



На правах рукописи

**Еленова Аурика Алмазовна**

**Разработка комплексной добавки для  
ускоренного твердения цементного  
камня**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2017**

Работа выполнена на кафедре химической технологии композиционных и вяжущих материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель доктор технических наук, профессор  
**Кривобородов Юрий Романович**  
профессор кафедры химической технологии  
композиционных и вяжущих материалов  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Официальные  
оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Саркисов Юрий Сергеевич**  
заведующий кафедрой химии  
Томский государственный  
архитектурно-строительный университет

кандидат технических наук  
**Зорин Дмитрий Александрович**  
доцент кафедры технологии вяжущих  
веществ и бетонов Национальный  
исследовательский Московский государственный  
строительный университет

Ведущая организация: Белгородский государственный  
технологический университет  
имени В.Г. Шухова

Защита состоится «18» сентября 2017 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (443 ауд.).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/194/>).

Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, д.т.н.

Н.А. Макаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время основными направлениями развития науки и технологии цемента и бетона является ускорение и удешевление технологических процессов, в частности выпуск малоклинкерных цементов, снижение расхода цемента при производстве бетона, сокращение продолжительности тепловлажностной обработки изделий и рост прочности в короткие сроки твердения бетонов. К настоящему времени многочисленными исследованиями установлены основные закономерности процессов гидратации и твердения цементного камня. Показано, что активация твердения цементного камня достигается использованием быстротвердеющих и высокопрочных цементов. Однако это связано с большими энергозатратами при их производстве. К тому же ожидаемый эффект активации достигается не всегда. Особенно это касается раннего периода гидратации и твердения, продолжительность которого исчисляется от 1-3 час до 1-3 сут. Процесс гидратации цемента в этот период особенно чувствителен к условиям твердения цементного камня, поэтому многими исследователями предложены различные добавки для обеспечения быстрого образования первичных гидратных фаз, от состава которых зависят последующие физико-механические свойства цементного камня и бетона. Для ускорения твердения были предложены кренты (кристаллизационные компоненты), цеолиты и др. Однако в силу ряда обстоятельств в настоящее время они не используются.

Не смотря на большое количество работ, направленных на повышение эффективности твердения камня, проблема управления твердением цемента является актуальной. От успехов ее решения зависят экономия цемента, темпы упрочнения и снижение энергозатрат при производстве цемента, бетонных и железобетонных изделий.

Одним из путей повышения активности и прочности является целенаправленное формирование свойств цементного камня за счет введения добавок, оказывающих влияние на гидратацию, структурообразование и твердение цемента. Считается, что повышение ранней прочности наступает за счет быстрой кристаллизации гидросульфоалюминатов кальция, кристаллы которого армируют цементный камень, а его марочная прочность и долговечность связана с количеством образующихся гидросиликатов кальция. Важным также является исследование влияния указанных кристаллогидратов при введении их отдельно и совместно с различными пластификаторами на

интенсификацию процесса гидратации цемента, ускорение набора прочности и получения безусадочных цементов и бетонов.

**Степень разработанности темы.** Изучению влияния кристаллических затравок на свойства цементного камня посвящены многочисленные работы отечественных и зарубежных ученых: Ю.М. Бутга, В.В. Тимашева, Т.В. Кузнецовой, Э.Б. Юдовича, А.М. Дмитриева, П.А. Ребиндера, Т.И. Розенберг, С.В. Самченко, Ю.С. Саркизова, С.П. Сивкова, И.Н. Борисова, Х.Ф.У. Тейлора, Н.-М. Ludwig; D. Dressel; Х.Г. Хаук, Р. Кёниг и др. Однако имеющиеся данные о влиянии некоторых кристаллических добавок разрознены и довольно противоречивы. Считается, что потеря тестом пластичности и повышение ранней прочности наступает за счет образования гидросульфатоалюминатов кальция. Образование гидросульфатоалюминатов на ранних стадиях твердения цемента является фактором, благоприятным для повышения прочности цемента, т.к. образующиеся кристаллы этtringита армируют цементный камень. Ряд исследователей полагают, что скорость структурообразования связана с количеством гидросиликатов кальция, образующихся на ранней стадии твердения, особенно, они влияют на долговечность цемента и его марочную прочность. Требуется изучить совместное влияния различных видов кристаллогидратов на гидратацию, структурообразование и набор прочности цементного камня. Значительное внимание уделено вопросам, связанным с интенсификацией процесса твердения цемента путем его домола и активации в водной среде в трудах: С.М. Рояка, Л.М. Сулименко, Г.И. Логинова, Н.В. Михайлова, С.В. Шестоперова, В.М. Дерюгина, Г.С. Ходакова, И.Г. Совалова, В.В. Плотникова, Ю.Р. Кривобородова и других. Современные методы активации в водной среде весьма разнообразны и, на первый взгляд, объединены лишь общностью достигаемой ими технологической цели.

**Объекты исследования** – добавки кристаллогидратов различной природы и состава (этtringит и гидросиликаты), а также цементный камень и цементные растворы и бетоны, содержащие указанные добавки и пластификаторы.

**Предмет исследования** – физико-химические свойства добавок кристаллогидратов, полученных путем гидродинамической активации, ускоренные процессы гидратации, структурообразования и твердения цементов различного минералогического и вещественного состава с применением разработанных добавок.

### **Цели и задачи исследования**

**Цель работы** - Разработка состава и способа получения добавки для ускорения твердения цементного камня.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Синтез микродисперсной добавки кристаллогидратов – затравки разного состава путем гидродинамической активации в роторно-пульсационном аппарате (РПА).
2. Исследовать свойства микродисперсных добавок – дисперсность, состав, морфологию и их роль в формировании структуры цементного композита.
3. Изучить влияние гидродинамически активированных добавок на гидратацию и твердение вяжущего, а также на фазовый состав и структуру модифицированного камня.
4. Исследование влияния обработки в РПА сульфоалюминатного клинкера на состав продуктов гидратации.
5. Свойства портландцемента в присутствии сульфоалюминатного клинкера и пластификаторов.
6. Сравнительное влияние микродисперсных добавок разного состава (силикатов и алюминатов кальция) на технические свойства цементного камня.
7. Опытно-промышленная проверка результатов исследований.

### **Научная новизна работы:**

– научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность ускоренного получения добавок кристаллогидратов различного состава при гидродинамической обработке исходных материалов;

– установлено, что комплексное применение различных кристаллогидратов, таких как гидросульфоалюминат и гидросиликаты кальция, ускоряют гидратацию цемента интенсивнее, чем при использовании их отдельно.

– выявлено, что совместное использование пластификаторов и микродисперсной добавки кристаллогидратов способствует формированию плотной и прочной структуры цементного камня, что улучшает его технические свойства.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

Теоретическая значимость состоит в том, что в результате интенсивных воздействий на обрабатываемую среду, в роторно-пульсационном аппарате (РПА), рас-

творение реагентов значительно ускоряется, что приводит к ускорению пересыщения водного раствора ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}^+$  и образованию кристаллогидратов ещё в процессе обработки, которые играют роль «затравок» для кристаллизации гидратных соединений, образующиеся при взаимодействии цемента с водой.

Практическая ценность работы состоит в том, что введение в систему цемент-вода добавки кристаллогидратов этtringита и гидросиликатов, увеличивает прочность образцов во все сроки твердения. Высокая степень дисперсности и кристалличности продуктов, образовавшихся на ранней стадии гидратации цемента при введении активированных кристаллогидратов, способствует уменьшению пористости и формированию плотной структуры цементного камня, а также добавки кристаллогидратов способствуют расширению цементного камня и позволяют получить безусадочные бетоны. Применение добавки в бетонах позволит решить следующие проблемы: ускорить сроки распалубки при естественном твердении бетона в условиях полигона, уменьшить затраты на тепловлажностную обработку, повысить трещиностойкость бетонов, увеличить оборачиваемость форм и повысить производительность технологических линий.

Разработаны технология товарной бетонной смеси и проведена промышленная ее апробация в условиях завода АО «Подольск-Цемент» с применением различных видов и марок цемента. Результаты работы включены в технологические рекомендации получения ускорителей твердения цементного камня и бетона.

**Методы исследования.** Степень и кинетику гидратации, состав гидратных фаз, структуру добавки и цементного камня изучали с применением известных методов физико-химического анализа. Физико-механические свойства цемента определяли стандартными методами и методикам, применяемым в исследовательской практике.

**Методология исследования.** Для достижения цели исследования использована совокупность методов, включающая постановку и теоретическое обоснование задачи, а также экспериментальное подтверждение эффективности действия модифицирующей добавки, синтезированной путем гидродинамической активации при ресурсо- и энергосберегающей технологии получения кристаллических затравок, которые способствуют получению качественного цементного композита.

**Достоверность полученных результатов.** Достоверность и обоснованность результатов исследований, выводов и рекомендаций подтверждается данными, полу-

ченными с помощью современных методов химического и физико-химического анализа, такими как порошковая рентгеновская дифрактометрия, оптическая и электронная сканирующая микроскопия, ИКС, стандартных методов физико-механических испытаний, корректной статистической обработкой экспериментальных данных, совпадением результатов, полученных аналитическими и экспериментальными методами, а также промышленными испытаниями.

**Положения, выносимые на защиту.**

- способ синтеза микродисперсных добавок – кристаллических затравок для улучшения свойств цемента;
- характеристики микродисперсных добавок, синтезированных в роторно-пульсационном аппарате
- результаты исследования процессов гидратации, структурообразования и твердения цементного камня в присутствии кристаллических добавок на основе сульфоалюминатов и силикатов кальция;
- влияние совместного введения микродисперсных добавок и пластификаторов в состав цемента на эффективность пропаривания бетонных изделий, их морозостойкость и трещиностойкость;
- результаты опытно-промышленных испытаний разработанных микродисперсных добавок кристаллогидратов при производстве товарного бетона и напрягающего цемента.

**Внедрение результатов работы.** С применением микродисперсной добавки кристаллогидратов произведен выпуск товарного бетона. Для повышения качества напрягающего цемента предложены уточненные параметры его производства при использовании обработанной в РПА расширяющейся добавки.

**Апробация работы:** Основные положения работы доложены на: Международном семинаре-конкурсе молодых ученых и аспирантов, г. Москва, 2015 г.; Международной научно-практической конференции, г. Сургут, 2016 г.; на Научно-практической конференции посвященной 80-летию со дня рождения академика В.А. Легасова, г. Москва, 2016 г.; Молодежном научном форуме с международным участием, г. Сочи, 2016 г.; Международном конгрессе, г. Москва, 2016 г.; Конкурсе проектов молодых ученых «Химия-2016», г. Москва, 2016 г.; Международной конференции, г. Краснодар, 2016 г.; Конкурсе «Московский молодежный старт - 2016» по про-

грамме «УМНИК», г. Москва, 2016 г.; Фестивале науки, г. Москва, 2016 г.; Международном студенческом строительном форуме – 2016, Белгород, 2016г.; Международной научной конференции, МГСУ, г. Москва, 2016 г.; Международной конференции, г. Санкт-Петербург, 2016 г.

**Личный вклад автора** заключается в постановке задач исследований, в проведении экспериментов, анализе и обработке результатов, формулировании выводов, участие в проведении опытно-промышленных испытаний, в подготовке статей для публикации.

**Публикация работы.** Основное содержание работы опубликовано в 11 научных статьях, в том числе 3 работы – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых в изданиях, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, приложения списка литературы, включающего 142 источника. Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, включает 30 таблиц, 77 рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Рассмотрена и обоснована актуальность проведенной работы, поставлены цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая ценность работы, указаны надежность и достоверность результатов исследований. Приведены сведения об апробации работы.

**В первой главе** дан обзор состояния науки и практики в области повышения технических свойств цемента. В литературе имеется много исследований и рекомендаций путей повышения прочности цементного камня. В основном они содержат предложения по минералогическому составу клинкера и тонкости помола, а именно: увеличению количества алита в клинкере и повышению дисперсности цемента, однако это связано с большими энергозатратами. В литературе последнего времени довольно интенсивно обсуждается вопрос о возможности направленного влияния на процесс структурообразования цемента при его твердении за счет введения кристаллических затравок – аналогов продуктов гидратации цемента, и это подчеркивает актуальность данной области исследований. Между тем, изучение влияния различных добавок, включая и углубленное исследование свойств самих добавок, представляется очень важным. Также очевидна проблема получения кристаллических добавок, новая

технология должна быть малоэнергоёмкой и дешевой, и по своим показателям должна выгодно отличаться от известных методов.

В связи с этим представляется перспективным проведение исследований в данном направлении, разработка микродисперсной добавки кристаллогидратов с применением гидродинамической активации, изучение свойств полученных вяжущих композиций и строительных материалов на их основе.

**Во второй главе** представлены характеристики исходных материалов, экспериментальное оборудование и методы исследования структуры и свойств цементного камня.

В качестве вяжущих веществ использовали цемент различных марок: портландцемент ПЦ 500 Д0, полученный из клинкера различного минералогического состава (ОАО «Подольск-Цемент» и ЗАО "Пикалевский цемент"); портландцемент ПЦ 400 Д20 (АО «Подольск-Цемент»). Модифицирующие добавки – микродисперсные добавки кристаллогидратов, синтезированные путем активации в РПА химических реагентов:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; сульфоалюминатный клинкер (САК) АО «Подольск-Цемент». В качестве водоредуцирующих добавок использовали высокоэффективный поликарбоксилатный суперпластификатор «Melflux 1641 F» (концерн BASF, Германия), суперпластификатор «СП-1» (ООО «ПОЛИПЛАСТ», г. Новомосковск), пластификатор ЛСТМ. Выбор водоредуцирующих добавок связан с различием механизма редуцирующего действия на цементное тесто.

Для определения физико-механических свойств материалов использовали стандартные методы и методики, применяемые в исследовательской практике.

Исследования фазового состава исходных компонентов и гидратированного цементного камня проводили на дифрактометре ДРОН – 3М. Изучение фазовых изменений и превращений, происходящих в материале при его нагревании, проведены на дериватографе Q-1500 фирмы «МОМ» (Венгрия). Исследования изменений в структуре цементного камня проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания). Определение гранулометрического состава добавок выполняли на лазерном микроанализаторе MASTERSIZER.

**В третьей главе** установлена эффективность использования РПА для синтеза добавок кристаллогидратов на основе смесей  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{CaO}$  и

$Al_2(SO_4)_3$ , проведено изучение дисперсности, состава, морфологии полученной добавки. Установлено, что применение добавки способствует ускорению твердения и гидратации, получению плотного, прочного и безусадочного цементного камня.

Полученные в РПА продукты представляют собой игольчатые кристаллы длиной 5-20 мкм и диаметром 0,5-1 мкм. Соотношение длина/диаметр составляет 10-15. При электронно-микроскопическом исследовании микроструктуры у неактивированной добавки обнаружено преобладание крупных частиц, тогда как активированная добавка имеет более высокую степень дисперсности (рисунок 1).

Время кристаллизации этtringита в добавках, полученных в магнитной мешалке и РПА значительно различается и составляет 20 мин для РПА, а для магнитной мешалки – 1 сут.

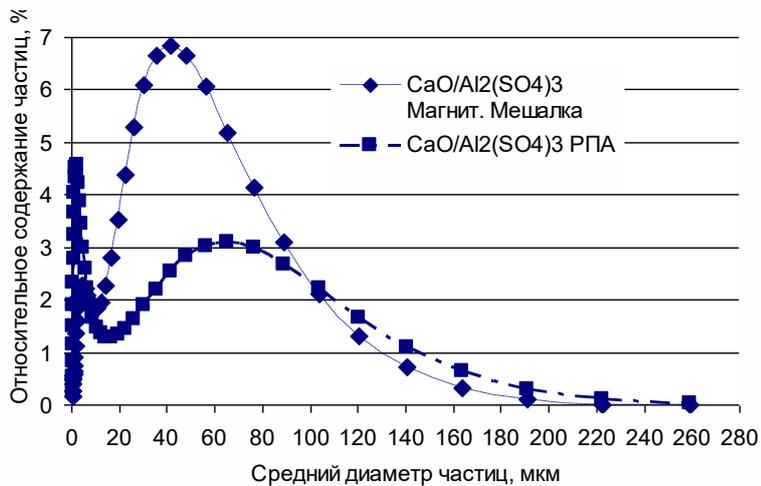


Рисунок 1 – Гранулометрический состав продуктов взаимодействия  $Ca(OH)_2 + Al_2(SO_4)_3$ , полученных в РПА (активированный) и магнитной мешалке (без активации).

Установлено, что при добавлении в цемент указанных

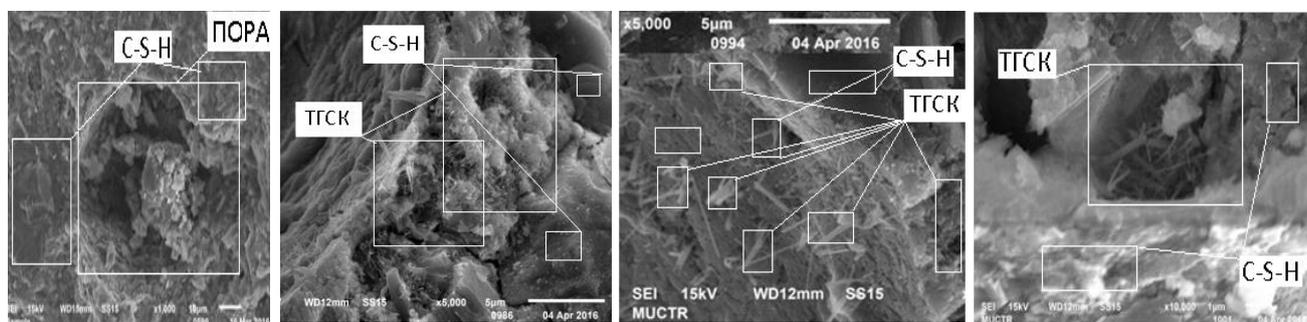
добавок сроки схватывания несколько сократились, водопотребность вяжущего практически не изменилась. Так же изменяется фазовый состав гидратных новообразований в сторону увеличения количества гидросиликатов кальция, данный факт подтверждается увеличением степени гидратации цемента (таблица 1), интенсивности пиков гидросиликатов, количества связанной воды во все сроки твердения цементного камня.

Таблица 1 – Степень гидратации цемента

Время твердения, сут.	Степень гидратации, %							
	ПЦ гидрат.	CaO + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			Ca(OH) <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			
		1%	3%	5%	1%	3%	5%	10%
3 сут	62	65,4	68,2	70,5	63,6	67,4	70	70
28 сут	68,7	71,1	73,5	81,4	71,4	72,4	77	84,3

Эти данные показывают, что микродисперсная добавка ускоряет гидратацию цемента, играет роль кристаллизационной затравки для образования гидратных соединений при взаимодействии цемента с водой.

Введение добавок кристаллогидратов в состав цемента отражается на микроструктуре затвердевшего цемента, кристаллы этtringита равномерно распределяются по структуре образца (рисунок 2).



а) Контрольный

б) 1%

в) 3%

г) 5%

Рисунок 2 – Микроструктура цементного камня с добавкой  $[\text{CaO}+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ , 3 сут нормального твердения; ув. x5000

Использование в цементе микродисперсных добавок кристаллогидратов повышает предел прочности при сжатии на 20-30% и 12-19 % в начальные и поздние сроки твердения соответственно. Также увеличивается предел прочности при изгибе на 20-50% к 2 сут твердения, и на 5-10%. – к 28 сут. Оптимальная концентрация добавки 3%, при более высоких концентрациях добавки кристаллогидратов наблюдается уменьшение прочности вследствие возникновения расширения, обусловленная количеством и высокой скоростью образования гидросульфата алюмината кальция. Введение микродисперсных добавок кристаллогидратов в состав цемента наряду с повышением прочности цементного камня вызывает его расширение, величина которого зависит от количества введенной добавки (рисунок 3).

**В четвертой главе** приведены результаты исследования влияния комплексной добавки, состоящей из кристаллогидратов разного состава и пластификаторов. В настоящее время для повышения прочности цемента (бетона) некоторые производители предлагают BASF - суспензию, состоящую из пластификатора и техногенной минеральной добавки, обладающей пуццоланической активностью. Представлял интерес проведение сравнительных исследований влияния комплексной добавки, состоящей из кристаллогидратов гидросульфата алюмината кальция (этtringита), гидросили-

катов кальция и пластификатора. Источником получения одновременно и гидросиликатов, и этtringита может служить сульфoалюминатный клинкер (далее САК), содержащий в своем составе сульфoалюминат кальция  $C_4A_3\hat{S}$ , алюминат кальция СА и белит  $C_2S$ . При гидратации цемента образуются этtringит, гидроалюминаты и гидросиликаты кальция. Были проведены исследования отдельно САК, обработанного в РПА, так и в смеси с пластификатором. В качестве пластификаторов использовали ЛСТМ, СП-1, MELFLUX и добавку Master X Seed (BASF) для сравнительных испытаний.

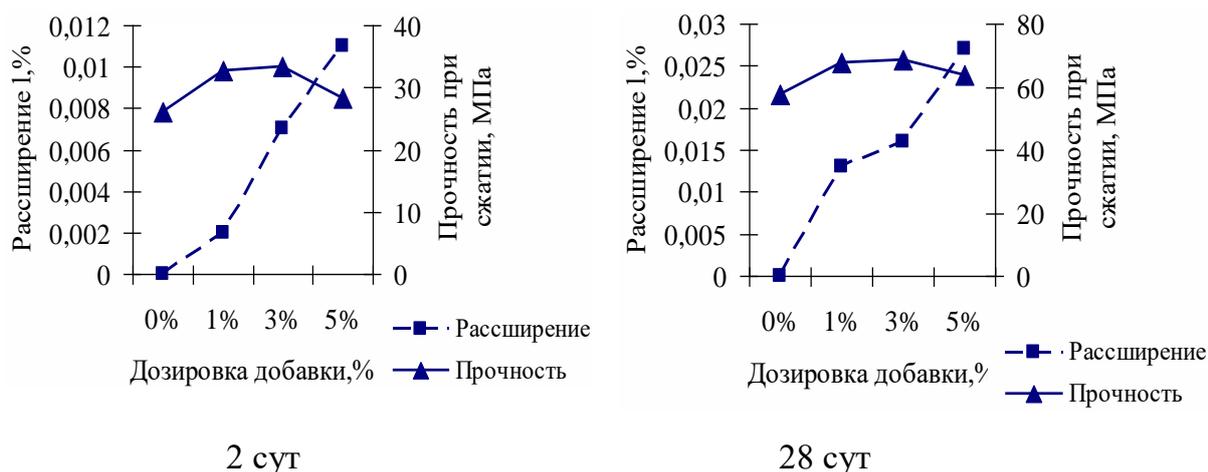


Рисунок 3 – Зависимость расширения и прочности при сжатии цементного камня от количества добавки кристаллогидратов на основе  $[CaO + Al_2(SO_4)_3]$

Обработка САК в РПА характеризуется увеличением дисперсности материала, быстрым пересыщением водного раствора ионами в процессе его обработки и кристаллизации гидратов в период его активации. По данным оптической микроскопии состав продуктов гидратации САК представлен удлинёнными игольчатыми кристаллами этtringита ( $N_g=1,468$ ;  $N_p=1,457$ ), гексагональными пластинками гидроалюмината кальция  $C_2AH_8$  ( $N_g=1,520$ ;  $N_p=1,503$ ), зернами неправильной формы с разным коэффициентом преломления в пределах  $N_{cp}= 1,50 - 1,60$ , относящиеся к гидросиликатам кальция. Указанный состав гидратов подтвержден данными ДТА (эндоэффекты при  $130-140^\circ$ ,  $200-300^\circ$  и  $700-800^\circ C$ ) и РФА (этtringит с  $d = 9,71$ ;  $5,6$ ;  $3,87 \text{ \AA}$ , гидросиликаты кальция с  $d = 12,5$ ;  $8,9$ ;  $3,05$ ;  $2,82$ ;  $2,00$ ;  $1,83$ ;  $1,56 \text{ \AA}$ , а также гидроалюминаты кальция  $d = 2,82$ ;  $2,30$ ;  $2,23$ ;  $2,01 \text{ \AA}$ ).

Полученные при активации САК кристаллогидраты, являющиеся аналогами основных продуктов гидратации портландцемента, были использованы как добавка к

цементу с целью изучения ее влияния на прочность цементного камня. Для этой цели использовали цементы различного минералогического и вещественного состава. Анализ полученных данных показывает, что во всех случаях прочность цементного камня повышается, особенно в ранние сроки твердения. Было выявлено, что добавка САК наряду с положительным влиянием на прочность сокращает сроки схватывания цементного теста, что приводит к ухудшению его реологических свойств. Сравнительные испытания добавки ВАСФ показывают, что совместное влияние пластификатора и силикатного компонента оказывает положительное влияние на технологические свойства цементного теста: снижается водопотребность, обеспечивается нормальное время схватывания цементного теста и повышение его прочности при сжатии. В то же время отмечено, что, не смотря на снижение водопотребности, прочность образцов цемента с добавкой BASF при изгибе была ниже прочности цемента с добавкой САК во все сроки твердения. Поскольку состав исследуемых добавок различен трудно оценить сравнительную их эффективность на формирование структуры цементного камня и его упрочнение. Поэтому целесообразно было провести исследования влияния добавок, содержащих одновременно САК и пластификатор.

В работе были использованы наиболее часто применяемые в строительной индустрии добавки – пластификаторы: ЛСТ, СП-1, MELFLUX. Степень влияния каждого из пластификатора изучалась на образцах сульфоалюминатного цемента с добавкой 0,3% пластификатора. Через 7 сут. твердения образцы исследовали с применением СЭМ и РФА. Было выявлено (рисунок 4), что добавка ЛСТ, адсорбируется на частицах портландцемента и сульфоалюминатного цемента, образуя флоккулы частиц, между которыми находится очень тонкая прослойка из гидратов, уменьшающая скорость дальнейшей гидратации цементных частиц. Кристаллы этtringита мелкозернистые, в виде столбиков небольшого размера. Введение СП-1 в систему сопровождается адсорбцией на поверхности сульфоалюмината кальция, соответственно кристаллы этtringита едва просматриваются. В поле зрения попадают в основном пластинки гидроалюминатов кальция и гелеобразные гидросиликаты кальция. Добавка MELFLUX распределяется равномерно на частицах цемента, не препятствуя их гидратации, соответственно в структуре образца отчетливо просматривается равномерное распределение кристаллов этtringита, гидроалюминатов и гидросиликатов кальция.

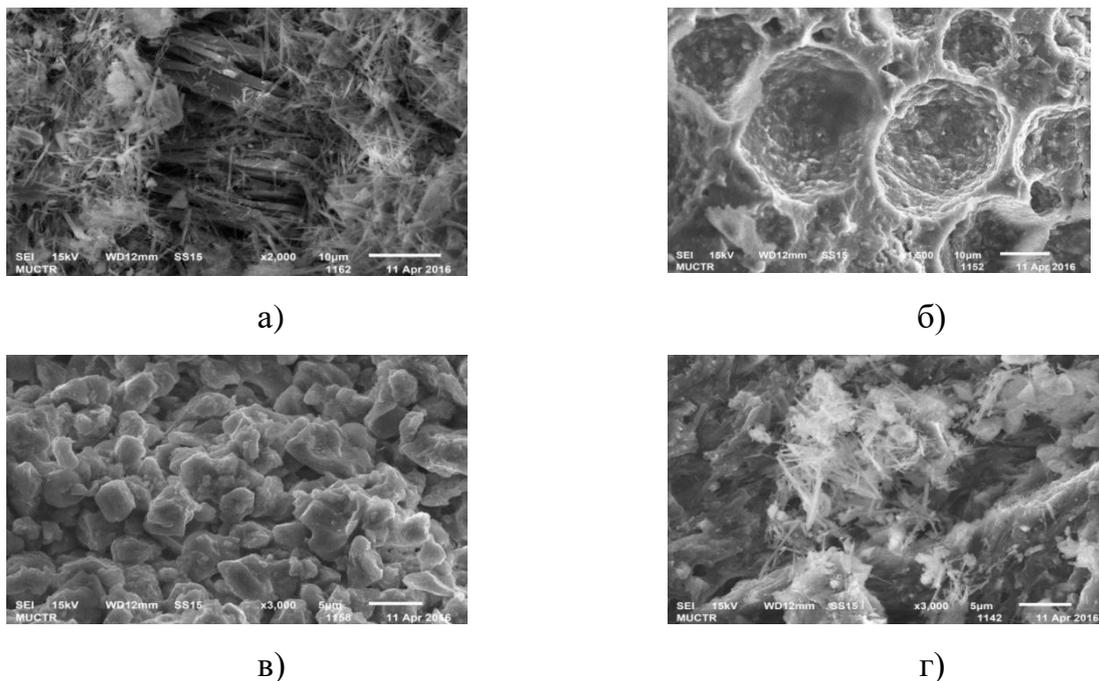


Рисунок 4. - Микроструктура кристаллогидратов САК после обработки в РПА совместно с пластификаторами:

а) САК; б) САК +ЛСТ; в) САК+СП-1; г) САК+MELFLUX

Средний размер образующихся кристаллов этtringита заметно уменьшается в присутствии пластификаторов ЛСТ и СП-1, вводимых в комплексе с САК. Блокирование роста кристаллогидратов негативно сказывается на прочности при сжатии и изгибе. Добавки, полученные совместно с САК и пластификаторами ЛСТ и СП-1, значительно уменьшают количество этtringита и других кристаллогидратов за счет того, что вокруг первичных зародышей образуют оболочку, которая замедляет дальнейшую гидратацию минералов сульфоалюминатного клинкера и не позволяет в цементной композиции выполнять роль затравки для гидратных соединений цемента. Совместное введение САК и гиперпластификатора MELFLUX 1641F в состав цемента позволило получить лучшие результаты в сравнении с другими добавками. Гиперпластификатор прикрепляется к поверхности цементного зерна в основном точно и характеризуется пространственным строением молекулы с разветвленными боковыми цепями, что способствует более эффективной диспергации цементных флоккул за счет стерического эффекта, а также позволяет обеспечить доступ воды к САК.

Смесь каждого из пластификаторов и кристаллогидратов САК использовали при испытании в качестве добавки к портландцементу. Результаты эффективности

комплексной добавки с применением различных пластификаторов на повышение прочности цементного камня приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Свойства цемента с добавкой САК-3% и пластификаторов

№ п/п	Пластификатор		НГ, %	Схватывание, час-мин		Прочность при сжатии, МПа, через сут			
	вид	%		начало	конец	1	3	7	228
1	-	-	28	2-30	4-40	33	67,6	75,9	108,5
2	ЛСТ	0,3	25	2-45	4-55	22,6	66,1	82,9	97,5
3	СП-1	0,3	26	2-50	3-40	34,1	93,8	106,9	121,2
4	MELFLUX	0,3	20	2-40	5-00	62,4	102,9	126,1	144,4

Из данных таблицы 2 видно, что лучшие результаты по всем показателям (водопотребность, схватывание и прочность) получены при использовании САК совместно с MELFLUX. Комплексная добавка, состоящая из кристаллогидратов на основе САК и гиперпластификатора MELFLUX, введенная в состав цемента с водой затворения значительно увеличивает прочность при изгибе и сжатии за счет снижения водоцементного отношения, а также за счет введения микродисперсной добавки кристаллогидратов САК, которые ускоряют кристаллизацию гидратных соединений цементного камня, армирующих и уплотняющих цементный камень.

Установлено, что совместная добавка активированных MELFLUX и САК обеспечивают повышение эффективности цемента при пропаривании с 0,58 до 0,68. Морозостойкость цементного камня также повышается, выдерживая 300 циклов попеременного замораживания и оттаивания без видимых повреждений и потери прочности. Разработанная комплексная добавка обеспечивает не только повышение прочности, но и компенсацию усадки (расширение) цементного камня и повышение его трещиностойкости.

**В пятой главе** приведены результаты исследований влияния микродисперсных добавок на прочность бетона проведенные в промышленных условиях на ПАО «Подольск-Цемент». Был осуществлен выпуск товарного бетона, который включает добавку кристаллогидратов САК количестве 1%, из состава аналогичным лабораторному. Применение гидродинамически активированной добавки САК повышает прочность при сжатии на 15-20% и на 10-15% в ранние и поздние сроки твердения соответственно. Выпущена опытно-промышленная партия напрягающего цемента.

та со сниженным расходом расширяющего компонента при сохранении технических характеристик напрягающего цемента.

По результатам испытаний можно сделать вывод о том, что применение гидродинамически активированной добавки САК позволяет получать тяжелый бетон с более высокими физико-механическими характеристиками и строительно-техническими свойствами. Кроме того, установлено, что строительные материалы на основе добавки САК не дают усадочных деформаций, что очень важно в строительном производстве, т.к. это будет способствовать повышению трещиностойкости железобетонных конструкций.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### *Итоги выполненных исследований:*

1. Разработаны научно-технические основы повышения свойств цемента путем использования микродисперсных добавок кристаллогидратов, получаемых при гидродинамической активации веществ, выступающих в роли затравки при образовании гидратных соединений в процессе гидратации и твердения цемента.
2. Физико-химическими исследованиями твердеющего цемента установлено, что в присутствии микродисперсных добавок повышается степень гидратации цемента, увеличивается количество гидросиликатов кальция и этtringита в цементном камне. Микроскопические исследования показали равномерное распределение кристаллов этtringита в структуре цементного камня. Более высокая скорость формирования кристаллогидратов и их равномерное распределение в структуре твердеющего цемента определяют повышение его прочности.
3. Разработана добавка с содержанием разных кристаллогидратов, гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, в условиях гидродинамической активации сульфаталюминатного клинкера с высокой дисперсностью (менее 10 мкм) и реакционной способностью. Добавка обеспечивает ускорение формирования гидратных соединений, образующихся при взаимодействии цемента с водой.
4. Установлено, что использование добавки на основе САК повышает степень гидратации цемента на 5-12% по сравнению с бездобавочными образцами. При гидратации цемента в присутствии добавки возрастает количество связанной воды на 10% по сравнению с бездобавочным цементом.

5. Введение в систему твердеющего цементного камня добавок кристаллогидратов САК в начальные сроки твердения (2-3 сут) увеличивает прочность при сжатии на 15-20% по сравнению прочностью контрольного состава. К 28 суткам прочность при сжатии у образцов с добавками выше на 10-15%. Предел прочности образцов с добавками при изгибе к 28 сут твердения в среднем на 20-25% выше, чем у образцов без добавок. Установлено, что добавка САК обеспечивает больший эффект упрочнения цементного камня в сравнении с добавкой гидросиликатов.
6. Разработана комплексная добавка на основе активированной САК и гиперпластификатора MELFLUX, применение которой увеличивает сроки схватывания цементного теста и повышает прочность при сжатии в 2 раза по сравнению с бездобавочным. Оптимальным составом комплексной добавки является состав «САК 3% + MELFLUX 0,3%».
7. Выявлено, что введение комплексной микродисперсной добавки кристаллогидратов САК и гиперпластификатора в состав цемента обеспечивает не только повышение прочности цементного камня, но и компенсирует усадочные деформации, что обеспечит более высокую трещиностойкость и долговечность камня. Расширение цементного камня при введении в состав напрягающего цемента добавки обеспечивает снижение расхода расширяющейся добавки, что повышает экономические показатели их производства.
8. Введение в систему цемента добавки кристаллогидратов этtringита и гидросиликатов, увеличивает прочность образцов во все сроки твердения, как при нормальном твердении, так и в условиях тепловлажностной обработки. Использование активированных кристаллогидратов обеспечивает повышение эффективности при пропаривании с 0,58 до 0,68, уменьшает пористость и формирует плотную структуру цементного камня.
9. Промышленная проверка результатов исследований в АО «Подольск-Цемент» показала, что применение добавок кристаллогидратов САК позволяет повысить прочность бетонных изделий до 10 МПа при неизменном расходе цемента и снизить расход цемента на 10-20% без ухудшения прочностных свойств бетона. Использование САК, обработанного в РПА, позволяет снизить расходы на производство НЦ и улучшить его технические свойства.

***Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:***

Дальнейшую разработку темы рекомендуется проводить в рамках исследования по выявлению закономерностей синтеза кристаллогидратов на основе алюмоферритных и ферритных минералов и в присутствии сульфатов кальция в условиях гидродинамической активации материалов. Целесообразно также изучить совместимость различных пластификаторов с указанными материалами. В целом это позволит использовать многие техногенные материалы, соответственно снизит энергозатраты на производство ускорителей твердения и улучшить экологию окружающей среды.

**СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. *Кривобородов, Ю.Р. Твердение цементного камня с микродисперсными добавками / Ю.Р. Кривобородов, А.А. Еленова // Техника и технология силикатов. 2015. №4(22). С.31-36.*
2. *Кривобородов, Ю.Р. Применение микродисперсных добавок для ускорения твердения цемента / Ю.Р. Кривобородов, А.А. Еленова // Строительные материалы. 2016. №9. С. 65-67.*
3. *Еленова А.А. Синтез расширяющей добавки для устранения усадки цементного камня / А.А. Еленова, Ю.Р. Кривобородов // Вестник МГСУ. 2017. Т.12. №3 (102). С. 326-333.*
4. **Еленова А.А** Повышение ранней прочности портландцементного камня добавкой кристаллогидратов / **А.А. Еленова, Ю.Р. Кривобородов** // V Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей: сб. докл. СПб.: Изд. «АлитИнформ». 2015. С. 86-94.
5. **Еленова А.А.** Гидродинамическая активация вяжущего вещества для улучшения свойств цементного камня / А.А. Еленова // «Новая наука: от идеи к результату»: Международное периодическое издание по итогам Международной научно-практической конференции. Стерлитамак: РИЦ АМИ. 2016. Ч.2. С. 145-150.
6. **Еленова А.А.** Ускорение твердения цементного камня путем введения добавки кристаллогидратов и поликарбоксилатного пластификатора / А.А. Еленова // Научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов "Образование и наука для устойчивого развития", посвященная 80-летию со дня рождения академика В.А. Легасова. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. Ч.1. С. 36-39.

7. **Еленова А.А.** Улучшение свойств портландцементного камня добавкой кристаллогидратов / А.А. Еленова, Ю.Р. Кривобородов // Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». Сборник материалов. М: Интерконтактнаука. 2016. С 98-100.

8. **Еленова А.А.** Влияние гидродинамически активированной добавки кристаллогидрата на гидратацию и твердение цементного камня / А.А. Еленова, Ю.Р. Кривобородов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX, №7. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016, С. 36-38.

9. **Еленова А.А.** Разработка комплексной добавки для ускоренного твердения цементного камня / А.А. Еленова, Ю.Р. Кривобородов // Конкурс проектов молодых ученых: тезисы докладов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. С. 56-57.

10. **Еленова А.А.** Синтезирование микродисперсных кристаллогидратов для ускорения твердения цементного камня / А.А. Еленова, Ю.Р. Кривобородов // Строительные материалы, конструкции и сооружения XXI века: материалы I Международной научно-практической конференции. СПб.: ФГБОУ ВО ПГУПС, 2016. С. 40-41.

11. **Еленова А.А.** Влияние температуры на эффективность действия микродисперсной добавки кристаллогидратов / Еленова А.А. // Электронный ресурс. Международный студенческий строительный форум – 2016. Белгород. 04\_004 / 4 п.л.