

На правах рукописи



**Урбанов Андрей Витальевич**

**УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ  
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДОБАВОК МОДИФИКАТОРОВ**

Специальность 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва - 2026**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

**Научный руководитель**

**Потапова Екатерина Николаевна**

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

**Официальные оппоненты**

**Самченко Светлана Васильевна**

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», заведующий кафедрой строительного материаловедения

**Саркисов Юрий Сергеевич**

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры физики, химии, теоретической механики

**Ведущая организация**

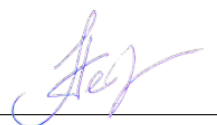
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Защита состоится «17» декабря 2026 г. в 10:00 часов на заседании объединенного совета 99.2.159.02 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова» по адресу: 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д.9, конференц-зал (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», на официальном сайте организации <https://diss.muctr.ru/author/1167/> и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
99.2.159.02, д.х.н., профессор



О. Б. Петрова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Формирование ответственного производства и потребления, разработка и внедрение новых технологий, сокращение негативного воздействия на окружающую среду и снижение выбросов парниковых газов – это цели устойчивого развития, имеющие первоочередное значение для развития промышленности. Актуальной задачей для многих промышленных объектов на сегодняшний день является снижение количества выбрасываемого в атмосферу углекислого газа. В Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года производство цемента и бетона рассматривается в ряде отраслей, сокращение выбросов парниковых газов в которых необходимо обеспечить для реализации целевого (интенсивного) сценария Стратегии. Производство цемента включено и в перечень отраслей, для которых установлены критерии проектов устойчивого (в том числе зелёного) развития.

На сегодняшний день количество выбрасываемого в атмосферу  $\text{CO}_2$ , образующегося при производстве 1 т портландцементного клинкера, составляет порядка 900 кг углекислого газа. Растущая стоимость энергоносителей, а также электроэнергии вынуждает многих производителей задумываться о поисках новых, отчасти «зеленых» решений, одним из которых, наиболее легко осуществимых, является снижение клинкер-фактора системы. Уменьшение количества клинкера в составе цемента в основном достигается за счет применения минеральных добавок (МД), в качестве которых выступают как природные материалы, так и промышленные отходы: металлургические шлаки, золы-уноса, пуццоланы, микрокремнезем, а также различные виды известняков. Механизм действия ряда минеральных добавок основан на взаимодействии аморфного или стекловидного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), содержащегося в МД, с гидроксидом кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образующимся при гидратации цемента. Продукты этой реакции являются гидросиликаты кальция (C-S-H), которые увеличивают прочность и долговечность цемента. Таким образом, введение МД не только способствует снижению количества отходов, но и способствует улучшению физико-механических характеристик цементного камня.

Другим не менее важным и перспективным способом повышения эффективности цементных вяжущих является применение химических добавок модификаторов, которые могут вводиться как на стадии помола цемента, так и непосредственно в бетонную смесь. Принцип их действия направлен на увеличение степени гидратации цемента, что позволяет либо ускорить набор прочности, либо снизить расход вяжущего в бетонах без потери эксплуатационных характеристик. Несмотря на наличие значительного числа работ, посвященных влиянию химических добавок на свойства цемента в процессе помола, сведения об их эффективности непосредственно в бетонных смесях остаются недостаточными. Отсутствует системный подход к выбору типа модификатора в зависимости от минералогии цемента и вида применяемой минеральной добавки. Это сдерживает внедрение данных соединений в широкую производственную практику.

**Степень разработанности темы.** Первые упоминания о модифицирующих добавках, влияющих на свойства цемента, относятся ко второй половине прошлого века.

Исследования Ребиндера П.А, Саницкой М.А., Mansfield J., Edenhardt M. и Strasser J. были направлены на изучение влияния простых на тот момент химических соединений на процессы помола. Второстепенной же задачей было исследование влияния данных соединений на характеристики цемента – прочность, сроки схватывания, процессы гидратации и т.п. В последнее время, в связи с расширением ассортимента выпускаемых цемента (применение различных минеральных добавок в их составе), возникла потребность в поиске новых решений, которые бы смогли улучшить характеристики цемента такого типа. Многие ученые, такие как Scrivener K.L., Gartner E., Myers D., Gonzales-Panicello L., Mishra R., Asaad J., Issa C., Newman J., Сивков С.П., Котов С.В., Зубехин Р.Ю., Бердова Г.И., Башлыков Н.Ф. и др., в настоящий момент занимаются изучением взаимодействия различных химических добавок с цементами. Однако на данный момент не существует единого мнения относительно действия алканоломинов. Одни считают, что введение ряда этаноламинов способствует увеличению отношения  $Ca/Si$  в гидросиликатах кальция, что приводит к более интенсивному набору прочности. В то же время другие считают, что алканоломины влияют только на ускорение гидратации  $C_3S$ . Авторы работ по изучению влияния изопропаноламинов на свойства вяжущих материалов считают, что применение такого рода добавок позволяет увеличить степень гидратации цемента в более поздние сроки твердения за счет образования большего количества продуктов реакции. А комплексное исследование влияния химических и минеральных добавок на процессы гидратации и твердения цемента отсутствуют вообще.

**Целью работы** является разработка комплексных химических модификаторов на основе алканоломинов, карбогидратов и неорганических солей для управления процессами структурообразования при гидратации и твердении цемента различного минералогического и вещественного составов, а также их дальнейшего эффективного использования в составе бетона.

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

- определить направленность и уточнить механизм действия химических добавок модификаторов на процессы гидратации и структурообразования цемента;
- оценить влияние химических добавок на свойства цемента различного минералогического и вещественного составов;
- с помощью проведения многофакторного эксперимента Тагучи разработать рецептуры комплексных модификаторов, отличающихся химическим строением, для более оптимального применения в цементах различного состава;
- определить влияние полученных комплексных модификаторов на свойства бетонных смесей и эксплуатационные характеристики бетонов;
- разработать составы бетонных смесей, содержащих комплексные модификаторы, со сниженным клинкер-фактором системы без ухудшения эксплуатационных характеристик)

**Научная новизна:**

Уточнен механизм действия добавок модификаторов – различных алканоломинов, карбогидратов и неорганических солей на процессы гидратации цемента разного

минералогического и вещественного состава. В зависимости от типа алканоломинов ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , находящиеся в поровой жидкости гидратирующегося цемента, образуют различные хелатные комплексы с алканоломинами, что изменяет степень гидратации клинкерных минералов и повышает прочностные характеристики. В зависимости от молекулярного строения алканоломины селективно влияют на гидратацию  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  или  $\text{C}_2\text{S}$ . Тиоционат натрия ускоряет реакцию гидратации силикатов кальция, а меласса замедляет гидратацию  $\text{C}_3\text{A}$ , предотвращая преждевременное схватывание цементного теста, что приводит к более полной гидратации  $\text{C}_3\text{S}$ . Показано, что в зависимости от минералогического состава цемента изученные добавки модификаторы вносят различный вклад в формирование прочности.

Подтвержден и обоснован комплексный механизм действия изученных модификаторов на процессы гидратации. С помощью многофакторного метода планирования эксперимента Тагучи, позволяющего изучить совместное влияние химических соединений на различные свойства конечного материала, разработаны составы комплексных модификаторов, введение которых приводит к существенному увеличению прочностных характеристик цементов в зависимости от их типа и минералогического состава на всех этапах твердения.

Научно обосновано и доказано, что наибольший эффект от применения комплексов модификаторов наблюдается при использовании в составе цемента или бетона минеральных добавок, поскольку используемые модификаторы активизируют пуццолановую реакцию, что приводит к уплотнению структуры и повышению прочности бетонов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Обоснованы и экспериментально проверены механизмы действия шести химических добавок на процессы гидратации и структурообразования цементов. Установлено, что в зависимости от минералогического и вещественного состава цемента добавки модификаторы по-разному влияют на его структуру и свойства. Определено, что наибольший вклад в развитие ранней прочности (увеличение прочности на 30 % относительно бездобавочного состава) достигается путем введения в состав цемента триэтаноламина (ТЭА) или диэтанолизопропаноламина (ДЭИПА) в дозировке до 0,03 % от массы вяжущего при условии содержания  $\text{C}_3\text{A}$  в клинкере свыше 5 %. Для увеличения прочности в возрасте 28 сут следует использовать ДЭИПА и триизопропаноламин (ТИПА) в дозировке до 0,03 мас. %, при этом прирост прочности составляет до 20 % относительно контрольного состава.

Определено, что с помощью метода Тагучи можно оптимизировать составы комплексных добавок в зависимости от конкретных требований, предъявляемых к цементу. Введение модификаторов приводит к повышению активности цемента в возрасте 28 сут более чем на 10 МПа, что позволяет отнести такой тип цемента к более высокому классу, и увеличить прочность бетона в возрасте 28 сут на 15 %.

Разработаны составы бетонов, в которых содержание цемента снижено на 10–25 % без потери эксплуатационных характеристик. Применение модификаторов в составе

такого бетона позволяет снизить себестоимость бетонной смеси, а также уменьшить клинкер-фактор системы, что положительно сказывается на экологической составляющей.

**Методология и методы исследования.** На основании анализа зарубежной и отечественной литературы были выбраны методики, позволяющие определить образование хелатных комплексов между добавками и ионами металлов. Особое внимание было уделено методу оценки структуры получаемых хелатных комплексов с помощью инфракрасной спектроскопии (ИКС), идентификация образования хелатных комплексов с помощью методов прямого и обратного титрования, а также анализу поровой жидкости с помощью масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС). Для оценки влияния добавок на структурообразование цементного камня использовали рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), данные испытания проводились в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Помимо этого, исследовали прочность и плотность цементных растворов на стандартных образцах в течение 90 сут твердения, а также тепловыделение цемента. Определяли основные характеристики бетонных смесей, а также прочность и долговечность бетона в соответствии с основными нормативными документами.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Механизм направленного изменения процессов гидратации цемента при применении добавок, основанный на селективном взаимодействии с клинкерными минералами через образование хелатных комплексов с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в поровой жидкости, благодаря которому удается управлять процессом формирования плотной и прочной структуры цементного камня.

2. Результаты исследований по влиянию химических добавок на свойства цемента различного минералогического и вещественного составов.

3. Составы комплексных модификаторов, разработанные с применением метода Тагучи, введение которых позволяет управлять свойствами цемента в зависимости от его минералогического состава.

4. Результаты исследований по влиянию полученных комплексных модификаторов на свойства бетонных смесей и эксплуатационные характеристики бетонов.

5. Разработанные составы бетонов со сниженным клинкер-фактором системы путем замены части цемента на тонкомолотый металлургический шлак и введением комплексного модификатора, характеризующиеся повышенными эксплуатационными свойствами.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается комплексным подходом за счет применения как стандартных методов оценки цемента и бетонов, так и за счет использования физико-химических методов анализа, результаты которых характеризуются высокой значимостью и воспроизводимостью.

**Апробация работы.** Основные положения работы представлены на международных и российских конференциях: IV Всероссийской научной конференции «Строительное материаловедение: настоящее и будущее» (Москва, 2026); Всероссийской научной

конференция «Инновационные материалы и технологии в промышленном и гражданском строительстве – 2026» (Санкт-Петербург, 2026); Международный семинар молодых ученых и аспирантов (Москва, 2025); Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2025); Международном конгрессе по химии и химической технологии (Москва, 2023, 2024, 2025); Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 2023, 2024); Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов» (Ташкент, 2024); Международной конференции по строительству и материалам (ICCBM) (Владивосток, 2024).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 3 работы в рецензируемых научных изданиях, включенных в международные базы цитирования Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts, и 1 статья в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов научных исследований.

**Соответствие содержания диссертации паспорту специальности.** В соответствии с паспортом специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, согласно п.2 направлений исследований «Физико-химические принципы технологии материалов и изделий из SiТНМ», в диссертационной работе рассмотрены вопросы и решены задачи, связанные с изучением механизма действия добавок модификаторов на процессы гидратации и структурообразования цементов и управлением свойствами цементов и бетонов при использовании добавок модификаторов.

**Личный вклад автора** заключается в постановке целей и задач исследования, проведении исследований, разработке и формулировке гипотез, интерпретации и анализе результатов исследования, а также участия в проведении опытно-промышленных испытаний, подготовке статей и участии в конкурсах и конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, включающего 179 источников. Работа изложена на 220 страницах машинописного текста, включает 49 таблиц, 110 рисунков и 2 приложения

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен обзор информации по анализу процессов твердения цемента, а также влиянию различных факторов на его гидратацию. Рассмотрено влияние различных минеральных добавок, обладающих способностью к пуццолановой реакции, приводящей к увеличению физико-механических свойств цемента. Особое внимание уделено действию различных химических добавок, используемых в качестве основных компонентов интенсификаторов помола, которые вносят различный вклад в процессы твердения цемента. Показано, что ключевым фактором повышения эксплуатационных характеристик является возможность селективного воздействия добавок на кинетику

гидратации отдельных клинкерных минералов и, как следствие, на фазовый состав, морфологию гидратных новообразований и свойства цементной матрицы.

**Во второе главе** представлены характеристики исходных материалов, экспериментальное оборудование и методы исследования.

**В третьей главе** представлены результаты исследования шести химических добавок: триэтаноламина (ТЭА), диэтанализопропаноламина (ДЭИПА), триизопропаноламина (ТИПА), метилдиэтанололамина (МДЭА), тиоцианата натрия (NaSCN) и мелассы на процессы гидратации и структурообразования цементов различного минералогического состава, выбор которых обусловлен их широким применением в качестве компонентов интенсификаторов помола, а также перспективностью их применения в качестве модификаторов для управления свойствами цементных систем. Все исследования были выполнены на двух бездобавочных цементах ЦЕМ I 52,5 Н ООО «Хайдельбергцемент Рус», ц/з «Новогуровский» (Цемент 1) и ЦЕМ I 42,5 Н АО «Новоросцемент», ц/з «Пролетарий» (Цемент 2), различающихся содержанием  $C_2S$ ,  $C_3A$  и  $C_4AF$ , а также на системе, где часть цемента Цемент 2 была замещена на 10 % тонкомолотого доменного металлургического шлака (ТМШ).

С помощью физико-химических методов анализа установлено, что исследуемые алканолламины способны к образованию хелатных комплексов с ионами металлов  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , присутствующими в поровой жидкости гидратирующегося цемента. Методом ИК-спектроскопии зафиксировано смещение полос поглощения в областях  $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , отвечающих за валентные колебания ОН-групп, а также появление новых полос в диапазоне  $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании координационных связей между донорными атомами кислорода и азота лигандов и ионами  $Ca^{2+}$  (рис. 1). При этом стабильность полученных комплексов с ионами кальция снижается в ряду: ТЭА --> ДЭИПА --> ТИПА --> МДЭА.

Измерение электропроводности и pH растворов  $Ca(OH)_2$  различной концентрации при титровании добавками модификаторами подтверждает образование хелатных комплексов между ними и ионами кальция. В насыщенных и пересыщенных растворах  $Ca(OH)_2$  введение добавок приводит к уменьшению значений электропроводности, что объясняется снижением концентрации ионов  $Ca^{2+}$  из-за образования хелатного комплекса. Для ТЭА (рис. 2, а), ДЭИПА (рис. 2, б) и мелассы (рис. 2, д) этот эффект наиболее выражен, что свидетельствует об образовании стабильных и прочных комплексов.

Введение МДЭА (рис. 2, г) и ТИПА (рис. 2, в) в растворы гидроксида кальция не приводит к значительному изменению электропроводности, что связано с образованием менее стабильных комплексов  $[Ca(МДЭА)_2]^{2+}$  и  $[Ca(ТИПА)_2]^{2+}$ . В пересыщенных растворах  $Ca(OH)_2$  добавление ТЭА и ДЭИПА приводит к росту электропроводности и pH растворов вследствие процесса комплексообразования, приводящего к растворению частиц  $Ca(OH)_2$ . При этом, введение ТИПА и МДЭА в пересыщенные растворы гидроксида кальция практически не приводит к изменению электропроводности и pH, что свидетельствует о преимущественном хелатировании других ионов.

Подтверждение образования хелатных комплексов не только между алканолламинами

и  $\text{Ca}^{2+}$ , но и ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  проводили с помощью титрования солей железа (рис. 3, а) и алюминия (рис. 3, б) в присутствии добавок гидроксидом натрия в щелочной (моделирование поровой жидкости цемента) среде.

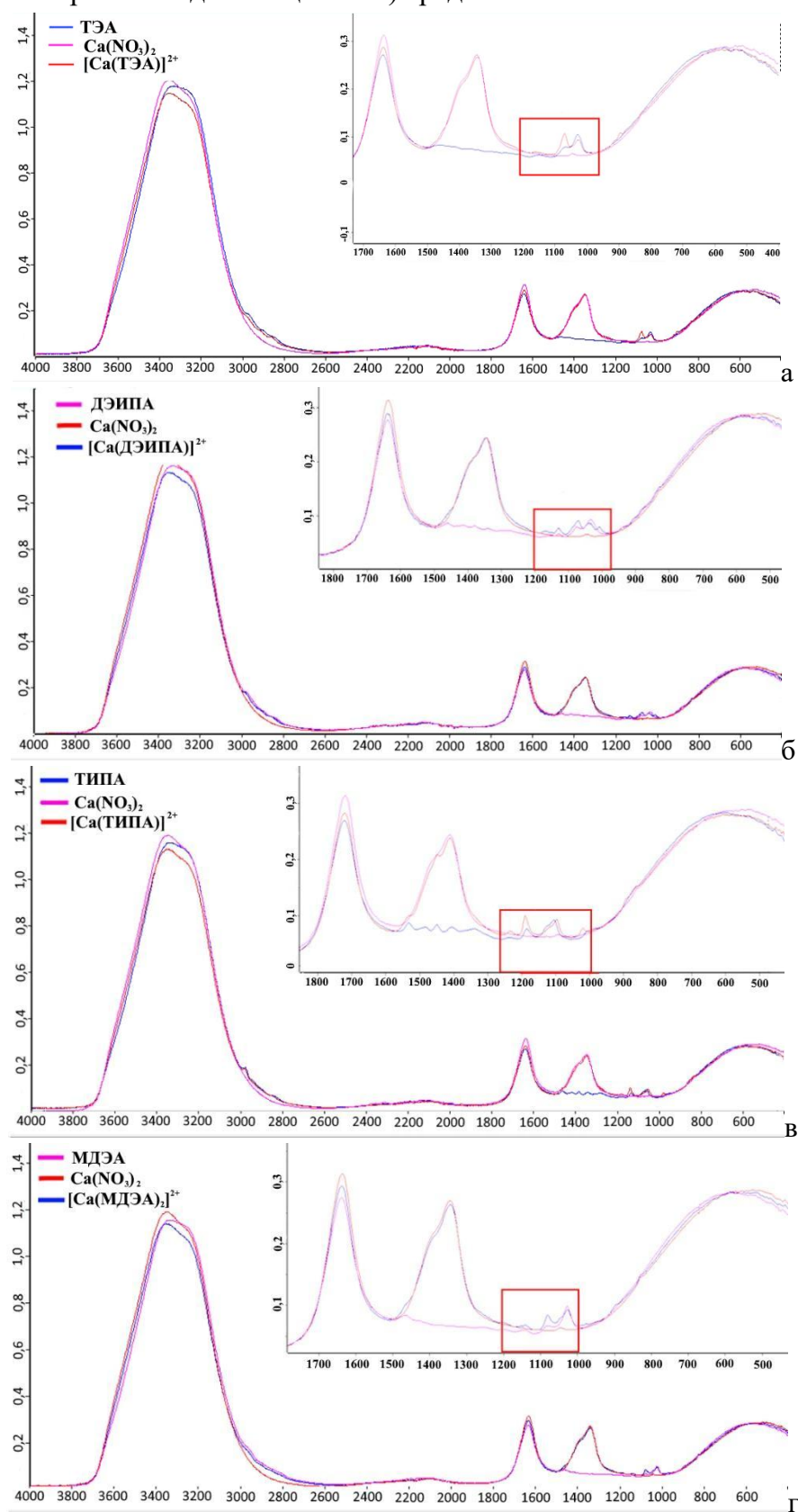


Рисунок 1 – ИК спектры 1М р-ров добавки, нитрата кальция и хелатных комплексов между ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и ТЭА (а), ДЭИПА (б), ТИПА (в), МДЭА (г)

Процесс хелатообразования был подтвержден за счет смещения точки начала выпадения гидроксидов металлов (Me) в область более высоких значений pH, а также изменения окраса раствора при образовании хелатного комплекса. Количество NaOH, необходимое для корректировки уровня pH=11,5 при титровании является индикатором стабильности хелатного комплекса: чем меньше гидроксил ионов необходимо для поддержания заданного значения pH, тем стабильнее комплекс алканоламин-ион металла в щелочной среде.

Установлено, что стабильность хелатных комплексов в щелочной среде  $[\text{Fe}[(\text{Алканоламин})]^{3+}]$  и  $[\text{Al}[(\text{Алканоламин})]^{3+}]$  возрастает в ряду: ТЭА --- ДЭИПА --- ТИПА.

Для подтверждения образования хелатных комплексов между добавками и ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  дополнительно проводили исследования состава поровой жидкости цементной суспензии в зависимости от времени гидратации. Так, введение ТЭА в состав цемента приводит к увеличению концентрации ионов  $\text{Al}^{3+}$  (рис. 4, а), а также быстрому снижению концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 4, в), что подтверждает предположение об ускорении гидратации  $\text{C}_3\text{A}$ , а также более быстрому расходованию гипса на формирование этtringита.

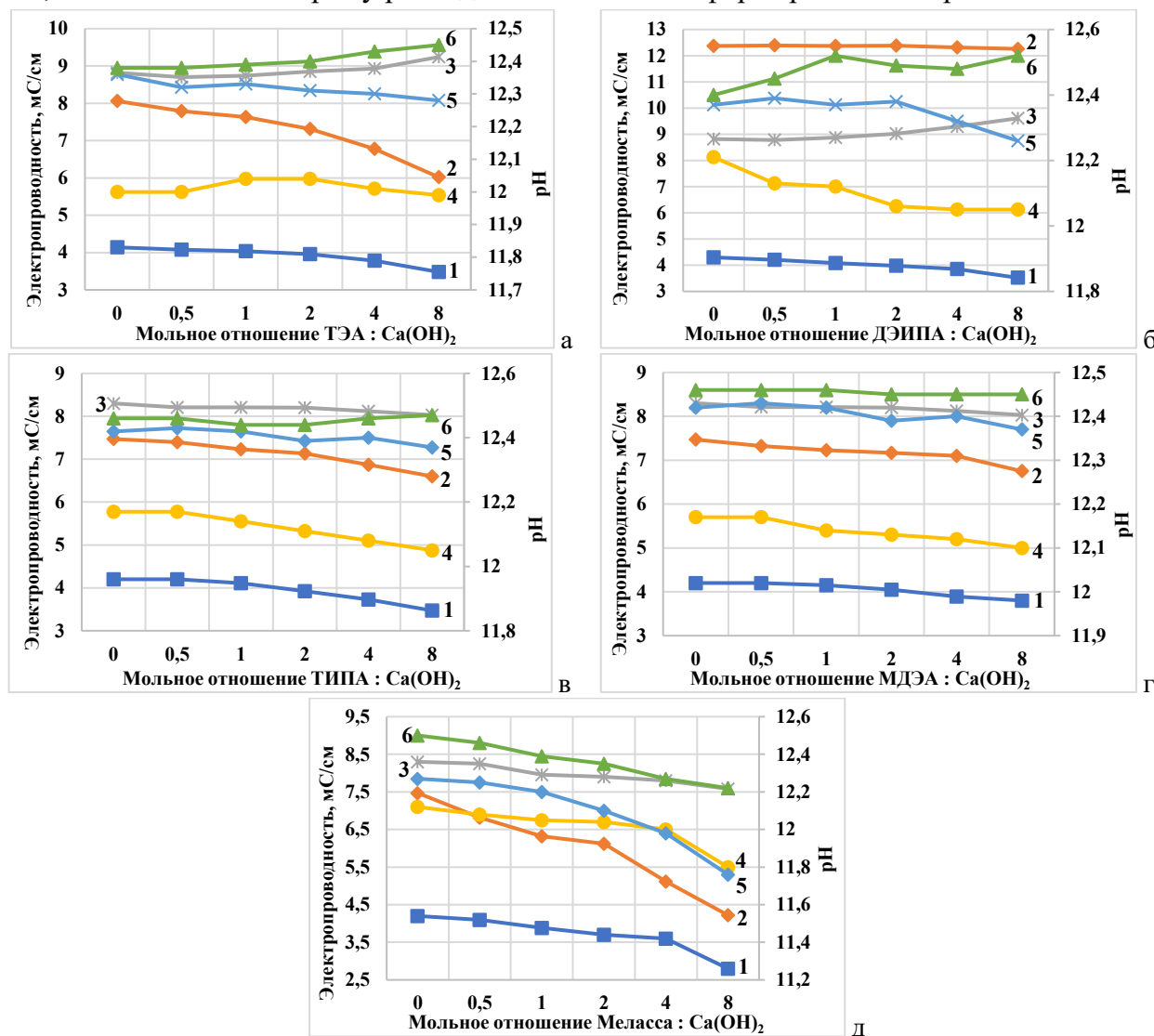


Рисунок 2 - Влияние добавок ТЭА (а), ДЭИПА (б), ТИПА (в), МДЭА (г) и мелассы (д) на электропроводность (1, 2, 3) и уровень pH (4, 5, 6) в зависимости от концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , г/л: 1 и 4 – 0,83; 2 и 5 – 1,66; 3 и 6 – 8,3.

Применение ДЭИПА и ТИПА способствует увеличению содержания не только ионов  $Al^{3+}$  (рис. 4, а) в составе поровой жидкости, но и более длительное поступление ионов  $Fe^{3+}$  в раствор (рис. 4, б), что подтверждает способность изопропаноламинов влиять на гидратацию  $C_4AF$ .

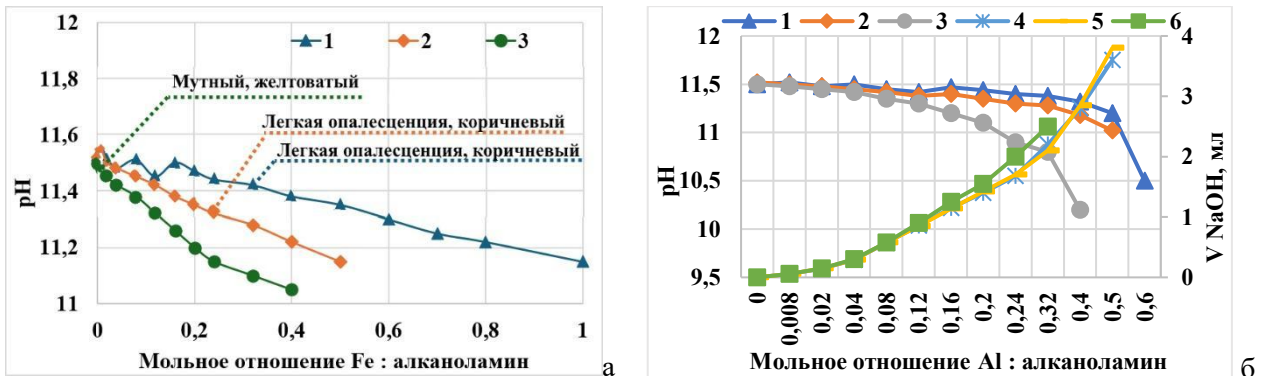


Рисунок 3 – Кривые титрования (1, 2, 3) солей железа (а) и алюминия (б) при моделировании цементной системы в присутствии алканоломинов, а также количество NaOH для поддержания уровня pH (4, 5, 6). 1 и 3 – ТИПА; 2 и 4 – ДЭИПА; 3 и 6 – ТЭА.

Отмечено, что при введении ТИПА концентрация ионов  $Fe^{3+}$  остаётся повышенной на протяжении всего периода исследования, что связано с образованием наиболее стабильных комплексов типа  $[Fe(ТИПА)]^{3+}$  (рис. 4, в). Установлено, что МДЭА также увеличивает содержание  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , но в меньшей степени по сравнению с ДЭИПА и ТИПА (рис. 4, а, б). При рассмотрении влияния мелассы на состав поровой жидкости, было выявлено кратковременное увеличение концентраций ионов  $Al^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$  на начальном этапе с последующим резким падением, что указывает на адсорбцию молекул на поверхности  $C_3A$  с ее последующей десорбцией и более быстрым образованием этtringита (рис. 4, а, в). Показано, что тиоцианат натрия увеличивает концентрацию  $Ca^{2+}$ , что свидетельствует о его влиянии на гидратацию силикатных фаз (рис. 4, г).

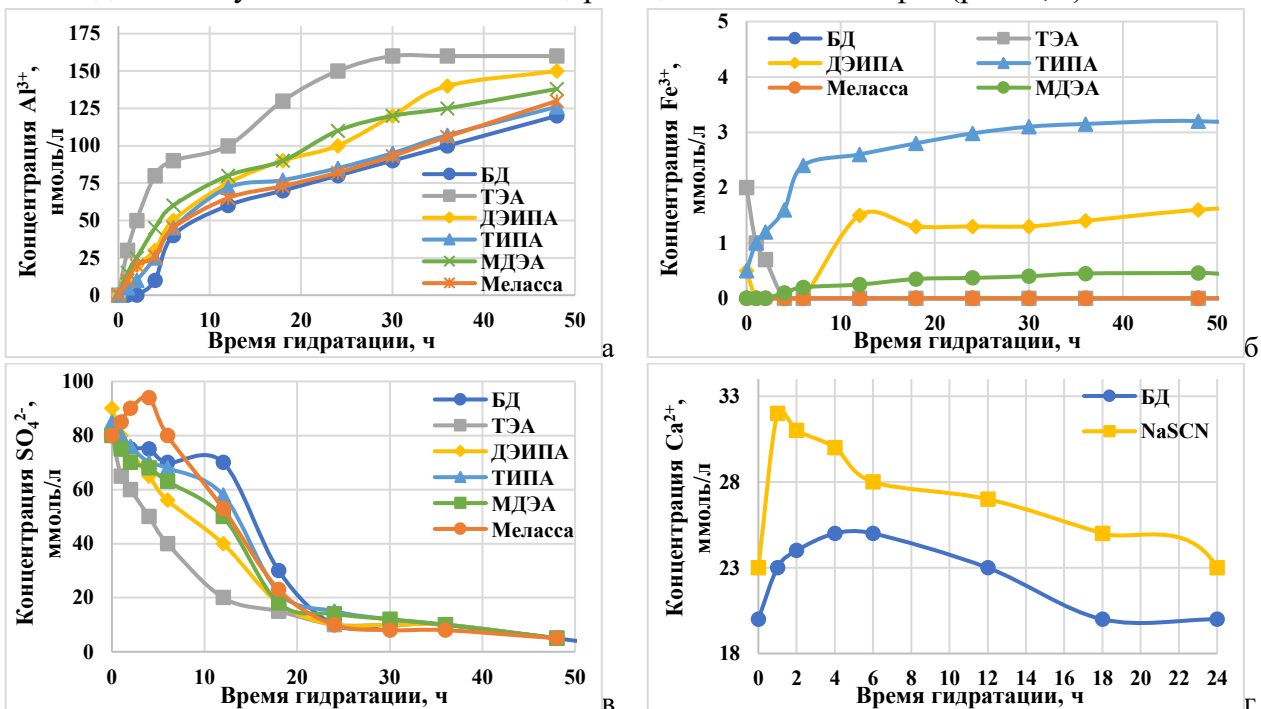


Рисунок 4 - Изменение концентрации  $Al^{3+}$  (а),  $Fe^{3+}$  (б),  $SO_4^{2-}$  (в),  $Ca^{2+}$  (г) в поровой жидкости цемента в присутствии 0,03 % добавок

Установлено, что механизм действия добавок определяется их способностью к селективному комплексообразованию и адсорбции на клинкерных минералах, что подтверждается результатами исследования с помощью методов РФА, термограмм твердения, а также прочности.

Показано, что введение ТЭА инициирует формирование хелатных комплексов с  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , что ведет к ускорению гидратации  $\text{C}_3\text{A}$  и образованию этtringита. На термограммах твердения это проявляется в виде экзотермического пика на ранних этапах гидратации, при этом метод РФА позволяет оценить степень гидратации. Например, для Цемента 1 при введении 0,02 % ТЭА в 1 сут твердения  $\alpha_1=32\%$ , что соответствует приросту прочности на 33 % относительно контрольного состава.

При повышении дозировки ТЭА начинает преобладать ее адсорбция на поверхности  $\text{C}_3\text{S}$ , перекрывая поверхность минерала для доступа воды, необходимой для твердения цементного камня. Это приводит к снижению степени гидратации в возрасте 28 сут до  $\alpha_{28}=76\%$  и уменьшению прочности на 8 %. Причем для разных типов цемента эти закономерности немного отличаются (рис. 5).

Молекула ДЭИПА, состоящая из двух гидроксиэтильных и одной изопропильной групп, способна образовывать хелатные комплексы не только с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , но и с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , способствуя растворению продуктов гидратации  $\text{C}_4\text{AF}$  фазы, тем самым освобождая поверхность  $\text{C}_2\text{S}$  для дальнейшей гидратации.

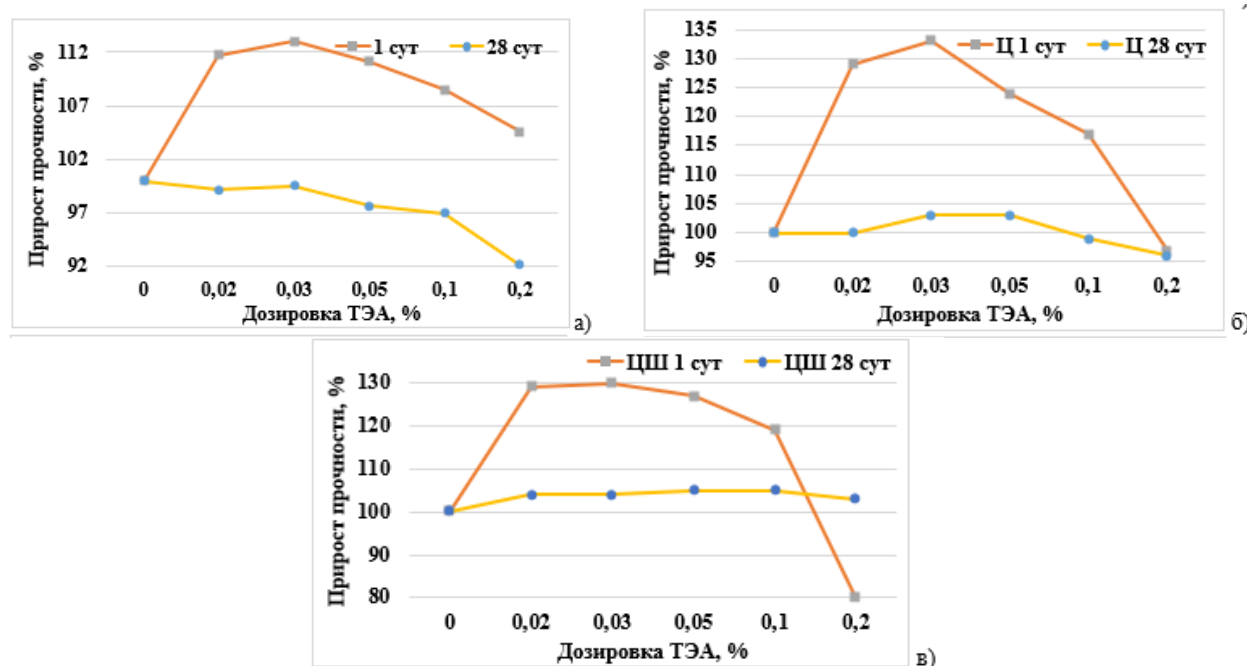


Рисунок 5 – Изменение относительной прочности образцов цемента в зависимости от дозировки ТЭА: а – Цемент 1; б – Цемент 2; в – Цемент 2 + ТМШ

Это приводит к увеличению степени гидратации в возрасте 1 и 28 сут твердения, что полностью подтверждается полученными данными: в возрасте 1 сут и 28 сут степень гидратации составляет  $\alpha_1=31\%$  и  $\alpha_{28}=84\%$  соответственно, что соотносится с приростом прочности на 40 % в 1 сут и на 12 % в 28 сут твердения. При этом увеличение содержания добавки до 0,2 % от массы вяжущего приводит к сильному замедлению процессов гидратации цемента за счет перекрытия поверхности  $\text{C}_3\text{S}$  для гидратации, что негативно

сказывается на структуре (рис. 6) и прочности цементного камня.

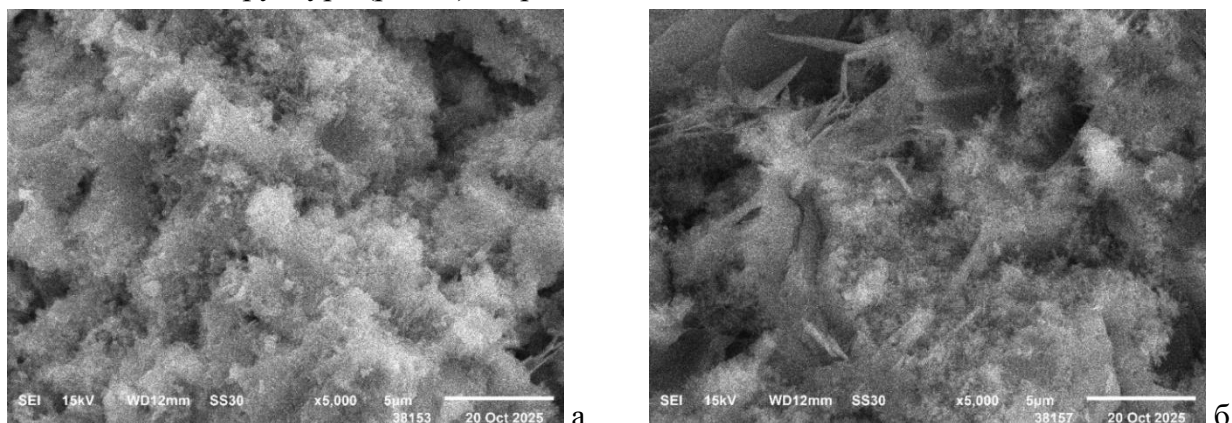


Рисунок 6 - Структура цементного камня в присутствии 0,03 % ДЭИПА (а) и цемента с 0,2 % ДЭИПА (б) в возрасте 28 сут.

Молекула ТИПА за счет своей разветвленной структуры, которая приводит к стерическим затруднениям формирования хелатного комплекса с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , в большей степени селективно действует на образование комплексов типа  $[\text{Al}(\text{ТИПА})]^{3+}$  и  $[\text{Fe}(\text{ТИПА})]^{3+}$ , способствующих увеличению степени гидратации цемента за счет растворения продуктов реакции  $\text{C}_4\text{AF}$ , что приводит к более полной гидратации  $\text{C}_2\text{S}$ . Полученные методом РФА данные позволяют судить о снижении интенсивности пиков портландита при степени гидратации  $\alpha_{28}=90\%$ , что указывает на формирование мелкокристаллического, хорошо сформированного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а также на уплотнение структуры и увеличение прочности на 23 % в системах со шлаком, где ТИПА выступая в роли хелатообразователя и органической щелочи, дополнительно активизирует пуццолановую реакцию.

Молекула МДЭА за счет относительно компактного строения молекулы, а также наличию двух гидроксиэтильных и одной метильной групп образует менее стабильные комплексы с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ . Основной хелатирующий эффект направлен на образование комплексов  $[\text{Al}(\text{МДЭА})]^{3+}$  и  $[\text{Fe}(\text{МДЭА})]^{3+}$ , соответственно, механизм действия схож с действием ДЭИПА и ТИПА. Степень гидратации в возрасте 28 сут  $\alpha_{28}=85\%$ , что соответствует приросту прочности на 14 % относительно контрольного состава.

Определено, что меласса способна формировать нерастворимые комплексы с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  на поверхности  $\text{C}_3\text{A}$ , вызывая замедление гидратации. На термограммах твердения это фиксируется в виде более длительного индукционного периода с последующим интенсивным температурным пиком, который можно отнести к образованию этtringита. По данным, полученным с помощью РФА, при дозировке 0,2 % добавки, портландит образуется в меньшем количестве, чем при более низких дозировках мелассы. Это также подтверждает замедление реакции гидратации. При дозировках 0,02–0,05 % замедление гидратации на ранних этапах способствует получению однородной микроструктуры и росту прочности в возрасте 28 сут на 5–9 %.

Влияние тиоцианата натрия на гидратацию цемента связано с его способностью, за счет наличия хаотропного аниона  $\text{SCN}^-$ , разрушать гидратные оболочки  $\text{C}_3\text{S}$  с образованием комплекса  $[\text{Ca-SCN}]^+$ . Это приводит к ускорению разрыва связей  $\text{Ca-O}$  и

поступлению ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в раствор. На термограммах твердения это отражается в виде резкого сокращения индукционного периода и интенсивного тепловыделения. По данным РФА расчетная степень гидратации в возрасте 1 сут составляет  $\alpha_1=31\%$ , что соотносится с увеличением прочности на 35 %. Однако за счет формирования несовершенной микроструктуры С-S-H геля, а также температурных напряжений в возрасте 28 сут твердения наблюдается уменьшение степени гидратации  $\alpha_{28}$  до 75 % и снижение прочности на 5 % относительно контрольного состава.

Изучение влияния добавок на длительную гидратацию (90 сут) подтвердило, что характер изменения прочности согласуется с предложенными механизмами о влиянии добавок на процессы гидратации: наибольшие значения по прочности достигаются при использовании ТИПА, тогда как ТЭА и NaSCN демонстрируют замедление набора прочности. Корреляция между количеством  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе и прочностными показателями позволяет использовать данные по концентрации гидроксида кальция как индикатор степени гидратации.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования комплексного влияния добавок на свойства цементов различного минералогического и вещественного составов, и разработки составов комплексных добавок, обеспечивающих увеличение прочности цементов в возрасте 1 и 28 сут твердения. Для решения поставленных задач использовали метод планирования эксперимента Тагути. В качестве критерия оптимизации использовано отношение сигнал/шум (S/N) по принципу «больше-лучше». Данный метод позволяет выделить статистическую значимость факторов (добавок) и их оптимальных уровней (дозировок). Значимость факторов оценивали с помощью дисперсионного анализа ( $p < 0,05$ ) при допустимой погрешности результатов 10 % и коэффициентах вариации модели  $R^2 > 85\%$ .

Для определения комплексного влияния добавок на свойства цементов в зависимости от их минералогического состава в качестве объектов исследования использовали цементы, полученные путем совместного помола клинкеров Оскольский филиал АО «ЦЕМРОС» («ЛЦО-0»), Невьянский филиал АО «ЦЕМРОС» («ЛЦН-0»), «Цементный завод в Ферзиково» (ЛЦФ-0») и гипса. А также цементы на основе клинкера «Ферзиково», как наиболее чувствительного к применяемым модификаторам, в которых часть клинкера была замещена на минеральные добавки: «ЛЦФ-П/И» - замена на 20 % известняка, «ЛЦФ-П/Ш» - замена на 20 % ТМШ и «ЛЦФ-П/ШИ» - замена на 20 % ТМШ и 15 % известняка.

Полученные данные по поиску значений отношения S/N для различных цементов свидетельствуют о том, что влияние добавок определяется не только их молекулярным строением, но и минералогическим составом клинкера (табл. 1). Так, в возрасте 1 сут для всех трёх цементов на увеличение ранней прочности положительно сказывается введение тиоцианата натрия, что объясняется его способностью разрушать связи Ca-O на поверхности силикатных минералов, тем самым ускоряя гидратацию  $\text{C}_3\text{S}$ . Применение ТЭА также приводит к повышению ранней прочности, особенно в высокоалюминатных системах, однако к 28 сут твердения наблюдалось снижение прочности, что можно связать с его адсорбцией на поверхности силикатов кальция.

Таблица 1 – Дозировки добавок в зависимости от вида цемента и для достижения наибольших значений параметра S/N в возрасте 1 и 28 сут твердения

| Цемент     | Дозировка добавки, % |           |          |           |          |           |          |           |          |           |          |           |
|------------|----------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
|            | ТЭА                  |           | ДЭИПА    |           | ТИПА     |           | NaSCN    |           | МДЭА     |           | Меласса  |           |
|            | 1<br>сут             | 28<br>сут | 1<br>сут | 28<br>сут | 1<br>сут | 28<br>сут | 1<br>сут | 28<br>сут | 1<br>сут | 28<br>сут | 1<br>сут | 28<br>сут |
| «ЛЦО-0»    | 0,04                 | 0         | 0        | 0         | 0,04     | 0,08      | 0,08     | 0         | 0        | 0         | 0        | 0,08      |
| «ЛЦН-0»    | 0,04                 | 0         | 0        | 0,04      | 0        | 0,08      | 0,04     | 0,04      | 0,04     | 0,04      | 0        | 0,04      |
| «ЛЦФ-0»    | 0,04                 | 0         | 0,08     | 0,04      | 0,08     | 0,04      | 0,08     | 0,04      | 0,04     | 0,08      | 0,08     | 0,04      |
| «ЛЦФ-П/И»  | 0,04                 | 0         | 0,04     | 0,04      | 0,04     | 0,08      | 0,08     | 0,04      | 0,08     | 0,08      | 0,04     | 0,08      |
| «ЛЦФ-П/Ш»  | 0,04                 | 0         | 0,04     | 0         | 0        | 0,04      | 0,04     | 0,04      | 0,04     | 0,04      | 0        | 0,08      |
| «ЛЦФ-П/ШИ» | 0                    | 0         | 0,08     | 0         | 0,04     | 0,04      | 0,04     | 0,08      | 0        | 0,08      | 0        | 0,08      |

Установлено, что совместное применение ТИПА, тиоционата натрия и мелассы характеризуется синергетическим эффектом: ТИПА, влияя на скорость реакции между алюмоферритной фазой и водой затворения, увеличивает степень гидратации  $C_2S$ . Влияние NaSCN направлено на ускорение гидратации силикатных фаз, в то время как меласса селективно замедляет гидратацию  $C_3A$ , предотвращая преждевременное схватывание цементного теста, что приводит к более полной гидратации  $C_3S$  и, как следствие, происходит формирование более плотной и прочной микроструктуры цементного камня.

На основании полученных данных S/N с помощью применения метода Тагучи были определены оптимальные дозировки добавок, позволяющие увеличить прочность цементов в возрасте 1 и 28 сут твердения (табл. 2).

Таблица 2 – Оптимальные дозировки добавок для достижения наибольших значений прочности цементов в возрасте 1 и 28 сут твердения

| №* | Содержание добавок, % |       |      |      |       |         | Прочность, МПа |           |          |           | $\delta_{28}$ , % |
|----|-----------------------|-------|------|------|-------|---------|----------------|-----------|----------|-----------|-------------------|
|    | ТЭА                   | ДЭИПА | ТИПА | МДЭА | NaSCN | Меласса | $R_{1п}$       | $R_{28п}$ | $R_{1р}$ | $R_{28р}$ |                   |
| 1  | 0                     | 0     | 0,04 | 0    | 0,04  | 0,04    | 18,3           | 60,5      | 17,9     | 62,4      | 3,1               |
| 2  | 0                     | 0     | 0,04 | 0,04 | 0,04  | 0,08    | 16,1           | 64,4      | 17,2     | 62,3      | 3,3               |
| 3  | 0                     | 0,08  | 0,04 | 0,04 | 0,08  | 0,04    | 20,2           | 63,8      | 19,2     | 61,5      | 3,6               |
| 4  | 0                     | 0,04  | 0,08 | 0,08 | 0,04  | 0,08    | 18,8           | 50,0      | 19,2     | 48,1      | 3,8               |
| 5  | 0                     | 0     | 0,04 | 0    | 0,04  | 0,04    | 14,4           | 58,4      | 17,2     | 56,7      | 2,9               |
| 6  | 0                     | 0     | 0,04 | 0,08 | 0,04  | 0,04    | 9,7            | 51,1      | 10,3     | 50,3      | 1,6               |

\*1 - «ЛЦО-0», 2 - «ЛЦН-0», 3 - «ЛЦФ-0», 4 - «ЛЦФ-П/И», 5 - «ЛЦФ-П/Ш», 6 - «ЛЦФ-П/ШИ»

Полученные данные о реальных значениях прочности ( $R_p$ ), по сравнению с прогнозируемыми значениями, полученными при применении комплексного модификатора ( $R_n$ ), а также значения относительных погрешностей подтверждают адекватность полученных моделей.

Определение состава комплексной добавки в зависимости от вещественного состава цемента (тип I – бездобавочный, тип II – цементы с добавками) сводилось к решению задачи минимизации суммы квадратов отклонений от индивидуальных оптимальных дозировок, полученных методом Тагучи, который описывается уравнением 1 (табл. 3).

$$x_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{ij}, \quad (1)$$

где  $d_{ij}$  – оптимальная дозировка  $j$ -ого компонента для  $i$ -го цемента,  $N$  – число цементов в группе.

Для определения содержания добавок в зависимости от минералогического состава цемента в работе использовали уравнение плоскости 2, которое показывает изменение дозировки добавки от содержания силикатов кальция в клинкере.

Таблица 3 – Расчетный состав комплексных добавок для достижения наибольших значений прочности цементов в зависимости от их вещественного состава

| Тип цемента | Оптимальная дозировка добавок, % |       |       |       |       |         |
|-------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|
|             | ТЭА                              | ДЭИПА | ТИПА  | NaSCN | МДЭА  | Меласса |
| I           | 0                                | 0,027 | 0,04  | 0,053 | 0,027 | 0,053   |
| II          | 0                                | 0,013 | 0,053 | 0,04  | 0,053 | 0,053   |

С помощью метода решения систем трех уравнений получены коэффициенты, необходимые для расчета оптимальных дозировок добавок в зависимости от минералогического состава цемента (табл. 4).

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot C_3S_n + \beta_2 \cdot C_2S_n \quad (2)$$

где  $y$  – прогнозируемая оптимальная дозировка добавки;  $C_3S_n$  и  $C_2S_n$  – нормированные содержания алита и белита в клинкере;  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  – коэффициенты, определяющие наклон и положение плоскости.

Таблица 4 – Рассчитанные оптимальные дозировки добавок в зависимости от минералогического профиля цемента

| Профиль | Оптимальная дозировка добавок, % |       |      |       |      |         |
|---------|----------------------------------|-------|------|-------|------|---------|
|         | ТЭА                              | ДЭИПА | ТИПА | NaSCN | МДЭА | Меласса |
| III     | 0                                | 0,07  | 0,04 | 0,07  | 0,03 | 0,03    |
| IV      | 0                                | 0,01  | 0,04 | 0,04  | 0,05 | 0,09    |

Составы добавок, разработанные в зависимости от минералогического состава цемента, характеризуются большими различиями дозировок по сравнению с составами, разработанными в зависимости от типа цемента. Именно поэтому, для дальнейшей работы использовали составы добавок на основе минералогического профиля III и IV, которые были обозначены ДП-I и ДП-II соответственно.

**Пятая глава** посвящена определению влияния полученных комплексных модификаторов ДП-I и ДП-II на свойства бетонных смесей на основе различных систем вяжущих. Изучение влияния дозировок модификаторов в количестве 0,02-0,2 % от массы вяжущих на реологические характеристики бетонных смесей на основе Цемент 2, Цемент 1 + ТМШ «НЛМК» и Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» показало, что введение ДП-I и ДП-II в дозировках 0,03-0,05 % не оказывают негативного влияния на свойства, напротив, наблюдается увеличение стартовой подвижности смеси на 1-2 см, а также сохраняемости до 120 мин, особенно в составах, содержащих шлак. Это связано с тем, что меласса сильнее замедляет гидратацию портландцемента, поскольку активно адсорбируются на поверхности высокореакционных минералов ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ) и связывает  $Ca^{2+}$  на самых ранних этапах. В системах со шлаком, где реакционная способность исходных частиц ниже, а механизм гидратации включает стадию активации, этот механизм работает менее эффективно, и карбогидраты вступают во взаимодействие преимущественно с более поздними продуктами гидратации алюминатов, не блокируя столь критично начальные процессы. К тому же, в состав модификатора входят алканол амины, которые, являясь

органической щелочью, способствуют активации пуццолановой реакции шлака, что также влияет на достижение более высокой прочности в ранние этапы твердения.

Наиболее эффективный диапазон дозировок модификаторов, обеспечивающий максимальный прирост прочности на сжатие, лежит в интервале 0,03–0,05 % от массы вяжущих. Для Цемента 2 введение модификаторов приводит к повышению прочности в 28 сут на 3–8 %, а при замещении 10 % цемента на ТМШ «НЛМК» прирост прочности достигает 20 % (рис. 7, б, г).

Установлено, что бóльшая эффективность в системах с минеральными добавками обусловлена синергетическим эффектом от применения модификаторов совместно с минеральными добавками, способными к проведению пуццолановой реакции: входящие в состав модификаторов изопропаноламины способствуют разрушению пассивирующего слоя на поверхности шлака и повышению щёлочности жидкой фазы, что активирует пуццолановую реакцию и ускоряет формирование дополнительных гидросиликатов кальция. Модификатор ДП-I, содержащий повышенное количество изопропаноламинов, демонстрирует более выраженное активирующее действие по сравнению с ДП-II.

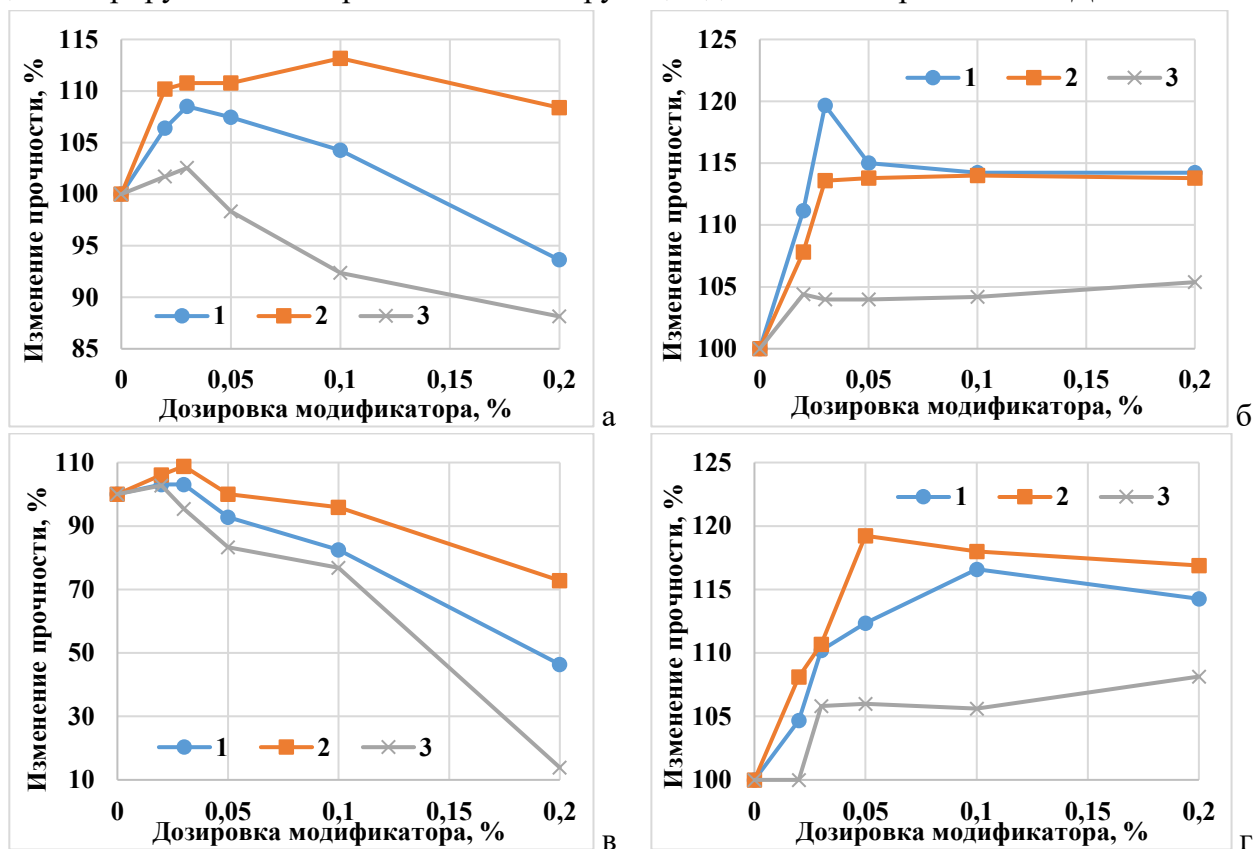


Рисунок 7 - Изменение прочности бетонов в зависимости от содержания модификатора ДП-I (а, б) и ДП- II (в, г) при твердении 1 сут (а, б) и 28 сут (в, г): 1 – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК», 2 – Цемент 1 + ТМШ «НЛМК», 3 – Цемент 2

При сравнении действия модификаторов в бетонах с различными минеральными добавками (шлаки «НЛМК», «Мечел», зола-уноса «Рефтинская») было определено, что независимо от их химического состава и модульных характеристик, совместное применение их с модификаторами приводит к увеличению прочности на 10–17 % относительно бездобавочных составов, особенно с применением ТМШ «НЛМК» и

модификатора ДП-I.

На основании полученных данных были разработаны составы бетона со сниженным на 10–25 % клинкер-фактором системы. Показано, что замещение 70 кг Цемент 3 на аналогичное количество ТМШ «НЛМК» и применение 0,05 % ДП-I позволяет получить бетон, характеризующийся равнозначной прочностью в ранние сроки твердения. При этом прочность в возрасте 28 сут больше контрольного состава на 11 % и продолжает увеличиваться к 56 сут твердения (рис. 8). Составы бетонов с модификатором и шлаком характеризуются бóльшей морозостойкостью (марка по морозостойкости повышается с F<sub>1</sub>200 до F<sub>1</sub>300) и водонепроницаемостью (марка по водонепроницаемости увеличивается с W<sub>14</sub> до W<sub>18</sub>), что свидетельствует об образовании более плотной и прочной структуры.

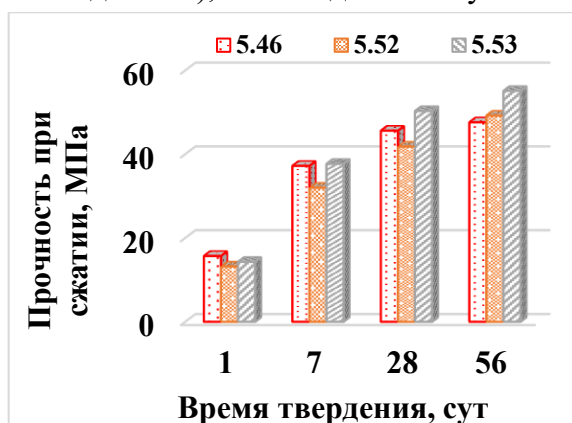


Рисунок 8 – Прочность образцов бетона различного состава.

Составы: 5.46 – 330 кг Цемент 3  
5.52 – 260 кг Цемент 3 + 70 кг «ТМШ «НЛМК»;  
5.53 – 260 кг Цемент 3 + 70 кг ТМШ «НЛМК» + 0,05 % ДП-I

Использование модификатора ДП-I совместно с минеральными добавками позволяет снизить себестоимость 1м<sup>3</sup> бетонной смеси до 314,5 руб., что при производительности бетонного завода в 100 тыс. м<sup>3</sup> в год обеспечивает экономию в размере до 33,4 млн. руб.

Помимо этого, применение модификатора, за счет уменьшения клинкер-фактора системы вяжущих, позволяет снизить количество выбрасываемого в атмосферу углекислого газа. Для расчета использовали обобщенное уравнение расчета (уравнение 3):

$$\Delta CO_2 = V_6 \cdot ((C_0 \cdot K_0) - (C_1 \cdot K_1 + \sum (M_{ш} \cdot K_{ш}))), \text{ где}$$

(3)

$\Delta CO_2$  — сокращение выбросов (кг),  $V_6$  - объем бетона в конструкции (м<sup>3</sup>),  $C_0$  - расход цемента в контрольном составе (кг/м<sup>3</sup>),  $K_0$  - коэффициент эмиссии  $CO_2$  для исходного цемента (кг  $CO_2$  / кг цемента),  $C_1$  - расход цемента в новом составе (кг/м<sup>3</sup>),  $K_1$  - коэффициент эмиссии для нового цемента (если его тип изменился, например, с ЦЕМ I на ЦЕМ II),  $M_{ш}$  - масса введенного шлака/добавки (кг/м<sup>3</sup>),  $K_{ш}$  - коэффициент эмиссии для замещающего материала (для молотого шлака обычно близок к 0,05–0,15).

На основании уравнения 3 были рассчитаны выбросы  $CO_2$  для составов 5.46 и 5.53, которые составили 247,5 кг и 200,6 кг  $CO_2$  соответственно.

Полученные данные показывают, что применение модификатора ДП-I совместно с ТМШ «НЛМК» позволяет снизить выбросы углекислого газа на 19 %, что положительно сказывается и на экологической составляющей. Так, в рамках среднестатистического завода с производительностью 100 тыс. м<sup>3</sup> бетонной смеси в год, применение добавки может позволить снизить количество выбрасываемого  $CO_2$  на 6,3 млн т.

На основании выполненных исследований на ООО БЗ «Вега» и ООО «АКБ-Град»

были проведены опытно-промышленные испытания, которые подтвердили высокое качество полученных бетонов при использовании модификатора, а также соответствие их свойств установленным нормативным документам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Итоги выполненного исследования.** Подтвержден и обоснован комплексный механизм действия изученных добавок модификаторов в зависимости от их молекулярного строения на процессы гидратации. Установлено, что при применении комплекса модификаторов возможно изменять свойства цементов и бетонов в зависимости от предъявляемых требований. Предложен метод разработки состава комплексных добавок, исходя из минералогического и вещественного состава цементов, позволяющий при комплексном применении модификаторов совместно с минеральными добавками, получать бетоны со сниженным клинкер-фактором системы с повышенными эксплуатационными характеристиками.

### Выводы

1. Изучение влияния четырех алканоламинов, отличающихся молекулярным строением, а также тиоционата натрия и мелассы на процессы гидратации цементов различного минералогического и вещественного составов позволило разработать два состава комплексных модификатора, с помощью которых становится возможным управлять свойствами цементов и бетонов в зависимости от предъявляемых требований.

2. Показано, что механизм действия изученных добавок основан на избирательном физико-химическом их взаимодействии с клинкерными минералами, а также с продуктами гидратации, через образование хелатных комплексов с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а также изменением ионного состава жидкой фазы. Основным фактором, определяющим эффективность алканоламинов, является их комплексообразующая способность, благодаря которой наблюдается их избирательное взаимодействие с фазами клинкера. В зависимости от молекулярного строения алканоламины селективно влияют на гидратацию  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  или  $\text{C}_2\text{S}$ . Тиоционат натрия ускоряет реакцию гидратации силикатов кальция, а меласса, напротив, ингибирует гидратацию  $\text{C}_3\text{A}$ . Независимо от вида добавки, эффективная дозировка их применения находится в довольно узком интервале 0,03–0,05 % от массы от массы вяжущих. При превышении содержания добавок происходит блокирование активных центров гидратации, что приводит к замедлению процессов гидратации и твердения цементного камня. Применение добавок модификаторов не только влияет на ускорение или замедление процессов гидратации, но и позволяет сформировать более плотную и однородную микроструктуру цементного камня, что приводит к увеличению эксплуатационных характеристик готовых изделий на основе цементов в присутствии модифицирующих добавок.

3. Показано, что метод планирования эксперимента Тагути может быть использован в качестве математического инструмента для определения комплексного влияния химических добавок на формирование прочности цементов различного минералогического и вещественного составов. С помощью метода Тагути установлено, что наибольшим синергетическим эффектом обладает комбинация добавок

триизопропаноламина, тиоционата натрия и мелассы. Так, ТИПА влияя на скорость реакции между алюмоферритной фазой и водой затворения, увеличивает степень гидратации  $C_2S$ . Влияние  $NaSCN$  направлено на ускорение гидратации силикатных фаз, в то время как меласса селективно замедляет гидратацию  $C_3A$ , предотвращая преждевременное схватывание цементного теста, что приводит к более полной гидратации  $C_3S$ . Достоверность полученных результатов подтверждена статистическим анализом отношения  $S/N$  (сигнал/шум) и дисперсионным анализом (ANOVA) при значениях коэффициента вариации  $R^2$  в диапазоне 87-93 %. Определено, что в зависимости от минералогического состава цемента происходит изменение оптимальных дозировок комплексной добавки: для цементов с высоким содержанием  $C_3S$  необходимо повышенное содержание ДЭИПА и  $NaSCN$ , в то время как для цементов с повышенным содержанием  $C_2S$  необходимо увеличивать дозировку МДЭА и мелассы.

4. Установлено, что с помощью линейной регрессионной модели, а также уравнения плоскости, которые связывают дозировки добавок с нормированным содержанием  $C_3S$  и  $C_2S$ , можно получить составы комплексных модификаторов для двух цементных профилей (профиль (III) – цементы с повышенным содержанием алита и профиль (IV) – цементы с повышенным содержанием белита), позволяющие увеличить прочность в ранние сроки твердения до 40 %, а в возрасте 28 сут до 30 % по сравнению с контрольным составом. Отклонение экспериментальных значений прочности от прогнозируемых не превышает 10 %, что свидетельствует об адекватности разработанных моделей.

5. Подтверждено, что комплексные модификаторы ДП-I и ДП-II, разработанные с помощью метода математического планирования эксперимента Тагучи, не оказывают негативного влияния на реологические характеристики бетонных смесей. Напротив, при их применении происходит увеличение начальной подвижности и сохраняемости бетонных смесей, при этом наибольший эффект достигается при замене части цемента на шлаки или золу-уноса. Определено, что оптимальный интервал эффективных дозировок, благодаря которому достигается баланс между эффективностью и экономической целесообразностью, составляет 0,03–0,05 % от массы вяжущих материалов.

6. Установлено, что введение модификаторов приводит к повышению прочности бетона в возрасте 28 сут на 15–20 % – с 46,8 МПа до 55,8 МПа. Показано, что наибольший эффект достигается при совместном применении модификаторов и минеральных добавок, способных к пуццолановой реакции. Определено, что данный синергетический эффект обусловлен способностью изопропаноламинов разрушать пассивирующий слой на поверхности частиц шлака, а также повышать щелочность жидкой фазы. Это напрямую влияет на активацию пуццолановой реакции и, как следствие, приводит к формированию более плотной и прочной структуры цементного камня. Отмечено, что комплексный модификатор ДП-I, содержащий в своем составе большее количество изопропаноламинов, проявляет лучшую модифицирующую способность в составах бетона в присутствии минеральных добавок, обеспечивая увеличение прочности независимо от минералогического состава цементного клинкера.

7. Разработаны составы бетона со сниженным на 10–25 % содержанием цемента при

совместном применении комплексного модификатора ДП-I и тонкомолотого металлургического шлака. Данные составы характеризуются большей прочностью в возрасте 28 сут, находящейся в диапазоне 41,8–50,8 МПа, в то время как, контрольные составы характеризуются прочностью 40,8–45,6 МПа, а также марками бетона по морозостойкости F<sub>1300</sub> и водопоглощению W<sub>18</sub>. Установлено, что применение модификатора позволяет увеличить прочность бетона в возрасте 28 сут и при длительном твердении (56 сут), что подтверждает активацию пуццолановой реакции минеральных добавок. Определено, что применение модификатора ДП-I позволяет снизить себестоимость 1м<sup>3</sup> бетонной смеси на 103,5–314,5 руб., что при производительности бетонного завода в 100 тыс. м<sup>3</sup> в год обеспечивает экономию в размере до 33,4 млн. руб. Показано, что снижение клинкер-фактора системы за счет замещения цемента минеральными добавками и совместным применением ДП-I позволяет сократить выбросы CO<sub>2</sub> в атмосферу, что подчеркивает не только экономическую, но и экологическую эффективность предложенных технических решений.

**Перспективы дальнейшего исследования** связаны с исследованием влияния комплексных добавок на цементные системы с другими типами минеральных добавок, что позволит дополнить разработанные методики и закономерности по подбору состава комплексных модификаторов в зависимости от типа применяемых цементов.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

*Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и в рецензируемых научных изданиях, включённых в международные базы цитирования Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts*

1. **Urbanov A.V.**, Potapova E.N., Guseva T.V. Concrete mix design optimization using modifiers // Magazine of Civil Engineering. – 2026. – Т. 19. – № 7. – 14706. DOI: 10.34910/MCE.147.6. (*Web of Science, Scopus, Белый список*)

2. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. Повышение эффективности характеристик бетонов при использовании добавок модификаторов// Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32. – № 5. – С. 475-484. DOI: 10.62980/2076-0655-2026-475-484. (*ВАК, Белый список, Chemical Abstracts*)

3. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. Снижение углеродного следа в бетоне при использовании добавок модификаторов // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси». – 2025. - № 3-4 (80). – С. 78-87. (*ВАК, Белый список*)

4. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н., Бурвикова Ю.Н. Повышение эксплуатационных характеристик цементов при использовании добавок модификаторов // Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32, № 1. – С. 74-90. DOI: 10.62980/2076-0655-2025-74-90. (*ВАК, Белый список, Chemical Abstracts*)

### *Публикации в других научных журналах и изданиях*

5. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. Повышение эффективности характеристик бетонов при использовании добавок модификаторов/ В сборнике: Строительное

материаловедение: настоящее и будущее. Сборник материалов IV Всероссийской научной конференции. Москва, 2026. – С. 232-237. (РИНЦ)

6. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. Снижение клинкер фактора в цементах при использовании добавок модификаторов// Успехи в химии и химической технологии. – 2025. – Т. 39. – № 6. – С. 114-117. (РИНЦ)

7. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н., Бурвикова Ю.Н. Оптимизация состава бетонной смеси при использовании добавок модификаторов// Бутлеровские сообщения. – 2025. – Т. 82. – № 6. – С. 104-113. DOI: 10. 10.37952/ROI-jbc-01/25-82-6-104. (РИНЦ)

8. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. Добавки модификаторы для повышения эксплуатационных характеристик изделий из бетона/ XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 15–17 апреля 2025 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2025. – С. 415. (РИНЦ)

9. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. Применение метода Тагучи при исследовании модификаторов свойств цемента// Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. № – 2. – С. 71-74. (РИНЦ)

10. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. Уменьшение выбросов CO<sub>2</sub> при использовании добавок модификаторов цемента/ Сборник трудов III Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов». 21-22 мая 2024 года, Ташкент, Узбекистан. – 2024. – С. 60-61. (РИНЦ)

11. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. Добавки-модификаторов для повышения эксплуатационных свойств цемента/ Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXV Междунар. Науч.-прак. Конфер. студентов и молодых ученых. В 2 томах. Том 1 / ТПУ. – Томск : Изд-во ТПУ, 2024. – С. 106-107. (РИНЦ)

12. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. О влиянии специальных добавок на свойства цемента/ Тезисы докладов Всероссийской школы-конференции молодых ученых «ДНИ НАУКИ В ИГХТУ», 24-28 апреля 2023 года. – Иваново : Ивановский государственный химико–технологический университет. – 2023. – С. 33. (РИНЦ)

13. Бечин С.Н., **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. Влияние модифицирующих добавок на свойства цемента// Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 5 (267). – С. 124-126. (РИНЦ)

14. **Урбанов А.В.**, Потапова Е.Н. Применение модификаторов свойств цемента в качестве интенсификаторов помола// Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – № 5 (267). – С. 179-182. (РИНЦ)

15. **Урбанов А.В.**, Солодова А.А., Потапова Е.Н. Влияние модификаторов качества на свойства цементов/ В сб. Химия и химическая технология в XXI веке. – Т. 1. - Томск: Изд-во ТПУ, 2023. – С.177-178. (РИНЦ)

**УРБАНОВ АНДРЕЙ ВИТАЛЬЕВИЧ**

**УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ  
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДОБАВОК МОДИФИКАТОРОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Подписано в печать:

Формат 60x84 1/16

Объем 1,0 п. л.

Тираж 100 экз.

Издательство МИСИ-МГСУ

Тел. (499) 183-67-92, (499) 183-91-44, (499) 183-91-90  
129337, Ярославское шоссе, д. 26, корпус 8