanded clay aggregate as a building material – An overview. *Construction and Building Materials*. 2018;170:757–775. DOI <https://doi.org/10.1016/j.contribuildmat.2018.03.009>.
11. Zhu M., Ji R., Li Zh., Wang H., Liu L.L., Zhang Z. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. *Construction and Building Materials*. 2016;112:398–405. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.183>.

DOI: <http://www.dx.doi.org/10.24866/2227-6858/2020-2-14>

Leonovich S., Sviridov D., Belanovich A., Karpushenkova L., Karpushenkov S., Kim L.

SERGEY LEONOVICH, Doctor of Engineering Science, Professor, Dean,
 ORCID: 0000-0002-4026-820X, ResearcherID: D-8864-2018, ScopusID: 44661420200,
 e-mail: sleonovich@mail.ru

Belarusian National Technical University

Minsk, Belarus

DMITRY SVIRIDOV, Doctor of Chemical Science, Professor, Dean, ScopusID: 7006420486,

e-mail sviridov@bsu.by

ANATOLY BELANOVICH, Candidate of Chemical Science, Senior Researcher,

e-mail: lab508@mail.ru

LARISA KARPUSHENKAVA, Candidate of Chemical Science, Associate Professor,

Department of Physical Chemistry, ORCID: 0000-0002-8875-5568,

ResearcherID: AAB-8934-2020, ScopusID: 6504468775, e-mail: karpushenkava@bsu.by

SERGEY KARPUSHENKOV, Candidate of Chemical Science, Associate Professor,

Department of Inorganic Chemistry, ORCID: 0000-0003-2768-453X,

ResearcherID: AAB-8957-2020, ScopusID: 35771076300, e-mail: karpushenkov@bsu.by

Belarusian State University

Minsk, Belarus

LEV KIM, Candidate of Engineering Science, Associate Professor, Lead Specialist

of the School of Engineering, ORCID: 0000-0002-3551-164X, ScopusID: 7202159044,

e-mail: kim_lv@dvmfu.ru

Far Eastern Federal University

Vladivostok, Russia

Use of alkaline activation for production of porous glass-ceramic material from clay mixture

Abstract: The objective of this study was to determine the possibility of using local low-melting clay from the Kustiha deposit and technogenic waste from the production of crushed granite to obtain an environmentally friendly porous heat-insulating material using the alkaline activation method. The alkaline activation's effect on the formation of a porous glass-ceramic material from a mixture of low-melting clay and granite waste was studied. It was shown that the clay mixture from the Kustiha deposit with granitoid's screenings containing free silicon dioxide is able to swell under the action of alkali at calcination temperature up to 950 degrees Celcius. Using methods of thermogravimetry and IR analysis, it was found that under the action of alkaline activation water is retained in the initial mixture due to the formation of additional hydroxyl bonds up to 500 degrees Celcius. With further firing, such hydroxyl bonds contribute to the transition of the material into the pyroplastic state and its expansion. It was found that the obtained granular glass-ceramic material has high porosity (expansion coefficient is 4.2 plus/minus 0.2), while its density (0.26 plus/minus 0.03 gram/cubic centimeter) is 5.4 times lower than that of the material obtained from an inactive mixture clay with granitoid's screening. According to elemental and phase analysis, the glass ceramic obtained does not contain organic and other toxic impurities, which allows it to be attributed as an environmental friendly heat-insulating material.

Keywords: clay, porous glass ceramics, alkaline activation, granitoid's screening, firing.

REFERENCES

1. Abdrahimova E.S., Abdrahimov V.Z. Optimization of the content of light ash in the mass composition of ceramic tiles. *Glass and Ceramics*. 2006;63(3–4):95–96.
2. Leonovich S.N., Sviridov D.V., Belanovich A.L. et. al. Porous ceramic material based on clay and waste of production of granite rubble. *Stroitel'nye Materialy [Constructions Materials]*. 2019(5):45–50. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-45-50>
3. Sirazin M.G. Warm ceramics – a promising material for housing in Russia // *Stroitel'nye Materialy [Constructions Materials]*. 2006(4):18–19.
4. Duxson P., Fernandez-Jimenez A., Provis J.L., Lukey G.C., Palomo A., van Deventer J.S.J. Geopolymer technology: the current state of the art. *J Materials Science*. 2007;42(9):2917–2933. DOI 10.1007/s10853-006-0637-z
5. Hwang Ch.-L. Huynh T.-P. Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers. *Construction and Building Materials*. 2015;101:1–9. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.025>
6. Kausik D., Sukhen D., Swapan K.D. Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin-quartz-feldspar system. *J European Ceramic Society*. 2004;24:3169–3175. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.008
7. Kazantseva L.K., Rashchenko S.V. Chemical processes During Energy-Saving Preparation of Lightweight Ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2014;97(6):1743–1749. DOI <https://doi.org/10.1111/jace.12980>.
8. Martín M.I., López F.A., Alguacil F.J., Romero M. Technical Characterization of Sintered-Glass Ceramics Derived from Glass Fibers Recovered by Pyrolysis. *J. Materials in Civil Engineering*. 2015; 27(4):43–49.
9. Monich P.R., Romero A.R., Hollen D., Bernardo E. Porous glass-ceramics from alkali activation and sinter-crystallization of mixtures of waste glass and residues from plasma processing of municipal solid waste. *J. Cleaner Production*. 2018;188:871–878. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.167>
10. Rashad A.M. Lightweight expanded clay aggregate as a building material – An overview. *Construction and Building Materials*. 2018;170:757–775. DOI <https://doi.org/10.1016/j.contribuildmat.2018.03.009>.
11. Zhu M., Ji R., Li Zh., Wang H., Liu L.L., Zhang Z. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. *Construction and Building Materials*. 2016;112:398–405. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.183>.