

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Еленова Аурика Алмазовна

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

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
д.т.н., профессор Кривобородов Ю.Р.

Москва – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
ВВЕДЕНИЕ	4
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	11
1.1. Механизм гидратации и структура цементного камня.....	11
1.2. Твердение цемента и влияние различных факторов на прочность цементного камня	15
1.2.1. Фазовый состав продуктов гидратации цемента	15
1.2.2. Факторы, влияющие на прочность цементного камня.....	18
1.3. Активации твердения цементного камня	32
1.4. Твердение цемента в присутствии кристаллических затравок и пластификаторов	39
1.5. Выводы и цель работы	48
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	51
2.1. Характеристика исходных материалов	51
2.2. Методы исследования	55
2.3. Установка для гидродинамической активации материалов	57
2.4. Выводы	61
3. ВЛИЯНИЕ МИКРОДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ НА ТВЕРДЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ	62
3.1. Активация в РПА материалов для получения микродисперсной добавки к цементу	62
3.2. Влияние добавок этtringита на физико-механические свойства цемента	68
3.3. Влияние микродисперсных добавок на гидратацию и твердение цементного камня	74
3.4. Выводы	89

4. ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННОГО СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА НА ПРОЦЕССЫ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ	90
4.1. Исследование состава продуктов гидратации САК после гидродинамической обработки в РПА	91
4.2. Исследование состава добавки BASF	94
4.3. Влияние добавок кристаллогидратов САК и BASF на физико-механические свойства цемента	96
4.4. Исследование процесса гидратации цемента с микродобавками САК	103
4.5. Свойства цемента в присутствии добавок САК и пластификаторов	118
4.6. Сравнительное влияние микрокремнезема и САК на гидратацию и твердение портландцемента	125
4.7. Технические свойства цемента с добавкой САК и Melflux	128
4.8. Выводы	132
5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	133
5.1 Влияние микродисперсной добавки на прочность цемента.....	133
5.2. Получение напрягающего цемента с добавкой кристаллогидратов сульфоалюминатного клинкера, активированного в РПА	137
5.3. Влияние добавки кристаллогидратов на свойства бетонов	140
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	144
ПРИЛОЖЕНИЯ	158

ВВЕДЕНИЕ

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. Бутта, В.В. Тимашева, Т.В. Кузнецовой, Э.Б. Юдовича, А.М. Дмитриева, П.А. Ребиндера, Т.И. Розенберг, С.В. Самченко, Л.И. Сычевой, С.П. Сивкова, 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 гидросульфоалюминатов кальция. Образование гидросульфоалюминатов 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 (эттрингит 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 гидросульфалюминат 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), растворение реагентов значительно ускоряется, что приводит к ускорению пересыщения водного раствора ионами Ca^{2+} , SO_4^{2-} , 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, полученными 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 программе «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 и структура работы. Диссертационная работа включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 164 страницах машинописного текста, включает 30 таблиц, 77 рисунка, список литературы из 142 источника, 4 приложения.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Современные представления о процессах формирования строительно-технических свойств цементного камня и бетона основаны на классических теориях Ле-Шателье, В.Михаэлиса, А.А.Байкова. Они включают в себя несколько взаимосвязанных аспектов: механизм и кинетику гидратации, возникновение структуры; связь между структурой и эксплуатационными свойствами; воздействие на них различными средствами, в том числе, введением добавок с целью формирования требуемых значений этих параметров.

1.1 Механизм гидратации и структура цементного камня

Развитие учения о механизме гидратации протекало сложно: в спорах между сторонниками "топохимического" и "сквозьрастворного" механизмов гидратации и твердения постепенно выяснилась суть каждого из этапов взаимодействия вяжущего с водой.

Большой вклад в выявление сущности вопроса гидратации внесли своими работами Ю.М.Бутт, С.Брунауэр, В.И.Бабушкин, И.Л.Выродов, Г.Л.Калоусек, У.Людвиг, О.П.Мчедлов-Петросян, А.Ф.Полак, В.Б.Ратинов, П.А.Ребиндер, Е.Е.Сегалова, М.М.Сычев, Х.Ф.У.Тейлор, Л.Г.Шпынова, А.Е.Шейкин, В.В.Тимашев и др.

Совершенствование методов исследования, накопление богатого экспериментального и теоретического материала позволили выработать обобщенный подход к объяснению механизма гидратации C_3S и β - C_2S с перенесением его на портландцемент. Принято [1-10], весь процесс гидратации алита, основного клинкерного минерала, делить на 5 стадий.

При затворении алита водой происходит адсорбция молекул воды с образованием комплексов и частичная гидратация поверхностных атомов зерна вяжущего, весь этот процесс длится не более 20 минут и сопровождается выделением тепла [11]. По М.М.Сычеву [12] в результате "диссоциативной" адсорбции воды происходит протонизация участков поверхности вяжущего с

последующим образованием активных гидросиликатных групп $H_nSiO_4^{n+4}$ и выделением в жидкую фазу ионов Ca^{2+} и OH^- . В то же время на поверхности гидратирующихся зерен образуется пленка из насыщенного кальцием чешуйчатого гидросиликата, способного к перекристаллизации, без изменения внешней формы [13,14]. Эта пленка полупроницаема и способна пропускать к поверхности клинкерного минерала воду, а от него - ионы Ca^{2+} и OH^- , что приводит к накоплению гидроксигированного слоя кремнезема типа $H_3SiO_4^{1-}$ и $H_4Si_2O_7^{2-}$, в основном с водородными связями, а в жидкой фазе увеличивается содержание ионов Ca^{2+} и OH^- . Этот процесс экспериментально выявлен Ю.С.Малининым [13], а предположение о нем высказывалось еще А.А.Байковым [15]. В работе [16] при изучении реакций взаимодействия вяжущих веществ с водой установлено, что на границе раздела твердой и жидкой фаз возникает двойной электрический слой, состоящий из гидроксигированных ионов кремнезема и оболочки из гидросиликатов кальция.

С этого момента начинается вторая стадия гидратации - индукционный период, который продолжается от 2-х до 6-ти часов. Под слоем гидратной оболочки накапливается гидроксигированный кремнезем, а в жидкой фазе - ионы Ca^{2+} и OH^- , поступающие в нее благодаря противодиффузии через слой гидратов. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не начнется пересыщение жидкой фазы относительно ионов Ca^{2+} [17]. На этом индукционный период заканчивается. В жидкой фазе возникают условия для образования и роста зародышей гидроксида кальция и C-S-H фазы, т.к. растворимость кремнезема носит подчиненный характер и при $pH \geq 12,4$ в жидкой фазе формируются устойчивые зародыши гидросиликатов кальция [4].

Появление в жидкой фазе центров кристаллизации гидросиликата кальция и достижение предельного значения pH приводит к перекристаллизации устойчивой ранее пленки гидросиликата, сорбции ионов Ca^{2+} активным гидроксигированным слоем кремнезема и формированию гидросиликатов кальция в виде аморфных масс.

Четвертая и пятая стадии процесса формируют в результате кристаллизации геля гидросиликата кальция сначала внешний, а потом и внутренний гидрат [10]. Изменение в этот период рН или концентрации ионов в жидкой фазе влияет на состав формирующихся гидратов, их основность и количество закристаллизовавшегося вторичного свободного гидроксида кальция в цементном камне [18,19]. В этот период образуется совокупность устойчивых связей в твердом теле, обеспечивающих его целостность, технические свойства, а также формирование структуры.

Наиболее полное определение понятия структуры твердого пористого тела, каковым является цементный камень, дает П.А.Ребиндер: "...под структурой твердого тела следует понимать не только строение кристаллической решетки, но и, с одной стороны, характер дефектности материала, а с другой, особенности дисперсной структуры обычного (поликристаллического) твердого тела, т.е. размер зерен (отдельных кристаллов), условия их срастания и взаиморасположения, а также пористость тела" [20]. Исходя из этого определения структуру цементного камня можно оценивать по трем основным взаимосвязанным признакам:

- а) химико-минералогическому составу;
- б) характеру связей, зависящих от размеров кристаллов, их свойств и условий срастания;
- в) поровому пространству, характеру распределения пор по размерам.

Объединяя два первых признака, А.Е.Шейкин предлагает [21] в составе цементного камня выделить три основные составляющие:

- кристаллический сросток, состоящий из гидросиликатов кальция, гидроксида кальция, гидроалюминатов, гидроферритов кальция и их сульфатсодержащих фаз;
- тоберморитовый гель или цементный гель, в котором дисперсной фазой являются субмикрорекристаллы гидросиликатов кальция;
- не до конца гидратированные зерна клинкера.

Меняя соотношения между основными структурными элементами, можно изменять свойства цементного камня в широком диапазоне даже при постоянной степени гидратации вяжущего.

Следующим важным фактором структуры цементного камня является поровое пространство. А.Е.Шейкин [21] предлагает, "поровым пространством материала считать все его несплошности, не занятые твердой фазой исходных материалов и новообразований".

В работах [22,23] предложена классификация пор цементного камня по размерам. Согласно этим классификациям принято выделять следующие группы пор;

- гелевые или ультрамикropоры с радиусом менее 5 нм;
- микрокапиллярные или переходные поры с радиусом 5... 100 нм;
- макропоры более 100 нм.

Макропоры дополнительно делят на капиллярные с радиусом 100-1000 нм и макрокапиллярные с радиусом более 1000 нм.

В гелевых порах или ультрамикropорах, радиус которых менее 5 нм, вода находится под действием молекулярных поверхностных сил, изменяющих ее свойства. Основным критерием деления микро- и макрокапилляров является способность паров воды к капиллярной конденсации. Микрокапилляры с радиусом 5-100 нм могут заполняться водой за счет сорбции паров воды из внешней среды. При радиусе пор более 100 нм мениски воды не смыкаются, и капиллярная конденсация возникает только в замкнутых порах, макропоры заполняются жидкостью непосредственно только при контакте с водой, вследствие капиллярного подсоса. Открытые капиллярные поры являются основными путями переноса жидкой и газовой фаз и снижают стойкость цементного камня.

Тааким образом, соотношения структурных элементов определяют механические свойства цементного камня, стабильность продуктов гидратации, характеристики пористости и его стойкость.

1.2 Твердение цемента и влияние различных факторов на прочность цементного камня

1.2.1 Фазовый состав продуктов гидратации цемента

Фазовый состав продуктов гидратации цемента, образовавшихся в нормальных и гидротермальных условиях при температуре, не превышающей 100°C, различается незначительно [24,25].

Основную часть цементного камня представляют продукты гидратации силикатных составляющих вяжущего, так называемый тоберморитоподобный или цементный гель, который состоит из гидросиликатов кальция разной основности, строения и степени закристаллизованности. Состав, структуру и другие физико-химические характеристики гидросиликатов кальция изучали Н.В.Белов, Е.И.Белова, Ю.М.Бутт, В.В.Тимашев, В.В.Илюхин, В.В. Кузнецов, Л.И.Лобачев, В.С.Бакшутков, М.М.Сычев, Х.Ф.У.Тейлор, Дж.Г.Калоусек и др. [26-31]. В этих работах исследовались условия образования кристаллических и гелевидных гидросиликатов кальция. Показано, что в "нормальных" условиях и при температуре до 100°C в цементном камне образуются слабозакристаллизованные и аморфные гидросиликатные фазы.

Для этих гидросиликатных фаз Х.Ф.В.Тейлор предложил обозначение [32], разделив C-S-H фазу на составляющие переменного состава, отличающиеся величиной отношения CaO/SiO_2 . Для гидросиликатов кальция с отношением CaO/SiO_2 изменяющимся от 0,8 до 1,5 используют обозначение C-S-H(I). Это слабозакристаллизованная или аморфная фаза переменного состава имеет несовершенную тоберморитоподобную структуру. При дегидратации низкоосновных гидросиликатов типа I в температурном интервале от 800 до 900°C на кривых ДТА наблюдается экзотермический эффект, указывающий на переход продуктов дегидратации этой фазы в волластонит [33,34]. Гидросиликаты C-S-H(I) стабильны при изменении pH среды от 13 до 6,5 с концентрацией CaO в жидкой фазе не менее 0,03 г/л. Формирование структуры из низкоосновных гидросиликатов кальция позволит получить цементный камень с

высокими прочностными характеристиками, малой проницаемостью и повышенной долговечностью.

Второй составляющей C-S-H фазы являются высокоосновные гидросиликаты кальция C-S-H(II) с отношением $\text{CaO/SiO}_2 \geq 1,5$. Это также полукристаллическая фаза переменного состава и структуры. При дегидратации эта фаза не переходит в волластонит. Морфологически гидросиликаты типа C-S-H(II) могут быть представлены как пленочными, так волокнистыми или игольчатыми образованиями [35]. Высокоосновные гидросиликаты C-S-H(II) характеризуются пониженной прочностью и стойкостью к сульфатной коррозии, при $\text{pH} < 11$ они склонны к перекристаллизации [36].

Кристаллический сросток составляет до 40% объема твердой фазы гидратных новообразований. Половина кристаллической фазы представлена вторичным гидроксидом кальция. Его можно наблюдать в виде плотных слоистых пакетов, заполняющих поровое пространство цементного камня, или в виде гексагональных хорошо сформированных кристаллов, находящихся обычно в воздушных порах. Крупные кристаллические блоки повышают дефектность, понижают деформативность и накапливают напряжения в структуре, снижая однородность, прочность и коррозионную стойкость цементного камня [3, 37].

Остальную часть кристаллического сростка составляют гидраты алюминатов и алюмоферритов кальция и их сульфатные образования [38]. При гидратации C_3A образуются гидроалюминаты переменного состава C_4AH_x , которые в зависимости от температуры и влажности среды могут иметь от 19 до 7 молекул воды. Габитус кристаллов - гексагональные пластины. Эти гидраты метастабильны и при изменении pH жидкой фазы цементного камня или температуры постепенно переходят в кубический более стабильный C_3AH_6 , что создает напряжения в структуре цементного камня и снижает его прочность [39]. Гидроалюмоферриты кальция могут рассматриваться как ряд твердых растворов между гидроферритами и гидроалюминатами кальция и повышают

коррозионную устойчивость портландцементного камня [40].

Введение в клинкер некоторых количеств гипса для регулирования сроков схватывания способствует образованию трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция – этtringита ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{-}32\text{H}_2\text{O}$) и моногидросульфоалюмината кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot11\text{-}12\text{H}_2\text{O}$). Этtringит кристаллизуется в виде тонких гексагональных призм или игл, моносульфатная фаза образует гексагональные пластины.

Согласно [41-43], первичный кристаллический каркас цементного камня состоит из игольчатых кристаллов этtringита и волокнистых гидросиликатов кальция состава C-S-H (II), который затем обрастает и упрочняется мелкодисперсными кристаллогидратами окиси кальция, гидроалюминатами и гидросиликатами кальция.

В ряде работ [44,45] указывается на необходимость оптимального соотношения гелевидной (микрористаллической) и кристаллической фазы для получения высокопрочных цементов. Так как цементный камень представляет собой систему, компоненты которой возникают в различное время, то возникновение в цементном камне сплошного трехмерного кристаллического каркаса маловероятно. В массе цементного камня существует большое число индивидуальных кристаллов и закономерных и закономерных кристаллических сростков ограниченного размера, соединенных в единое целое более пластичным веществом – гидросиликатным гелем. Затвердевший цементный камень можно представить, как композиционный материал, состоящий из гелеобразной матрицы, дисперсно армированной агрегированной кристаллической фазой.

Для обеспечения формирования структуры цементного камня с повышенной прочностью необходимо обеспечить оптимальное соотношение кристаллической и гелеобразной фаз в продуктах гидратации путем регулирования гидратации цемента. Матрица играет роль связующего и стабилизирующего компонента, передающего нагрузку на армирующий

компонент. Этtringит с вытянутыми игольчатыми кристаллами армирует структуру цементного камня, тем самым достигается упрочнение структуры.

1.2.2 Факторы, влияющие на прочность цементного камня

Важнейшими факторами, оказывающие влияние на прочность цементного камня являются: минералогический состав цемента, его тонкость помола.

Минералогический состав цемента представлен в основном четырьмя минералами: алитом C_3S , белитом C_2S , трехкальциевым алюминатом C_3A , алюмоферритом кальция C_4AF и гипсом. К настоящему времени общеизвестно, что наибольшую прочность для всех сроков твердения имеет C_3S , а по скорости гидратации – C_3A . Наиболее медленно твердеющим минералом является C_2S . По данным Бутта Ю.М. [28], по убыванию скорости гидратации минералы располагаются в следующий ряд: $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$.

Как правило, для получения быстротвердеющих и высокопрочных цементов используют клинкер с повышенным количеством C_3S и C_3A . Не перечисляя множество работ, содержащих результаты исследований по созданию прочных и быстротвердеющих цементов, можно отметить монографию Кравченко И.В. [5], в которой дан обзор исследований в этой области и рекомендации на основе собственных экспериментов. Авторы показали, что для получения особо быстротвердеющих высокопрочных цементов необходимо использовать клинкер с содержанием 65-70% алита и 8-9% трехкальциевого алюмината.

Однако получение такого клинкера сопряжено с большим расходом топлива, снижением производительности вращающейся печи, использованием высокорекреационного сырья и минерализаторов обжига. К тому же известна тенденция понижения количества C_3A в клинкере. Целесообразность ограничения этого минерала в клинкере (соответственно в цементе) обусловлена пониженной стойкостью продуктов его гидратации при воздействии физической и химической агрессии.

Несмотря на сделанный вывод, отношение к содержанию C_3A в клинкере неоднозначно. C_3A оказывает различное влияние на прочность в разные сроки твердения, причем в некоторых случаях он может быть положительным, а в некоторых - отрицательным [46-48]. Изменение содержания C_3A при одновременном изменении содержания железа (то есть изменении глиноземистого модуля) оказывает незначительное влияние на прочностные показатели [46], а если изменять содержание C_3A за счет изменения содержания алюминия или окиси кремния (то есть изменять силикатный модуль), то прочностные показатели меняются в большей степени.

Увеличение до определенной степени C_3A и уменьшение доли C_4AF положительно влияет на прочность цемента во все сроки твердения. Уменьшение прочности высокоалюминатных цементов в более поздние сроки связывают с уменьшением степени гидратации C_3S в присутствии C_3A [5].

Содержание C_3A может оказывать косвенное влияние на прочность цементов через влияние на их водопотребность [49]. Увеличение содержания C_3A повышает водопотребность и соответственно снижает прочность.

Важное значение имеет содержание гипса в цементе и его соотношение с C_3A [50]. Добавка гипса оказывает положительное влияние на прочность цемента. Взаимодействие трехкальциевого алюмината с гипсом приводит к образованию гидросульфоалюмината кальция (эттрингита). Его способность обеспечивать быстрый набор прочности цементного камня известна. Так, введение в портландцемент при его помоле гипса приводит не только к замедлению сроков схватывания, но и к существенному, до 10 МПа, повышению прочности во все сроки твердения. Это объясняется особенностью кристаллизации эттрингита. В работах [51,52] показано, что эттрингит образует игольчатые кристаллы, которые как бы «армируют» цементный камень. Эта способность эттрингита, а также изменять структуру цементного камня широко используется при создании расширяющихся цементов [53,54]. При этом для большой гаммы расширяющихся цементов, в составе которых образуется

значительное количество гидросульфоалюминатов кальция, также характерно быстрое нарастание прочности.

Однако есть определенные ограничения в использовании повышенного содержания C_3A и гипса при производстве обычного портландцемента в связи с «поздним» образованием этtringита [51,55], вызывающим деструкцию цементного камня и даже разрушение.

Тонкость помола по своей значимости влияния на свойства цемента является также важным, как и минералогический состав. Влияние дисперсности цемента на его гидратацию и физико-механические свойства рассматриваются во многих работах [5, 12, 20, 56, 57-61].

Б.Верински, Г.С.Крыхтиным, В.И.Жарко на VI Международном конгрессе по химии цемента, отмечалось, что одним из путей повышения качества цемента, сокращения времени достижения ими марочной прочности является увеличение дисперсности цемента, обеспечение рационального гранулометрического состава при измельчении [57, 58].

Авторы работ [63,64] приходят к выводу, что повышение тонкости помола цемента способствует увеличению его активности, более полному использованию его потенциальной энергии, значительному повышению скорости гидратации.

В работах [65-67] установлена оптимальная с точки зрения технологической и экономической целесообразности величина удельной поверхности - 4000-5000 $см^2/г$ (для быстротвердеющих) и 6000 $см^2/г$ (для высокопрочных цементов). Последняя обусловлена максимальным приростом прочности цемента в пределах удельной поверхности указанных выше по сравнению с прочностью цемента обычной тонкости помола.

Исследованиями [5, 57, 65, 66] определена роль отдельных фракций цемента в формировании прочности цементного камня: фракция 0-5 мкм способствует возрастанию прочности в первые сутки твердения; фракция 5-30 мкм определяет качество цемента в целом; фракция 30-60 мкм способствует

набору прочности после 28 суток твердения; фракция более 60 мкм медленно гидратируется в течении длительного времени, уплотняя цементный камень. При этом оптимальным для достижения цементным камнем высоких прочностных показателей в возрасте более одних суток является следующее соотношение фракций: менее 5 мкм (15-20%), 5-20 мкм (40-45%), 20-40 мкм (20-25%), более 140 мкм (15-20%).

В работах [17, 58, 60, 63, 68] отмечено, что увеличение дисперсности вяжущих приводит к формированию более прочной структуры, вследствие увеличения числа кристаллических контактов и повышения прочности гидратной связи.

Сулименко Л.М., Майснер Ш. установили, что тонкое измельчение определяет не только зерновой состав и удельную поверхность обрабатываемого материала, но и состояние поверхности зерен, степень деформации кристаллической решетки и соответственно реакционную способность материала [69, 70]. Особенно эффективно тонкое измельчение в производстве многокомпонентных цементов [64, 71]. Для смешанных цементов тонкость помола имеет особое значение, что связано с различным уровнем размалываемости того или иного компонента вяжущей композиции. Поэтому требуется особое внимание к процессу измельчения цементов.

В целом следует отметить, что изменение дисперсности цементов является важным фактором управления формированием структуры твердеющего вяжущего и получением цементного камня с требуемыми техническими свойствами. Однако увеличение дисперсности цемента связано с повышением энергозатрат на процесс его измельчения, со снижением производительности мельниц. Соответственно в производственных условиях реализовать тонкий помол сложно. Поэтому для достижения тонкого помола предлагались различные схемы измельчения, разные помольные агрегаты, применение интенсификаторов помола и другие мероприятия.

Этими техническими и технологическими проблемами занимались многие

исследователи, в том числе Ю.М.Бутт, В.В.Тимашев, П.А.Ребиндер, С.М.Рояк, Л.М.Сулименко, Г.И.Логинов, Н.В.Михайлов, О.В.Шестоперов, В.М.Дерюгин, Г.С.Ходаков, И.Г.Совалов, Ж.П.Мерик, В.В. Плотников и другие. На основании их исследований можно утверждать, что не существует какой-либо один тип мельницы, который по своим показателям превосходил бы все другие типы, мог бы эффективно их заменять.

В основном в промышленности применяются четыре типа мельниц: шаровые, вибрационные, валковые, струйные [67, 72, 73]. Эффективность их работы, экономичность и область дисперсности материала, в которой их показатели наилучшие, зависят от многих факторов. Такими факторами является энергонапряженность измельчения, материалы стенок мельницы и мелющих тел, размеры и количество шаров, а в случае струйной мельницы - скорость и запыленность газов, в случае вибрационной - частота и амплитуда колебаний и другие факторы.

При всех своих положительных сторонах эти помольные агрегаты имеют ряд существенных недостатков, что часто ставит под сомнение экономическую целесообразность их использования. Так, шаровые мельницы характеризуются значительным временем обработки, большой металлоемкостью, малой эффективностью использования мелющих тел. Достаточно отметить, что увеличение тонкости помола шлакозольных вяжущих от 1500 см²/г до 3000 см²/г требует увеличения времени помола в полтора-два раза, а от 3000 см²/г до 6000 см²/г - в пять - десять раз [72]. Вибромельницы имеют малую производительность, большую энергоемкость, низкую надежность, а также, как и шаровые мельницы - загрязнение измельчаемого материала продуктами износа мелющих тел.

В валковых мельницах невозможно достижение высоких степеней дисперсности. Струйные мельницы характеризуются высокими энергозатратами и большими потерями измельчаемого материала, уносимого отработанным газом.

Активность материала, измельчаемого на том или ином помольном оборудовании, в значительной мере связана с агрегацией частиц в процессе помола, их налипанием на мелющие тела [66, 67, 72]. Это является одним из серьезнейших недостатков сухого помола.

В то же время следует отметить, что тонкомолотый цемент при хранении и перевозке теряет частично прочность. Этот факт подтвержден многолетней практикой. Уменьшение активности обычного портландцемента снижается через 2 месяца хранения и составляет от 8 до 15%, а тонкомолотых – в 2 раза больше. Кроме того, по многим данным, например, [31] за счет аэрации цемента часто возникает ложное схватывание. Следовательно, затраты, связанные с повышением активности цемента, при существующей технологии теряются безвозвратно. Поэтому усилия многих исследователей были направлены на поиски путей интенсификации процессов тонкого измельчения.

Было предложено измельчать цемент в водной среде. В отличие от сухого, мокрый помол способствует дезагрегированию частиц измельчаемого материала и значительно облегчается явлениями адсорбционного и химического диспергирования [67, 74]. Мокрый метод измельчения характеризуется уменьшением продолжительности помола и расхода электроэнергии. При мокром помоле, сопровождающемся глубокой гидратацией материала, с его частиц механически удаляются продукты гидратных новообразований, обнажаются свежие поверхности. Как отмечено в работах [64, 74], более эффективен мокрый помол многокомпонентных цементов. Так, при мокром помоле возможна замена 20-30% цемента инертной добавкой без снижения прочностных характеристик.

В настоящее время усовершенствование техники мокрого помола осуществляется главным образом по двум направлениям:

- внедрение наиболее эффективных технологических схем и режимов измельчения;
- усовершенствование существующего помольного оборудования,

создание новых измельчителей.

Развитие этих направлений осуществляется в последнее время в основном путем применения интенсивных технологий приготовления вяжущих композиций, позволяющих регулировать процессы твердения вяжущих дисперсий, значительно повышать степень использования внутренней энергии обрабатываемых материалов и качество строительных изделий на их основе (так называемых активационных технологий).

Под активацией в технологии вяжущих материалов понимают совокупность процессов, протекающих при обработке материалов различными методами и приводящих к более полному использованию их вяжущих свойств. Значительный вклад в изучение и развитие методов активации цемента в водной среде внесли своими работами П.А.Ребиндер, В.Б.Ратинов, Г.И.Логинов, Г.Р.Вагнер, Ю.Я.Штаерман, М.А.Шалимо, В.Г.Винник, М.А.Балабудкин и другие.

Современные методы активации в водной среде весьма разнообразны и, на первый взгляд, объединены лишь общностью достигаемой ими технологической цели. Поэтому в имеющейся по данному вопросу литературе предлагаются, как правило, независимые объяснения влияния турбулентного, вибрационного, акустического, электрогидравлического, гидродинамического и других типов активации на процессы структурообразования цементных дисперсий.

Отечественными и зарубежными учеными, в числе которых Н.А.Мощанский, М. Е. Листопадов, А.Шомон и другие, проведены исследования по изучению турбулентной активации цемента [67-76]. При последней в системах развиваются значительные градиенты скорости линейного перемещения. Эффективность обработки достигается только при определенной скорости движения рабочих органов активатора, когда ламинарное движение потока обрабатываемой массы переходит в турбулентное, связанное с беспорядочным движением частиц как в направлении течения, так и в направлениях, перпендикулярных потоку. При этом происходит

взаимопроникновение частиц различных слоев и увеличивается количество соударений цементных зерен, сопровождающееся их частичным разрушением и обдиранием гидратных пленок с их поверхности.

Примером турбулентных активаторов могут служить аппарат для перемешивания многофазных сред (рисунок 1.1), быстроходная мешалка (рисунок 1.2) (разработана в России) и плавающая магнитная мешалка (рисунок 1.3) (разработана в Японии).

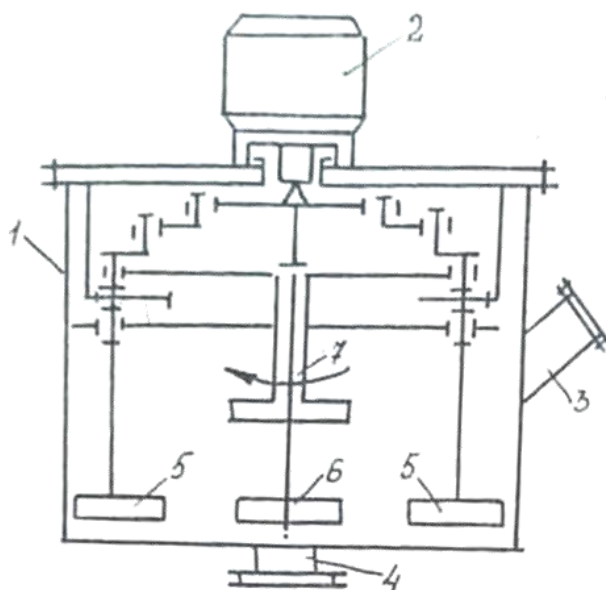


Рисунок 1.1 - Аппарат для перемешивания многофазных систем [76]

- 1 - корпус; 2 - двигатель; 3,4 - патрубки загрузки и выгрузки;
5 - периферийные мешалки; 6 - центральная нижняя мешалка;
7 - центральная верхняя мешалка

Аппарат для перемешивания многофазных сред (рисунок 1.1) [76] содержит корпус 1, внутри которого расположены периферийные и две центральные - нижняя и верхняя мешалки. Таким образом, в этом аппарате создается сложное движение жидкости, обусловленное взаимодействием гидродинамических потоков, созданных вращением вокруг своей ооси и движением по кругу периферийных мешалок, с потоками, созданными центральными мешалками.

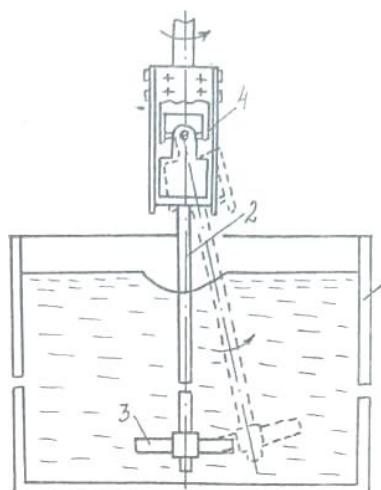


Рисунок 1.2 – Быстроходная мешалка [77]

1 – корпус; 2 – вал; 3 – средства перемешивания; 4 – упругие лепестки

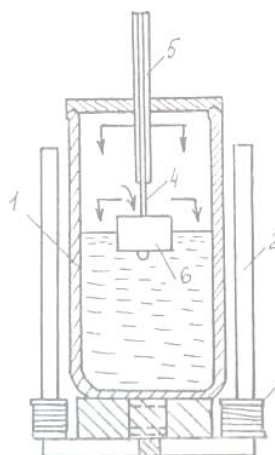


Рисунок 1.3 – Плавающая магнитная мешалка [78]

1 – сосуд; 2,3 – полюса и обмотка генератора движущегося магнитного поля;

4 – стержень; 5 – трубка; 6 – плавающая магнитная мешалка

В быстроходной мешалке (рисунок 1.2) [77] и плавающей магнитной мешалке (рисунок 1.3) [78] перемешивающие устройства механически, а во втором случае под действием магнитного поля, совершают процессирующие движения вокруг корпуса аппарата.

Согласно исследованиям И.Г.Совалова и Ю.Г.Хаятина [79] турбулентная активация наиболее эффективна в случае применения цементов с низкой активностью. Однако, данный вид активации не нашел широкого применения вследствие отсутствия отечественного оборудования высокой производительности.

В конце пятидесятых годов Ю.Я.Штаерман [80] предложил метод активации цемента, заключающийся в виброобработке цементного теста жесткой консистенции. П.А.Ребиндер и Н.В.Михайлов [67,81] дали теоретическое обоснование эффекта виброактивации. Они отмечали, что в процессе виброобработки в результате соударений зерен цемента активнее происходят процессы адсорбционного и химического диспергирования, ускоряются растворение клинкерных минералов и выкристаллизовывание новообразований, увеличивается пластичность системы. В работе [79] была отмечена более высокая эффективность виброактивации при использовании шлакопортландцемента.

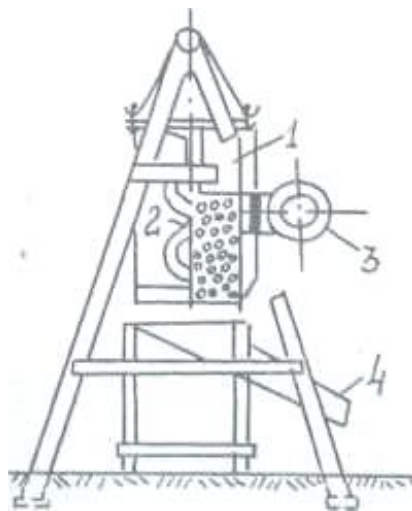


Рисунок 1.4 – Виброактиватор [73]

1-сосуд без дна; 2-мельющие тела (стержни); 3-вибратор; 4-точка.

Среди традиционных виброактиваторов можно упомянуть активатор Г.Б.Ивянского (рисунок 1.4) и глубинную вибромельницу Южгипроцемента [73]. В связи с трудностями в перемешивании цементного теста жесткой консистенции с заполнителями и создании высокопроизводительных и надежных в эксплуатации вибросмесителей, работающих в условиях рассматриваемого метода, активирующие устройства подобного рода применяются крайне редко.

Активация цемента ультразвуком связана с воздействием на подвижное цементное тесто упругих волн высокой частоты (ультразвуковых колебаний) [82-84]. Установлено, что ультразвуковые колебания приводят не только к деформации цементных мицелл, но и к расщеплению частиц цемента под влиянием значительных ускорений при колебаниях с частотой порядка 20000 Гц.

Ультразвуковые воздействия вызывают кавитацию [82,83]. Необходимым условием ее возникновения является отрицательное давление, которое способствует образованию кавитационных пузырьков. В области положительного давления пузырьки захлопываются, при этом возникают значительные гидравлические удары, разрушающие зерна цемента, и создаются благоприятные условия для протекания химических реакций.

Ультразвуковые колебания можно осуществлять магнитострикционными, пьезоэлектрическими и механическими способами.

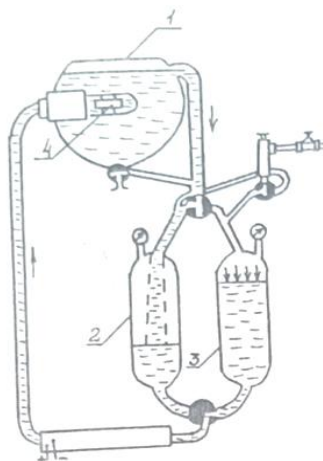


Рисунок 1.5 – Установка по облучению звуком [84]

- 1 - сосуд с излучателем; 2,3 - сосуды для подачи цементного теста;
4 - излучатель

На рисунке 1.5 изображен аппарат для облучения звуком с использованием жидкостного свистка (по Хагедорну) [84]. Установка состоит из двух сосудов для подачи цементного теста и одного сосуда, в котором установлен излучатель. Облучаемое тесто при помощи сжатого воздуха подается из одного сосуда к излучателю, а от излучателя истекает во второй сосуд, и наоборот.

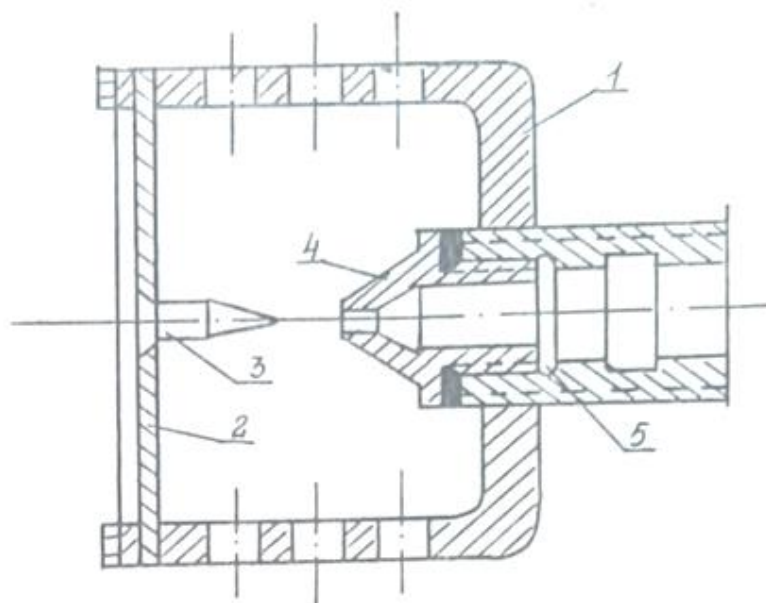


Рисунок 1.6 – Мембранный излучатель УГИМ [85]

1 – объемный резонатор; 2 – мембрана; 3 – конический выступ;
4 – круглое сопло; 5 – регулировочное устройство.

На рисунке 1.6 представлен мембранный ультразвуковой гидродинамический излучатель УГИМ, принцип работы которого заключается в возбуждении колебаний мембраны струей [85]. Эффективность ультразвукового облучения можно повысить, увеличив непосредственный контакт цементного теста с поверхностью излучателя. Последнее можно достигнуть при применении каскадного расположения излучателей (рисунок 1.7).

Однако, ультразвуковые колебания быстро затухают в цементном тесте, проникая в него на небольшую глубину. Для их создания требуется сложное оборудование большой мощности.

Электрогидравлическая активация основана на использовании одноименного эффекта, заключающегося в придании процессу электрического разряда кратковременности, вследствие чего в разрядном канале концентрируется энергия, по плотности превышающая плотность энергии взрыва обычных взрывчатых веществ, и в обрабатываемую смесь генерируется ударная волна высокого давления [86].

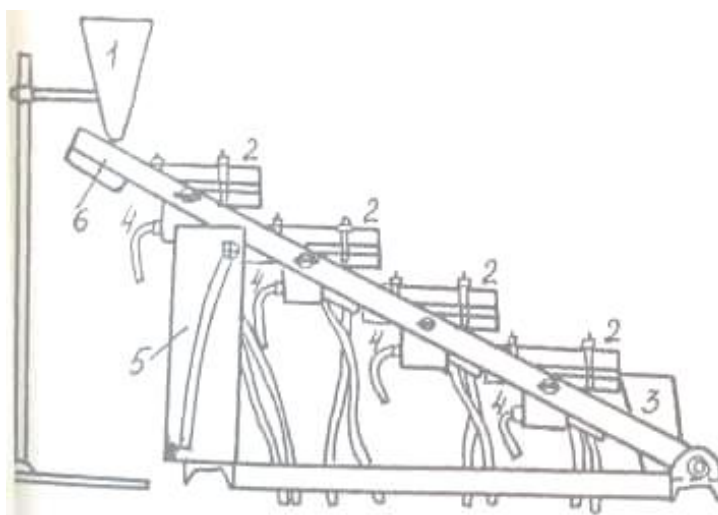


Рисунок 1.7 – Схема каскадного активатора [85]

- 1 - воронка; 2 - поверхности излучателей; 3 - выходной приемник;
4 - магнитострикционные излучатели; 5 - стойка; 6 - рама

Рассмотрим принцип работы одной из установок, использующей электрогидравлическую активацию. В изображенной на рисунке 1.8 рабочей камере, наполненной цементным тестом, производятся следующие друг за другом электрогидравлические удары [86]. В результате этих ударов цементное тесто разбивается об ударный экран и стенки камеры, а частицы цемента, кроме того, сталкиваются друг с другом под действием кавитационных сил.

Вследствие сложного и дорогого оборудования, больших затрат электроэнергии, малых объемов активации цементного теста электрогидравлическая активация в настоящее время практически не используется.

Другие виды активации - электрохимическая, заключающаяся в пропускании электрического тока через обрабатываемый раствор; магнитная, основанная на омагничивании растворов или воды затворения; радиоактивная (при воздействии, в основном, γ -лучей); комплексная, объединяющая два или три метода активации - также не находят пока широкого применения вследствие сложного технологического оборудования, небольшой его производительности, ненадежности работы оборудования, высоких энергозатрат. Наиболее перспективным, на наш взгляд, является использование гидродинамического

метода активации, обеспечивающего интенсивные гидродинамические потоки и эффективное диспергирующее воздействие на обрабатываемую среду вследствие различных интенсифицирующих факторов [71]. К аппаратам, принцип работы которых основан на использовании данного способа активации, относятся дисмембраторы, дезинтеграторы, различные роторные аппараты. Выбор эффективного способа активации исходных сырьевых материалов с точки зрения максимальных модифицирующих эффектов активации и минимальных удельных энергетических затрат позволит не только повысить качество строительных материалов, но и управлять процессами структурообразования вяжущих композиций [87,88].

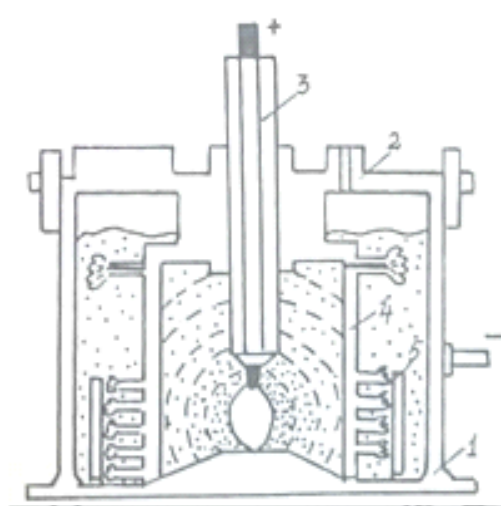


Рисунок 1.8 – Вертикальный разрез рабочей камеры электрогидравлической установки [86]

1 - корпус; 2 - крышка; 3 - положительный электрод;
4 - дырчатый цилиндр; 5 - ударный экран

В качестве примера можно привести гидродинамическую роторную мешалку, включающую вал, на котором закреплен ротор, выполненный из двух рядов наклонных лопаток с противоположным углом наклона, охватывающий его статор и радиальные лопатки, ряды которых размещены между рядами наклонных лопаток [89]. Обрабатываемая среда в результате вращения ротора

всасывается между лопатками, вследствие чего происходит многократное разделение и слияние потоков, повышается степень турбулентности в активной зоне ротора, увеличивается интенсивность процесса вихревой диффузии, возникают пульсационные явления и гидродинамические срезывающие усилия.

Таким образом, актуальным является создание более совершенного гидродинамического активатора, сочетающего в себе принципы работы нескольких аппаратов и отличающегося, с одной стороны, высокими рабочими характеристиками, а с другой - простотой и надежностью конструкции.

Необходимо отметить, что большинство приведенных в литературных источниках данных о различных методах активации, в том числе и гидродинамическом, касаются в основном вопросов обработки портландцемента (и здесь наблюдается большой разброс данных). Вместе с тем, в ряде источников утверждается о необходимости и эффективности активации низкоактивных цементов. Однако, таких сведений мало, и фактически отсутствуют данные об активации различных компонентов и других видов цементов, вяжущих и композиций на их основе.

Исходя из вышесказанного, представляется важным и перспективным проведение исследований в этом направлении.

1.3 Активации твердения цементного камня

Как уже отмечалось в предыдущих разделах, получение высокопрочного быстротвердеющего цемента путем оптимизации минералогического состава клинкера и дисперсности цемента является сложной технологической задачей и связано со значительными затратами энергии. Поэтому очень много работ направлено на использование добавок, ускоряющих гидратацию и твердение цемента. В основе этих исследований лежит теория кристаллизационного структурообразования П.А. Ребиндера [90] и фундаментальные работы, выполненные Тимашевым В.В. с сотрудниками [36,38, 91-99].

Как уже отмечалось в разд.1.1, согласно теории П.А.Ребиндера становление структуры цементного камня протекает в два этапа. В течение

первого происходит формирование кристаллического каркаса структуры с возникновением контактов срастания между кристаллами новообразований и одновременным их ростом. В течение второго этапа новые кристаллизационные контакты не возникают, а происходит обрастание образовавшегося кристаллического каркаса, приводящего к повышению прочности структуры.

В работах В.В. Тимашева с сотрудниками кафедры вяжущих материалов МХТИ им. Д.И.Менделеева рассматривалось влияние кристаллизационных затравок, состоящих из продуктов гидратации цемента, на прочность цементного камня. В их работах впервые была изучена прочность монокристаллов гидратных соединений и установлено, что большей прочностью обладают кристаллы низкоосновных гидросиликатов кальция [36]. Хотя прочность кристаллов этtringита намного ниже прочности гидросиликатов, этому соединению отводится большая роль в формировании прочности цементного камня. В работах Тимашева В.В. совместно с Сычевой Л.И. [95-98] показано, что кристаллы этtringита армируют цементный камень, повышая тем самым почти в 2 раза прочность цементного камня.

Кристаллическая структура этtringита состоит из колонок $[\text{Ca}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ в промежутках которых находятся ионы сульфата и молекулы воды. Эти колонки связаны между собой водородными связями (рисунок 1.9).

Этtringит формируется в виде игольчатых и нитевидных кристаллов, что способствует их проникновению и росту в поровом пространстве цементного камня, препятствуя распространению трещин, образующихся при нагрузках.

В ряде работ показано, что кинетика образования этtringита зависит от кинетики создаваемых в системе пересыщений [101]. Большие напряжения, возникающие при выделении гидросульфалюминатов кальция, в условиях высоких пересыщений гидроксидом кальция препятствуют образованию прочного кристаллического сростка, вследствие чего структура легко разрушается и имеет вначале незначительную прочность. Меньшие напряжения, сопровождающие выделение гидросульфалюминатов кальция при низких

пересыщениях, не препятствуют образованию достаточно прочного кристаллического сростка. С другой стороны, при медленной кристаллизации из слабokonцентрированного раствора этtringит образует длиннопризматические кристаллы, которые растут от поверхности частиц, создавая между ними перемычки. Эти кристаллы не могут объединяться с другими материалами, продолжая расти они раздвигают соседние частицы. Такой медленно растущий этtringит в больших количествах разрушает структуру и является опасным элементом в цементе [2, 41].

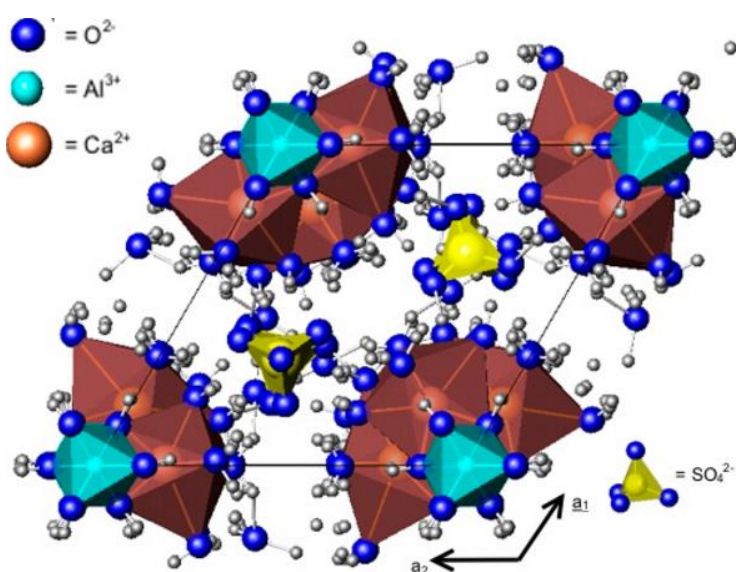


Рисунок 1.9 – Элементарная ячейка этtringита [100]

Положительная роль этtringита в процессах твердения привлекла внимание исследователей, особенно после того, как была показана возможность получения на его основе быстротвердеющих, расширяющихся и напрягающих цементов [41,54]. Одним из таких цементов являются быстротвердеющий сульфoалюминатно-белитовый, разработанный сотрудниками НИИЦементa. Гидратационная структура цемента состоит из значительного количества гидросульфoалюмината кальция, которые обеспечивают прочность цемента в ранние сроки твердения и гидросиликатов кальция и способствуют нарастанию прочности цемента в поздних сроках твердения. Цемент характеризуется

высокими показателями прочности в ранние и более поздние сроки твердения, небольшим линейным расширением и хорошей морозостойкостью.

Основываясь на рассмотренных работах, многими исследователями были разработаны кренты (кристаллизационные компоненты) – синтетические добавки к цементу, вводимые в состав при его помоле и взаимодействующие с компонентами цемента с образованием гидратных продуктов, выполняющих функции затравок [102]. Было установлено, что кренты существенно ускоряют процессы образования этtringита и гидросиликатов кальция, что в конечном счете интенсифицирует процесс гидратации, повышает степень гидратации, способствует повышению прочности цемента.

Аналогичные результаты были получены в работе [103] при использовании САСП – отхода производства очищенного коагулянта. Он представлял собой дисперсный полиминеральный материал, содержащий метакаолинит, аморфный кремнезем, сернокислые соли алюминия и железа, гипс и ангидрит. Введение САСП в состав цемента приводит к значительному росту его гидратационной активности. Авторы объяснили этот факт увеличением количества этtringита, мелкодисперсных гидросиликатов кальция в твердеющем цементном камне, увеличением однородности его структуры.

Однако промышленное применение САСП длилось недолго в связи с переходом предприятия на безотходную технологию коагулянта. Получение же активной минеральной добавки, подобной САСП, оказалось очень сложной и дорогостоящей, поэтому работы в этом направлении были прекращены.

Многими исследователями [104,105] был предложен микрокремнезем для повышения прочности цементного камня. Было показано, что микрокремнезем является эффективной добавкой, позволяющей управлять структурой цементного камня и получать на рядовом портландцементе бетоны повышенной прочности, сульфато- и морозостойкости.

В последнее время внимание уделяется метакаолину [106,107]. Показано, что эта добавка не только ускоряет гидратацию цемента, повышает прочность

цементного камня, но и обладает свойствами расширяющей добавки к цементу.

Упрочнение цементного камня достигается и при использовании сульфоалюминатного цемента [108].

Ускоряющий эффект от применения затравок напрямую зависит от свойств вяжущего [91,97,99]. Если скорость твердения вяжущего в течение всего времени твердения лимитируется стадией кристаллизации, то затравки выступают в качестве хороших ускорителей. Если процесс твердения лимитируется стадией растворения исходной фазы, на неё добавки – готовые центры кристаллизации непосредственно не влияют, то их введение не может заметно ускорить процесс твердения. Иные результаты получаются вследствие косвенного действия этих добавок: когда они ускоряют выкристаллизовывание экранирующих пленок.

Использование кристаллогидратов – аналогов продуктов гидратации портландцемента в качестве кристаллических затравок, которые повышают прочность цемента, изучались ранее многими исследователями [56,62,91,97,99]. Введение в цемент кристаллических затравок, представляющих собой искусственно синтезированные кристаллогидраты, гидросиликаты, гидроалюминаты и гидросульфоалюминаты кальция в большинстве случаев не приводило к повышению прочности цементного камня. Попадая в непрерывно изменяющуюся среду твердевшего цемента, подобные кристаллические затравки становятся термодинамически нестабильными и способны к самопроизвольной перекристаллизации и растворению, вызывая явление сброса прочности. Прочность цементного камня увеличивается обычно в том случае, когда вводимая кристаллическая затравка могла служить механически армирующим компонентом вследствие игольчатого или длиноволокнистого габитуса ее кристаллов [93-99, 109].

Данные добавки не находят широкого распространения вследствие сложности технологических процессов их получения: специальная гидротермальная обработка при жестком соблюдении определенных параметров

(температуры, времени выдержки, соотношение исходных компонентов). Было показано, что добавка предварительно гидратированного C_3S (степень гидратации 10%) сильно интенсифицирует гидратацию C_3S , уменьшает индукционный период [110]. Гидросиликаты кальция в C_3S , предварительно гидратированные до степени гидратации равной 10%, соответствуют гидросиликатам кальция, которые образуются в гидратирующемся C_3S сразу после окончания индукционного периода. Таким образом, данная добавка активирует образование «вторичного» гидрата и тем самым уменьшает индукционный период. Исследования пластической прочности показали, что микродисперсная добавка на основе C_3S , введенная в количестве 0,5 и 3%, не оказывает существенного влияния на пластическую прочность C_3S . Также в присутствии добавки существенно увеличивается прочность C_3S и при этом получается плотная структура образца [97].

Добавка гидроалюминатов интенсифицирует растворение C_3A , поскольку в присутствии гидроалюмината не образуется покрытие из его кристаллов, блокирующий исходную поверхность, и, таким образом, не происходит замедление его растворения [111].

Одним из способов повышения активности цемента является обработка цемента влажным, очищенным от CO_2 воздухом [112]. В результате такой обработки на поверхности частиц C_3S фиксируются мелкокристаллические $Ca(OH)_2$ и C_3SH_x . У цемента к ним добавляется C_3AH_{13-19} и гидроалюмоферрит кальция. Присутствие же CO_2 способствует образованию хорошо закристаллизованной $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$, а также образуются гидрокарбонаты и гидрокарбоферриты кальция. Эти отличия вызывают различные направления образования субмикроструктур цементного камня. Предгидратация в отсутствие CO_2 способствует формированию крупных, устойчивых против карбонизации, хорошо срастающихся продуктов гидратации, что является причиной положительного влияния на прочность и другие свойства цемента.

Высокопрочные алитовые портландцементы, не содержащие добавок,

кроме гипса, и характеризующиеся сразу после изготовления нормальными сроками схватывания, под влиянием влажного воздуха в присутствии CO_2 при хранении могут приобрести склонность к ложному схватыванию, а при твердении понизить прочности [113]. Это явление обусловлено образованием этtringита и моносульфата в результате взаимодействия C_3A и гипса в пленках конденсата на дислокационной сетке поверхности частиц цемента. Образующиеся сетки новообразований приводят к агрегированию цемента и задержке выхода в раствор сульфат-ионов, что может служить непосредственно причиной ложного схватывания. Необходимость использования закрытых емкостей и очищенного от CO_2 влажного воздуха делают этот способ так же малопригодным.

Использование в качестве добавки тонкоизмельченного затвердевшего асбестоцемента – отхода при производстве асбестоцементных изделий в количестве 1-3% не оказывают существенного влияния на прочность затвердевших изделий [114]. Для повышения прочности цемента предложено вводить 0,1-0,3% цемента в воду затворения [115].

Затворение цемента его насыщенным раствором интенсифицирует гидратационные процессы, особенно, при тепловлажностной обработке [116]. Известны способы приготовления бетона с использованием насыщенного раствора извести, что также дает некоторый положительный эффект.

Можно привести еще множество примеров опубликованных материалов по получению микродисперсных добавок кристаллогидратов. Однако практическое их применение невелико. Это связано с одной стороны с технологическими трудностями применения добавок, с другой – разноречивостью выводов, что вызывает необходимость дальнейших исследований для решения данной проблемы.

1.4 Твердение цемента в присутствии кристаллических затравок и пластификаторов

Прочность цементного камня зависит не только от степени гидратации цементных частиц, габитуса образовавшихся гидратов и их способности обеспечивать однородную структуру твердеющего цемента, но и пористости. Согласно Пауэрсу связь прочности и пористости выражается формулой [8]:

$$F = AX^n ,$$

где F – прочность при сжатии;

A – коэффициент, характеризующий прочность цементного геля;

X – отношение объема геля к сумме его объема и капиллярного пространства;

n – коэффициент, равный 2,6 – 3 в зависимости от вида цемента.

Среди факторов, обуславливающих величину пористости, одни зависят от технологического режима (водоцементное отношение, дисперсность цементного порошка, температурный режим твердения, обуславливающий степень гидратации), другие – связаны с видом цемента (плотность, количество воды, необходимое для полной гидратации, скорость гидратации) [21,41,108]. Большинство исследователей [1,39,98,117], особенно занимающиеся бетоноведением, считают, что для повышения прочности, прежде всего, необходимо снижение водоцементного отношения. Для этих целей используют различные пластификаторы, называемые в последнее время модификаторами бетона [6,104,118 и др].

Основное назначение пластификаторов – увеличение подвижности цементной и бетонной смеси, что обеспечивает уменьшение энерго- и трудозатрат при укладке бетона в монолитные строительные конструкции, сборные железобетонные изделия, способствует интенсификации технологического процесса и повышению качества продукции. В результате работ Шестоперова С.В., Рояка С.М., Малинина Ю.С. [74, 112], в стране было организовано производство пластифицированного цемента, для получения

которого применяли ССБ (сульфат-спиртовая барды) в количестве 0,25% от массы цемента. Однако опыт производства показал, что пластификаторы даже в небольших количествах вызывают замедление гидратации и твердения цементного камня вследствие слабой проницаемости воды через создаваемые ими адсорбционные слои на частицах цемента. Слои экранируют новообразования минералов цемента и их контакты друг с другом, соответственно прочность цементного камня и бетона ниже прочности бетона без добавок.

Интенсивные исследования в области состава и свойств пластификаторов привели к созданию множества их разновидностей. Были созданы суперпластификаторы во многих странах, использование которых обеспечивало высокий их редуцирующий эффект. В России был разработан ряд суперпластификаторов на основе сульфированных нафталинформальдегидных соединений [104], среди которых наиболее известен С-3. В его основе – натриевые соли продукта конденсации нафталинсульфоокислоты и формальдегида. В целом водоредуцирующий эффект достигается при меньшем содержании С-3 по сравнению с применением ССБ.

Исследование влияния С-3 на свойства цемента проводились А.И.Вовком [119], Каприеловым С.С. [120] и др. Эксперименты показали, что суперпластификаторы могут адсорбироваться только на гидратных новообразованиях, на безводных клинкерных минералах адсорбция не фиксируется. Предварительная гидратация минералов увеличивает их адсорбционную способность. Существует прямая пропорциональная зависимость между степенью гидратации C_3S и количеством адсорбционного вещества. Адсорбционная способность твердой фазы выше в том случае, когда суперпластификатор вводится с водой затворения, резко снижается при предварительной гидратации смеси, что существенно для получения наибольшего пластифицирующего эффекта.

Следует отметить, что Ю.М.Баженовым высказывается противоположное

мнение [117]. Эффективность добавок зависит от способа ее введения в материал. Совместный помол цемента с суперпластификатором и другими добавками позволяет увеличить количество оптимальной величины дозировки добавки по сравнению с ее введением в бетонную смесь и соответственно увеличить эффект воздействия на водопотребность смеси. Так, нормальная густота цементного теста снижается с 28 до 14% и водопотребность бетонной смеси при одинаковой подвижности на 40-50%, в то время как при введении суперпластификатора непосредственно в бетонную смесь водопотребность уменьшается лишь на 20%.

Суперпластификаторы классифицируют по химическому составу и механизму действия (табл.1.1) [104]. Как видно из таблицы 1.1, наибольшей эффективностью на сегодняшний момент характеризуются суперпластификаторы последнего поколения – на поликарбоксилатной основе, полученные в 90-х гг XX века и постоянно совершенствуемые. Их отличие от разработанных ранее суперпластификаторов заключается в механизме действия. Нафталинформальдегидные, меламинформальдегидные, ЛСТМ характеризуются линейной формой молекул и обеспечивают значительное водоредуцирование в основном за счет адсорбции на зернах цемента и гидратных фазах и придания им одноименного электростатического заряда, что вызывает отталкивание и диспергацию цементных флокул.

При этом молекула полимера выстраивается вдоль цементного зерна, что может затруднять доступ воды к поверхности клинкерных минералов и, вследствие этого, на ранних стадиях значительно замедлять гидратацию, а также приводить к расслаиваемости цементно-водной суспензии, что не позволяет получать современные самоуплотняющиеся бетонные смеси на их основе [104,117].

В отличие от вышеперечисленных модификаторов, суперпластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов (СЭП) прикрепляются к поверхности цементного зерна в основном точечно и характеризуются пространственным

строением молекулы с разветвленными боковыми цепями, что способствует более эффективной диспергации цементных флокул за счет стерического эффекта, а также позволяет обеспечить доступ воды к клинкерным минералам (рисунок 1.10).

Таблица 1.1 – Классификация суперпластификаторов

Тип суперпластификатора	Полимерная основа	Механизм действия		Водоредуцирующий эффект, %	Относительная стоимость сухого полимера, %
		Электростатический	Стерический		
НФ	Сульфированный нафталинформальдегид	+++	+	15-25	30
МФ	Сульфированный меламинформальдегид	+++	+	15-25	70
ЛСТМ	Модифицированный лигносульфонат	+++	+	10-20	25
П	Полиоксид поликарбоксилат (акрилат)	++	++	20-30	80
ЭП	Полиоксид поликарбоксилат (акрилат) с привитым эфиром	++	+++	25-40	100

Практически неограниченные возможности варьирования количества и длины боковых цепей позволяют создавать пластификаторы с контролируемой величиной адсорбции и пластифицирующего эффекта в зависимости от особенностей применяемого цемента и заполнителей, а также требований к бетонной смеси. Это делает суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе наиболее перспективными модификаторами водоредуцирующего действия и открывает широкие горизонты их использования для получения высококачественных цементных композитов строительного назначения [104].

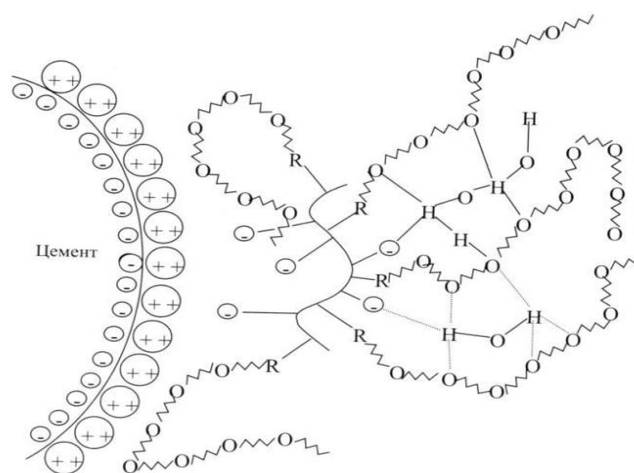


Рисунок 1.10 – Модель взаимосвязи молекулы СЭП с поверхностью зерна цемента [104]

Таким образом, модифицирование структуры цементного камня ПАВ и микродисперсными добавками должно способствовать повышению прочности и долговечности бетонов при одновременном повышении их экономической эффективности за счет снижения расхода цемента.

А.И.Вовком [119], Каприеловым С.С. [120] и др. были проведены исследования влияния С-3 как на силикатные минералы, так и алюминаты и алюмоферриты кальция. Показано, что наибольшей адсорбционной способностью обладает C_3A , наименьшей – C_2S . Алюминатная фаза обладает повышенной адсорбционной способностью, при этом гексагональные гидроалюминаты обладают более высокой активностью, чем кубические гидроалюминаты. Относительно влияния суперпластификаторов на сульфатированные фазы (моно- и трехсульфатный гидросульфоалюминат кальция) четкой зависимости не выявлено.

Исследование влияния вида содержащегося гипса в цементе показало, что влияние суперпластификатора при наличии двуводного гипса более эффективно, чем при наличии полуводной модификации гипса.

Формирование механических свойств бетона на основе портландцемента, по существу, связано с гидратацией C_3S и C_2S . Полученные при этом гидросиликаты кальция (C-S-H) в значительной степени отвечают за набор прочности. Скорость, с которой осуществляется реакция образования

гидросиликатов кальция, зависит от состава цемента и добавок, которые используются при производстве бетонов. Благодаря использованию очень тонких добавок, например, на основе гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), можно достигнуть того, что набор прочности начнётся вскоре после окончания перемешивания. Обычно имеющийся период многочасового «перерыва» в процессе гидратации портландцемента в этом случае резко сокращается. Высокое содержание тонких частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$ действует как кристаллические ростки, которые вызывают ускорение формирования и рост создающих прочность C-S-H-фаз при гидратации цемента [121]. На рынке строительных материалов добавка содержащая гидроксид кальция является Пенетрон Адмикс, который не только повышает прочностные характеристики, но и повышает показатели бетон водонепроницаемости на три марки и морозостойкости на 100 циклов и защищает конструкцию от воздействия агрессивных сред [122].

Значительно ускорить гидратацию портландцемента можно за счет использования синтетически полученной добавки на основе C-S-H-кристаллов. Одним из таких добавок является продукт серии X-SEED химической компании BASF, который обеспечивает существенный рост набора прочности бетона в период от первых двенадцати часов после приготовления бетонной смеси. Master X-Seed 100, благодаря уникальной технологии, образует дополнительные центры кристаллизации гидросиликатов кальция между зёрнами цемента, что значительно ускоряет развитие ранней прочности, пока окончательная микроструктура не достигнет схожих или улучшенных показателей. Master X-Seed 100 целесообразно применять с суперпластификаторами на основе эфиров поликарбоксилата. Использование Master X-Seed 100 позволит ускорить набора ранней прочности при любой температуре, увеличить темпы производства (в два-три раза), Уменьшить или устранить тепловую обработку, уменьшить количество используемого цемента и воды [123]. Однако недостаточно ясно, что обеспечивает этот эффект: снижение водоцементного отношения при

использовании добавки за счет пластификатора или наличие гидросиликатов кальция.

Изучалось влияние суперпластификаторов на цементы с активными добавками: шлака, трепела, опоки. Показано, что при введении в цемент указанных добавок повышается потребность в СП для достижения требуемой консистенции бетона. Дозировка СП в этих случаях повышается с 0,7 до 0,9%. В целом сделан вывод, что минералогический состав, дисперсность цемента и наличие в нем активных минеральных добавок изменяют пластифицирующий эффект от введения СП.

В то же время Ю.М.Баженовым отмечается [83], что в настоящее время на смену традиционным материалам приходят многокомпонентные системы и бетоны, включающие комплексы добавок-модификаторов и тонкодисперсных минеральных компонентов. Особенно это обстоятельство подтверждается применением новых, так называемых гиперпластификаторов – поликарбоксилатных суперпластификаторов. Применение гиперпластификаторов открывает большие возможности управления структурообразованием бетона. Они используются для монолитного бетона, обеспечивая замедление схватывания, а также для сборного железобетона, придавая ему хорошую удобоукладываемость, высокую скорость твердения и повышенную прочность бетона.

В монографии [118] авторы указывают на то, что прогресс в технологии бетона на современном уровне связан с созданием высокопрочного бетона, называемого во многих публикациях как «High Performance Concrete». Благодаря использованию гиперпластификаторов бетон используется для строительства высотных зданий, путепроводов, мостов большой протяженностью, морских буровых платформ. Производство таких бетонов связано с комплексным использованием материалов с высокой пуццолановой активностью (микрокремнезем) и суперпластификаторов. Однако микрокремнезем нетехнологичный материал. Представлен пылевидными частицами, что

вызывает много неудобств с его транспортировкой и разгрузкой. Авторы [124] получили комплексный модификатор МБ, объединив в единый материал суперпластификатор, микрокремнезем, золу-уноса, а добавив в него расширяющийся компонент (метакаолин), получили Эмбэлит [125], обеспечивающий не только высокую прочность, но и компенсацию усадки бетона.

Добавка японского происхождения Denka CSA специально разработанная для обеспечения стабильности размеров конструкции в период твердения, физически компенсирует усадочные напряжения, которые могут происходить в бетоне в процессе твердения. Использование Denka CSA увеличивает количество химически связанной воды и способствует образованию игольчатых кристаллов этtringита для уменьшения пустот. Denka CSA является расширяющей добавкой, которая уменьшает тепловыделение при гидратации и повышает трещиностойкость [126].

Это решение является весьма интересным. Однако способность к расширению указанного материала вряд ли высока. Рассмотрим кратко состояние вопроса в области создания цементов, компенсирующих усадку, расширяющихся и напрягающих цементов. Этому вопросу уделялось большое внимание многими исследователями [21,41,53,54,127-130]. К настоящему времени изучены процессы гидратации расширяющихся цементов, выявлен механизм расширения, определены технологические параметры получения безусадочных (компенсирующих усадку), расширяющихся и напрягающих цементов.

Не рассматривая детально информацию по этим цементам, остановимся только на отдельных вопросах. Большинство исследователей связывают расширение с образованием и ростом кристаллов этtringита.

Необходимым условием расширения структуры является согласование во времени процесса образования частиц коллоидальных размеров с достаточной концентрацией их и более крупных частиц в единице объема. При этом процесс

образования положительно заряженных продуктов гидратации во времени должен быть согласован с процессом структурообразования системы. Считают, что гидросиликаты кальция имеют отрицательный заряд, что и определяет их усадку, а гидроалюминаты кальция, ГСАК трехсульфатной формы, гидроксид кальция и гипс заряжены положительно, что и обуславливает их расширение [131].

По данным [127], расширение вызывается не столько самим этtringитом, сколько условиями его образования. Этtringит, образующийся при высокой концентрации извести, приводит к расширению структуры, а этtringит, образующийся при низкой концентрации извести, на расширение не влияет. Этой же точки зрения придерживаются и другие исследователи [132], которые отмечают, что при низкой концентрации СаО в растворе даже при образовании этtringита расширение незначительно. Отмечая роль извести, авторы [127] явление расширения объясняют следующим образом. Высокий уровень пересыщения по извести способствует быстрому образованию плотных гидросульфоалюминатных пленок на зернах алюминатов кальция. В дальнейшем процесс структурообразования в таких системах протекает при низких пересыщениях, что создает условия для роста ГСАК и интенсивного расширения структуры.

В [108] утверждается, что расширение цементного камня является следствием интенсивного роста кристаллов этtringита в определенный период развития кристаллизационной структуры твердеющего цементного камня. Рост кристаллов расширяющего компонента (ГСАК) должен достичь максимума в совершенно определенный отрезок времени, именно тогда, когда в цементном камне закристаллизовавшихся участков достаточно для того, чтобы растущие кристаллы могли их раздвигать и вызывать расширение. При быстром образовании ГСАК (при тонком измельчении расширяющегося цемента), когда камень еще не приобрел достаточной жесткости, расширения не будет. При продолжительном росте кристаллов ГСАК наблюдается большое расширение.

Если увеличить добавку гипса к обычному цементу, то последние его порции будут связываться в ГСАК в отдаленные сроки, когда структура цементного камня приобретает высокую прочность. Рост его кристаллов вызовет не только расширение, но и разрушение камня. Именно ускоренным ростом кристаллов этtringита по сравнению с ростом кристаллов других гидратных новообразований объясняется тот факт, что при образовании ГСАК цементный камень расширяется. Согласно этому воззрению, расширение и разрушение цементного камня вызывают силы кристаллизационного давления в процессе роста кристаллов этtringита.

Учитывая эти данные, можно отметить, что в разработанном Эмбэлите, содержащиеся активные микрокремнезем и метакаолин будут связывать гидроксид кальция при гидратации алита, следовательно, возможность расширения и компенсации этого материала невелики. Если же использовать вместе с суперпластификатором более активные расширяющиеся компоненты (например, сульфоалюминатный цемент) или же создавать специальные добавки, способные образовывать этtringит, то можно получить полезную комплексную модифицирующую добавку для бетона. Целесообразно провести соответствующие исследования.

1.5 Выводы и цель работы

Анализируя все изложенное, можно прийти к следующему выводу. 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 при производстве цемента. При этом в процессе складирования, хранения и транспортировке цементов достигнутая активность цемента теряется.

В последнее время довольно интенсивно обсуждается вопрос о возможности направленного влияния на процесс структурообразования цемента

при его твердении за счет введения кристаллических затравок – аналогов продуктов гидратации цемента. К настоящему времени изучены вопросы, связанные с влиянием на гидратацию цемента гидросиликатов, гидроалюминатов, гидросульфоалюминатов кальция. Предложены различные добавки для ускорения твердения цементного камня: кренты, микрокремнезем, сульфоалюминатные цементы. Однако использование их не технологично и затратно. Получение крентов характеризуется очень сложным технологическим способом, весьма трудоемким. Микрокремнезем, являющийся пылевидным ультрадисперсным материалом, нетехнологичен, что и является причиной того, что на цементных заводах он не используется, да и на бетонных заводах этот факт также является одной из причин малого использования, в чистом виде он не применяется. Создаются смеси его с пластификаторами. Однако эти смеси изучены недостаточно.

Имеющиеся данные о влиянии некоторых кристаллических добавок разрознены и довольно противоречивы, и на их основе трудно составить представление о том, какие изменения претерпевают компоненты цемента и продукты гидратации, обуславливающие начальную и конечную прочность. Между тем, изучение влияния различных добавок, включая и углубленное исследование свойств самих добавок, представляет очень важным. В связи с этим необходимым является провести исследования по выявлению роли микродисперсных добавок как структурных аналогов продуктов гидратации, на процессы структурообразования и гидратации цемента.

Очевидна также проблема получения кристаллических добавок, их технология должна быть менее энергоемким и дешевым, а по своим показателям выгодно отличаться от известных способов.

Решение поставленной задачи становится возможным в случае применения интенсивных технологий приготовления вяжущих композиций, позволяющих регулировать процессы их структурообразования, значительно повышать степень использования внутренней энергии обрабатываемых

материалов и качество строительных изделий на их основе – активационных технологий. Наиболее перспективным при этом является использование гидродинамического метода активации, обеспечивающего создание интенсивных гидродинамических потоков и эффективно диспергирующих воздействий на обрабатываемую среду, вследствие различных активизирующих факторов, в результате чего резко улучшаются физико-химические характеристики обрабатываемых материалов и строительно-технические свойства получаемого конечного продукта.

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.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика исходных материалов

Для исследований влияния модифицирующих добавок на процессы гидратации, твердения, структурообразования и свойства цементного камня использовали реактивы CaO, Ca(OH)₂ и Al₂(SO₄)₃ марки х.ч., портландцементы разного минералогического и вещественного состава, сульфоалюминатный клинкер, сульфоалюминатный цемент АО «Подольск-Цемент», различные пластификаторы.

Портландцемент ПЦ 500-Д0 по ГОСТ 10178-85 характеризовался следующими показателями (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Основные свойства портландцемент ПЦ 500-Д0

Свойства	Показатели ПЦ	
	№1	№2
Нормальная плотность, %	25,5	26,5
Насыпная плотность, г/см ³	1,0	1,0
Тонкость помола, остаток на сите №008, %	7,2	7,1
Начало схватывания, час-мин	3-15	2-45
Конец схватывания, не позднее, часов	6-20	6-00
Прочность при сжатии, МПа		
3 сут	21	26
28 сут	50	55

Химический состав клинкеров для получения цементов представлен в таблице 2.2, а минералогический состав – в таблице 2.3.

Таблица 2.2 – Химический состав клинкеров (%)

Клинкер	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Прочие
№1	21,6	5,15	4,86	65,4	1,80	0,27	0,35
№2	23,1	4,53	3,31	66,0	2,0	0,14	0,40

Таблица 2.3 – Минералогический состав цементов, %

Клинкер	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
№1	53	23	4	15
№2	60	15	8	14

В работе применяли также портландцемент ПЦ 400-Д20. Испытания по стандарту ГОСТ 30744-2001 показали следующие результаты (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Основные свойства портландцемента ПЦ 400-Д20

Физические свойства	Показатель
Нормальная плотность, %	28
Насыпная плотность, г/см ³	0,987
Тонкость помола по остаткам на сите № 008, %	8,0
Начало схватывания, ч-мин	4-45
Конец схватывания, ч-мин	7-06
Прочность при сжатии, МПа, через	
2 сут.	18,3
28 сут.	33,7

Для изготовления цемента брали клинкер 2, характеристика которого представлена в таблицах 2.2 и 2.3.

Исходные материалы для получения микродисперсных добавок. Для получения микродисперсных добавок использовали химические реактивы и промышленные сульфоалюминатный клинкер и цемент на его основе:

- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- сульфоалюминатный клинкер (САК) ОАО «Подольск-Цемент»;
- сульфоалюминатный цемент (САЦ).

Рентгенограммы исходных реактивов представлены на рисунках 2.1–2.3. На рентгенограмме гидроксида кальция видны характерные для этого соединения линии с межплоскостным расстоянием $d = 4,91; 3,11; 2,63; 1,92; 1,79$;

1,49 Å (рисунок 2.1). Оксид кальция имеет дифракционные линии с межплоскостными расстояниями $d = 2,39; 1,69; 2,76; 1,45; 1,38; 1,07$ Å (рисунок 2.2).

Сульфат алюминия однородный сыпучий материал белого цвета. По данным РФА, представлен дифракционными линиями с межплоскостным расстоянием $d = 7,1; 4,48; 4,39; 3,977; 3,68; 3,01$ Å (рисунок 2.3).

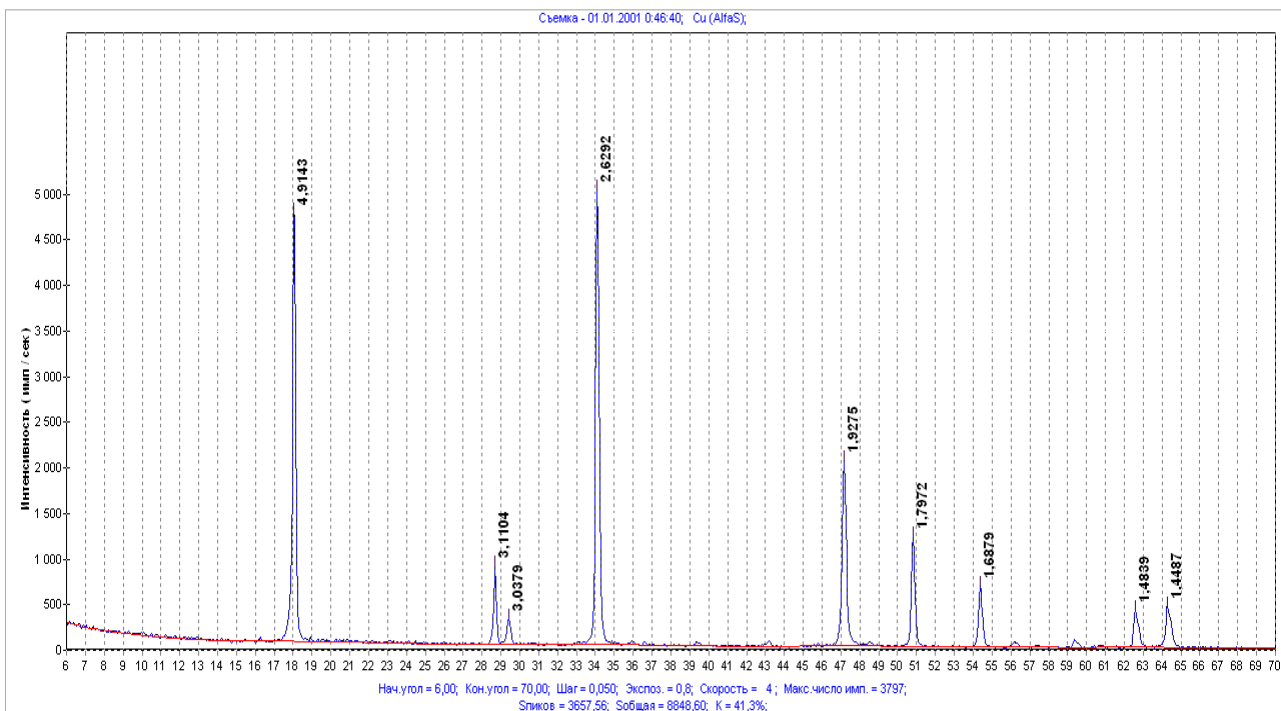


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма $\text{Ca}(\text{OH})_2$

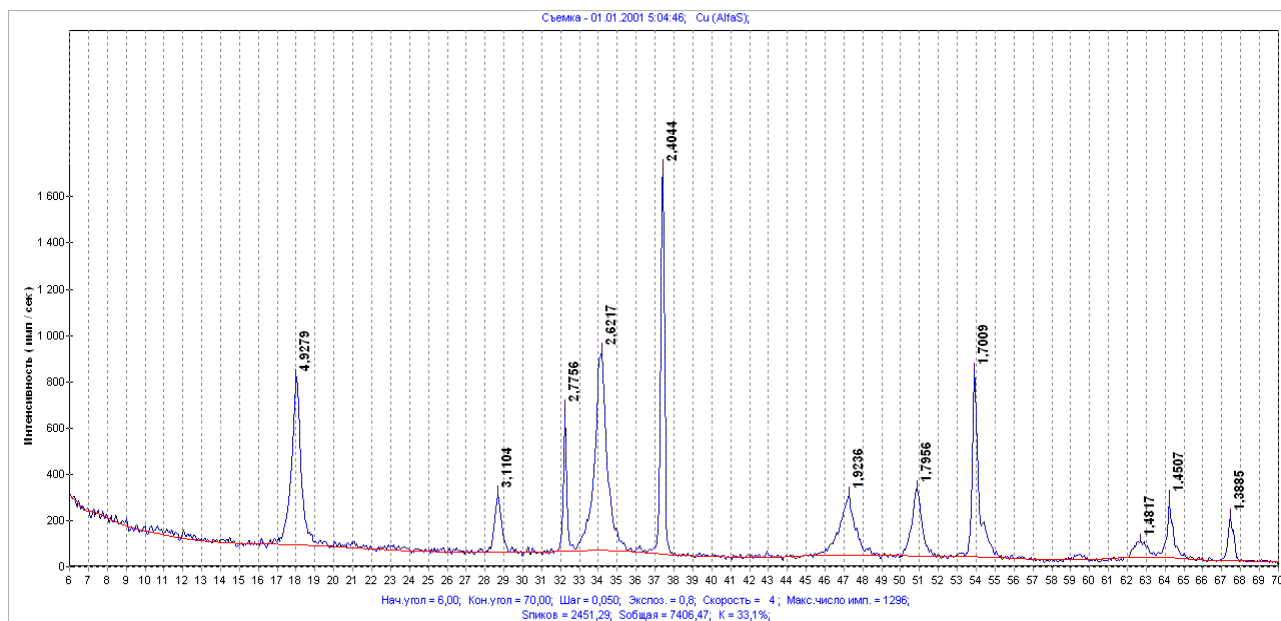


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма CaO

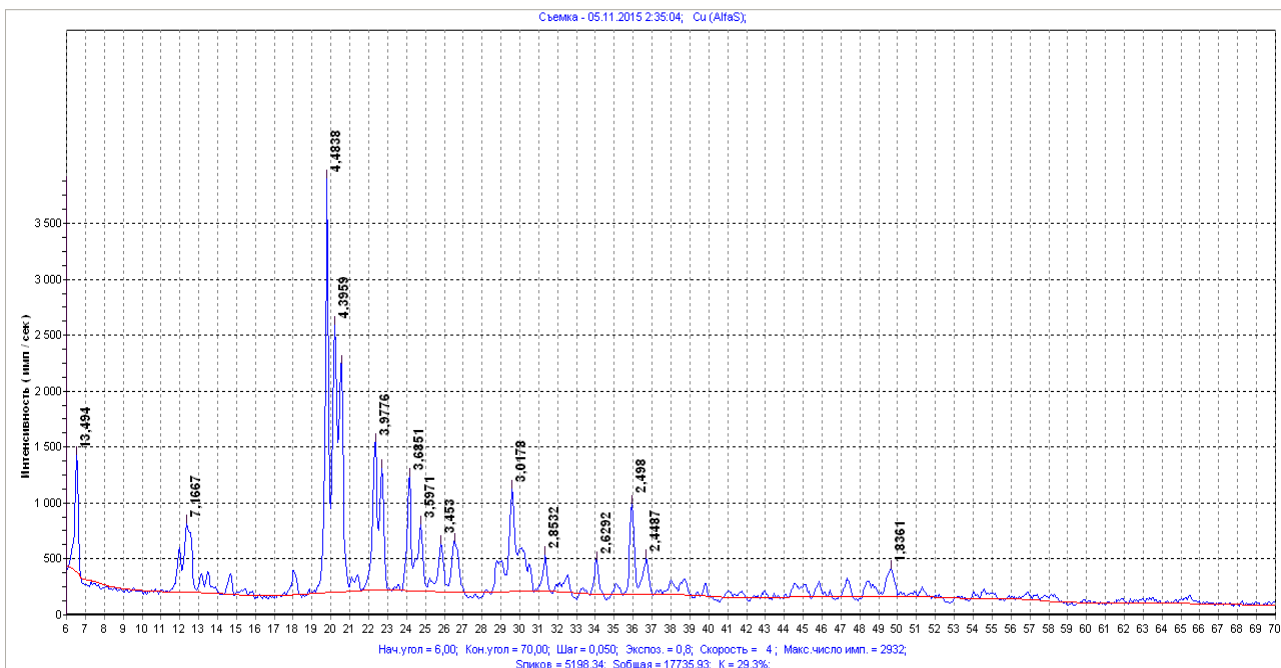


Рисунок 2.3 – Рентгенограмма сульфата алюминия

Рентгенограмма сульфоалюминатного клинкера (САК), представленная на рисунке 2.4, характеризуется наличием линий с межплоскостным расстоянием $d = 3,75; 2,65$, характерными для сульфоалюмината кальция $C_4A_3\hat{S}$. Кроме них на рентгенограмме имеются линии с $d = 3,49; 2,20\text{Å}$ и $d = 2,75; 2,71\text{Å}$, характерными для ангидрита $CaSO_4$ и белита C_2S .

Сульфоалюминатный цемент (САЦ) был получен помолом клинкера САК с добавлением 15% гипса.

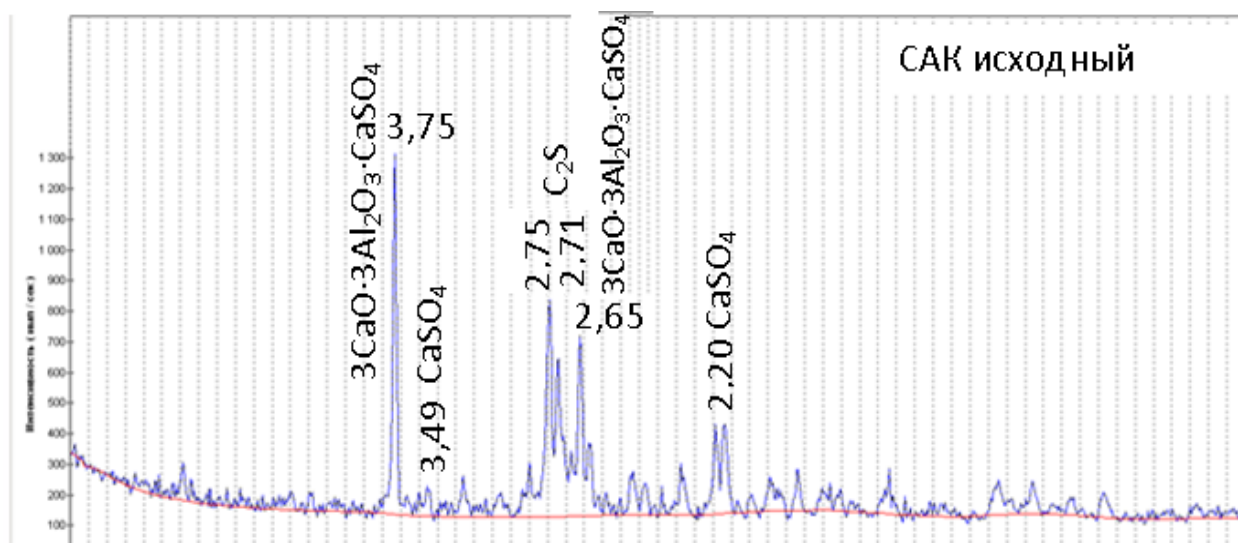


Рисунок 2.4 – Рентгенограмма САК

Пластификаторы. В качестве редуцирующих добавок использовали различные суперпластификаторы по ГОСТ 24211-2008. Как уже отмечалось в гл. 1, применяемые ныне пластификаторы различаются по механизму редуцирующего действия на цементное тесто и бетон. Лигносульфонаты ЛСТМ, нафталинформальдегидные, меламинформальдегидные суперпластификаторы (СП-1) обеспечивают значительное водоредуцирование, в основном за счет адсорбции на зернах цемента и гидратных фазах, а также за счет придания им одноименного электростатического заряда, что вызывает отталкивание и диспергацию цементных флокул. При этом молекула полимера выстраивается вдоль цементного зерна, что может затруднять доступ воды к поверхности клинкерных минералов и, вследствие этого, на ранних стадиях значительно замедлять гидратацию, а также приводить к расслаиваемости цементно-водной суспензии [104]. В основе действия карбоксилатов лежит другой механизм. Поликарбоксилаты адсорбируются преимущественно на гидросульфоалюминатах, оставляют свободной часть поверхности цемента, обеспечивая свободный доступ воды к цементу и тем самым ускоренную гидратацию цемента и сохраняемость бетонных смесей.

Исходя из этого, в качестве водоредуцирующих добавок были использованы поликарбоксилатный суперпластификатор «Melflux 1641 F» (концерн BASF, Германия), суперпластификатор «СП-1» (ООО «ПОЛИПЛАСТ», г. Новомосковск), пластификатор ЛСТМ (ООО «ПОЛИПЛАСТ», г. Новомосковск).

2.2 Методы исследования

При выполнении работы применялись следующие методы физико-химического анализа: химический, рентгенофазовый (РФА), термографический (ДТА), электронно-микроскопический (ЭМ), ИК-спектроскопия, а также оптическая микроскопия [133].

Химический анализ материалов производили по ГОСТ 5382-96 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа».

Рентгенографические исследования проводили на приборе ДРОН-3 с гониометром ГУР-8 и медным антикатодом. Идентификация фаз осуществлялась по международной картотеке JCPDS. Фазовый состав анализируемых образцов определяется по положению и интенсивности соответствующих дифракционных линий на рентгенограммах. При количественном анализе измеряли интегральную интенсивность наиболее выраженных дифракционных пиков соответствующих соединений.

Степень гидратации цементов оценивали по степени гидратации минерала алита. Использовали усовершенствованную методику определения степени гидратации алита [133]. Содержание алита определяли методом количественного рентгенофазового анализа по интенсивности аналитического пика с $d=1,761 \text{ \AA}$. Расчет проводили по формуле:

$$\alpha = 100\% - \frac{I_t}{I_0} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где α – степень гидратации; I_t и I_0 – интенсивность пика соответственно в исследуемом гидратированном и исходном образце.

Термографические исследования проводили на дериватографе Q-1500 фирмы «МОМ» (Венгрия) в интервале 20-1000°C. Скорость нагрева образцов составляла 10°C/мин. В качестве эталона использовался прокаленный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Исследования с помощью ИК-спектроскопии проводились на спектрометре ИК-20 в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} . Для снятия спектра с образца использовали методику таблетирования в матрице бромистого калия [133].

Исследования методом оптической микроскопии проводили на микроскопах МИМ-7 и МИН-8 в проходящем и отраженном свете по методикам, изложенным в работе [134].

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) применялась для оценки изменений в структуре цементного камня, происходящих в результате совершенствования технологических параметров процесса их изготовления. СЭМ проводилась с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL

1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания). Принцип действия данного микроскопа заключается в том, что путем последовательного преобразования вторичного эмиссионного потока, получаемого при бомбардировке поверхности исследуемого образца электронами, в более мощный поток заряженных частиц, направляемый на электронно-лучевую трубку, получается изображение с большой степенью разрешения. Получаемые таким образом визуальные фотографические изображения микроструктуры материала позволяют выявить особенности морфологии и строения его составляющих. Образцы сколов цементного камня для испытания в электронном микроскопе напыляли слоем меди и углерода толщиной 10-20 нм [135].

Гранулометрический анализ. Определение гранулометрического состава проб суспензий добавок, выполнялся на лазерном микроанализаторе MASTERSIZER [136,137].

Физико-механические испытания проводили согласно ГОСТ 310.1-310.4-86 «Цементы. Методы испытания» и ГОСТ 30744-2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка». Кроме того, для получения предварительных сравнительных данных по качеству цементов использовали малые образцы в виде кубов 2x2x2 см и балочек 1x1x3 см [138].

Технические свойства цементов и бетонов определяли в соответствии с действующими стандартами и техническими условиями и по методикам, применяемым в исследовательской практике.

2.3 Установка для гидродинамической активации материалов

Исследования по активации сырьевых компонентов для получения добавок кристаллогидратов на лабораторном роторно-пульсационном аппарате (РПА), сочетающем в себе принципы работы центробежных насосов, дезинтеграторов, дисмембраторов и роторных аппаратов и отличающемся высокими рабочими характеристиками.

Путем пульсационных, ударных и других гидродинамических воздействий происходящих в РПА, изменяются физико-механические свойства производимых продуктов, снижается энергопотребление за счет интенсификации технологических процессов.

Роторно-пульсационные установки предназначены для тонкого измельчения, многократного перемешивания многокомпонентных (жидких и сухих) сред с целью получения высокодиспергированных эмульсий и суспензий, мазей, линиментов, а так же для интенсификации процессов экстрагирования.

Данный аппарат был разработан нами в процессе усовершенствования существующих моделей. Для более интенсифицирующего воздействия гидродинамических потоков на обрабатываемую среду, а также для повышения ремонтоспособности аппарата было предложено вертикальное расположение дисков в рабочей камере, тем самым, обрабатываемый материал находится под давлением (объем суспензии в приемном бункере) и нет протечек через уплотнительный сальник вращающегося вала.

РПА (рисунок 2.5) состоит из рабочей камеры 1, емкости 2 для введения предназначенных для активации материалов, воды и добавок, а также отбора проб для исследований, циркуляционного трубопровода 3, крана 4 для слива активированных смесей, электродвигателя 5, блока управления 6. При необходимости на корпусе аппарата устанавливаются приборы для изучения характеристик процесса гидродинамической активации.

Принцип работы ротора заключается в следующем. Обрабатываемый материал подается под давлением или самотеком через входной патрубок 1 (рисунок 2.6), в полость 2, проходит через каналы ротора 3, каналы статора 4, рабочую камеру 5 и выходит из аппарата через выходной патрубок 6.

При вращении ротора его каналы периодически совпадают с каналами статора. Выходя из канала статора, жидкость собирается в рабочей камере и продвигается к выходному патрубку. В период времени, когда каналы ротора перекрыты стенкой статора, в полости ротора давление возрастает, а при

совмещении канала ротора с каналом статора давление за короткий промежуток времени сбрасывается и в результате этого в канал статора распространяется импульс давления [139].



Рисунок 2.5 – Лабораторный роторно-пульсационный аппарат - смеситель (РПА)

Скорость жидкости в канале статора является переменной величиной. При распространении в канале статора импульса избыточного давления, вслед за ним возникает кратковременный импульс пониженного ("отрицательного") давления, так как совмещение каналов ротора и статора завершилось, и подача жидкости в канал статора происходит только за счет транзитного течения из радиального зазора между ротором и статором. Объем жидкости, вошедший в канал статора, стремится к выходу из канала, и инерционные силы создают растягивающие напряжения в жидкости, что вызывает кавитацию. Кавитационные пузырьки растут при воздействии импульса пониженного давления и схлопываются или пульсируют при увеличении давления в канале статора. Часть кавитационных пузырьков выносятся в рабочую камеру.

В связи с тем, что скорость потока жидкости в канале статора велика и имеет флуктуации, поток является турбулентным. При вращении ротора в зазоре между ротором и статором возникают большие сдвиговые напряжения. Рабочие поверхности ротора и статора воздействуют на жидкую гетерогенную среду за счет механического контакта, создавая высокие срезающие и сдвиговые усилия.

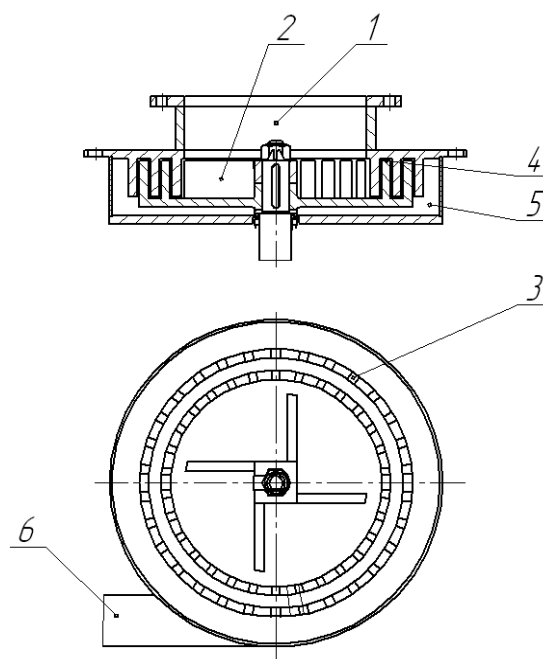


Рисунок 2.6 – Схема пульсационного аппарата роторного типа (диспергатора).

Характерная особенность аппарата состоит в том, что весь рабочий цикл осуществляется внутри небольшой камеры, через которую непрерывным потоком проходит обрабатываемая суспензия. Вся мощность, подведенная к валу, исключая потери на трение в подшипниках и уплотнении, затрачивается на обработку малого объема жидкой среды. Интенсивность обработки, характеризуемая затратами объемной мощности в рабочей камере РПА, составляет 3-5 МВт/м³.

При вращении одного диска относительно другого происходит быстрое чередование совмещения и не совмещения прорезей, что влечет за собой возникновение пульсирующего с большой частотой жидкостного потока. В

сочетании с интенсивными механическими воздействиями значительно повышает скорость технологических процессов в жидких системах и в конечном итоге - резко улучшает физико-механические и физико-химические характеристики обрабатываемых материалов.

Пульсационные аппараты роторного типа известны в технике и технологии уже более сорока лет. Наибольшее применение эти аппараты нашли в химической и смежных с ней технологиях. Конструктивная схема пульсационных аппаратов роторного типа чрезвычайно проста и представляет собой симбиоз гидродинамической сирены и дезинтегратора. Казалось бы, за такой большой срок и в силу простоты конструкции эти аппараты должны быть хорошо исследованы, закономерности их работы изучены и формализованы в математическом виде. Но кажущаяся простота принципа работы пульсационных аппаратов роторного типа несет в себе простоту в механическом смысле и сложность в гидродинамическом и акустическом описании. Вероятнее всего в силу многообразия и сложности физических и химических процессов, протекающих в жидкой среде при обработке в пульсационном аппарате роторного типа, тормозится их широкое внедрение в промышленность [140].

2.4 Выводы

1. Для исследования процессов гидратации, твердения, структурообразования и свойства цементного камня с добавками кристаллогидратов в процессе выполнения диссертационной работы использовались методы: химического, рентгенофазового, дифференциально-термического анализов, лазерной гранулометрии, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, оптической микроскопии.

2. Использование комплекса современных методов исследования с применением высокотехнологичного оборудования, а также стандартных методов согласно требованиям нормативных документов, позволяет сделать вывод о достоверности и обоснованности полученных результатов.

3 ВЛИЯНИЕ МИКРОДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ НА ТВЕРДЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

3.1 Активация в РПА материалов для получения микродисперсной добавки к цементу

Как уже отмечалось в первой главе, упрочнение цементного камня обусловлено интенсивностью образования гидросиликатов кальция и удлиненных кристаллов этtringита, скорость образования указанных соединений, является решающим для упрочнения цементного камня. В составе портландцемента наибольшей скоростью роста характеризуются кристаллы этtringита, поэтому интенсификация его образования и рост кристаллов является важным фактором в достижении повышения прочности цементного камня.

В лабораторной практике получение этtringита длится не менее 1 сут, причем даже при использовании уже заранее приготовленных насыщенных растворов сульфата и гидроксида кальция, а также сульфата алюминия небольшой концентрации [141], причем для приготовления насыщенных растворов сульфата и гидроксида кальция также требуется определенное время.

Для ускорения получения микродисперсной добавки, состоящей из кристаллов этtringита, использовали РПА. Эффективность РПА для активизации цемента и других материалов рассматривалась в работах [64,71].

Первоначально было исследовано влияние обработки в РПА на свойства полученных добавок из химических реагентов $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при их соотношении, необходимом для получения этtringита.

Обработка в РПА производилась при водотвердом (В/Т) отношении равном 6/1 в течение 20 минут. Время активации устанавливали, исходя из полноты образования этtringита и влияния микродисперсной добавки к цементу на предел прочности при изгибе и сжатии цементного камня. Для сравнения был использован обычный метод перемешивания в лабораторной магнитной мешалке.

Обезвоживание активированной добавки производили с использованием воронки Бюхнера, соединенной с водоструйным насосом. После отделения жидкой фазы проба на фильтре заливалась спиртом, а затем эфиром и осуществлялось полное отсасывание жидкости. Затем материал высушивался в сушильном шкафу при температуре 30-40⁰С для использования в дальнейших исследованиях.

Уточнение времени обработки материалов в РПА осуществляли по результатам анализа проб, отобранных через 5, 10 и 20 мин после начала перемешивания препарата, для опыта в магнитной мешалке – время оценки кристаллизации этtringита устанавливали 8 и 24 часа. Для оценки образующегося этtringита использовали оптическую микроскопию и РФА.

Микроскопическими исследованиями установлено, что проба, отобранная после 5 мин обработки в РПА, содержит значительное количество этtringита и бесформенную анизотропную массу. Через 10 мин обработки кристаллы $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ более крупные и представлены в виде игольчатых кристаллов, а по истечении 20 мин наряду с четкими удлиненными кристаллами этtringита появилось небольшое количество мелкозернистой массы, судя по среднему коэффициенту преломления представляет собой $CaCO_3$. Таким образом, 20 мин обработки в РПА были выбраны для дальнейшей работы. Для перемешивания материалов в мешалке был установлен срок – 1 сут.

При изучении влияния обработки в РПА на гранулометрический состав добавки было обнаружено смещение гранулометрического состава в область мелких фракций, резкое уменьшение количества частиц этtringита больших диаметров и увеличение малых (10 мкм и менее) (рисунок 3.1). В магнитной мешалке получить результаты, подобные как при активации в РПА, не удастся. Размер частиц этtringита более крупный: основная его масса колеблется в пределах 40-80 мкм.

Получение добавки с содержанием частиц размером менее 10 мкм позволяет повысить эффективность действия кристаллических затравок, за счет

увеличения поверхности и дефектности структуры гидратных фаз. Гидродинамически активированные кристаллогидраты попадая в среду твердеющего цемента стремятся к достижению равновесного термодинамического состояния, которое может достигаться путем растворения и перекристаллизации исходных гидратных фаз или при формировании структуры гидрата до устойчивой при данных условиях.

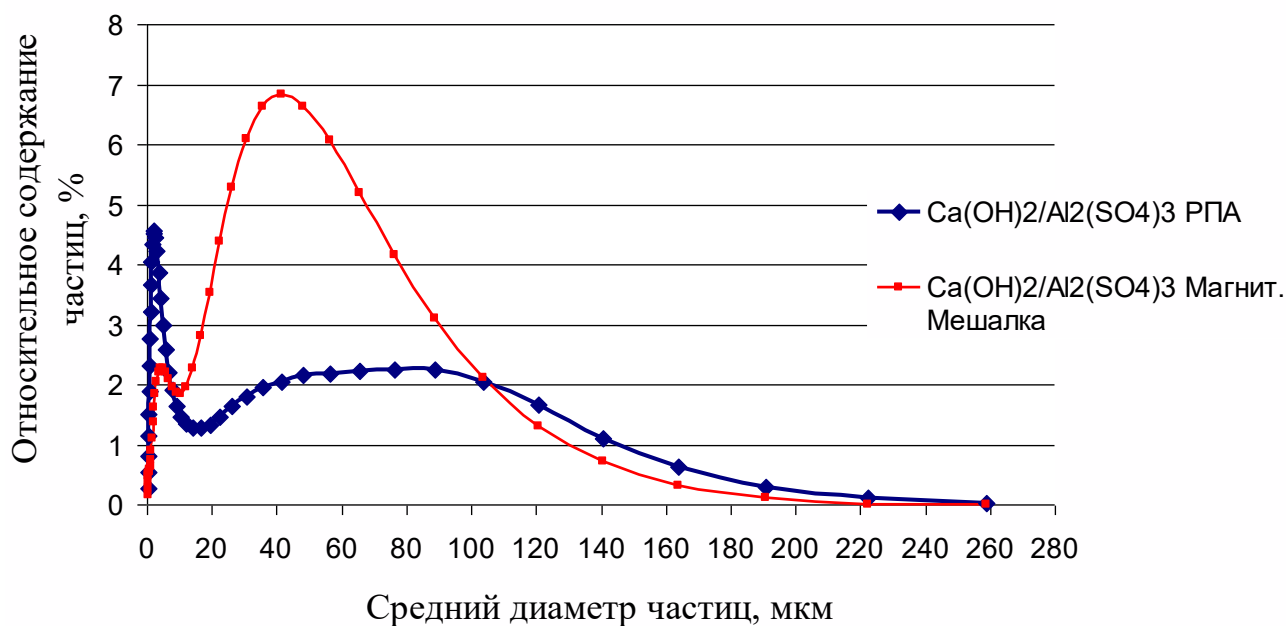


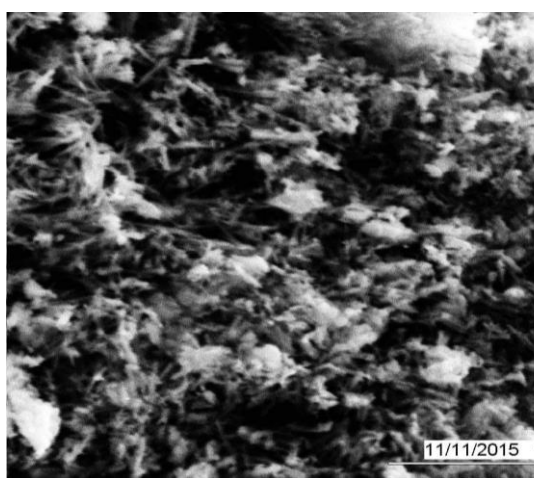
Рисунок 3.1 – Гранулометрический состав смесей $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, обработанных в РПА и магнитной мешалке

Сравнение результатов дисперсности образующегося этtringита в зависимости от исходных оксида или гидроксида кальция показало, что разница в гранулометрическом составе образующегося гидросульфоалюмината кальция небольшая, но в целом зафиксировано, что при взаимодействии $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ частицы получаются более мелкие по сравнению со смесью $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (таблица 3.1). Это, видимо, объясняется различной растворимостью указанных соединений. К тому же взаимодействие CaO с водой сопровождается повышением температуры среды и соответственно более интенсивной реакцией образования этtringита.

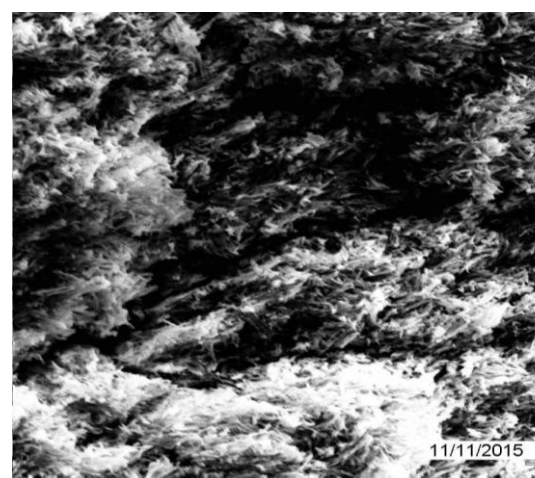
Таблица 3.1 – Гранулометрический состав смесей $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, полученных в РПА

Средний диаметр частиц, мкм	Относительное содержание частиц, %		Средний диаметр частиц, мкм	Относительное содержание частиц, %	
	$\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{CaO} / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		$\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{CaO} / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
0,31	0,23	0,46	10,48	1,35	1,67
0,36	0,46	0,73	12,21	1,35	1,55
0,42	0,79	1,02	14,22	1,23	1,09
0,49	1,14	1,34	16,57	1,28	1,08
0,58	1,50	1,70	19,31	1,33	1,13
0,67	1,89	2,09	22,49	1,45	1,25
0,78	2,32	2,52	26,22	1,69	1,44
0,91	2,77	2,97	30,53	1,99	1,70
1,06	3,22	3,42	35,56	2,23	2,00
1,24	3,66	3,86	41,43	2,78	2,33
1,44	4,04	4,24	48,27	2,95	2,62
1,68	4,34	4,54	56,23	3,27	2,82
1,95	4,52	4,72	65,51	3,17	2,89
2,28	4,56	4,76	76,32	3,12	2,78
2,65	4,46	4,66	88,91	2,76	2,48
3,09	4,22	4,42	103,58	2,29	2,02
3,60	3,87	4,07	120,67	1,71	1,46
4,19	3,44	3,64	140,58	1,34	0,90
4,88	3,00	3,20	163,77	0,84	0,43
5,69	2,58	2,78	190,80	0,42	0,10
6,63	2,21	2,41	222,28	0,29	0,00
7,72	1,87	2,10	258,95	0,12	0,00
9,00	1,63	1,85			

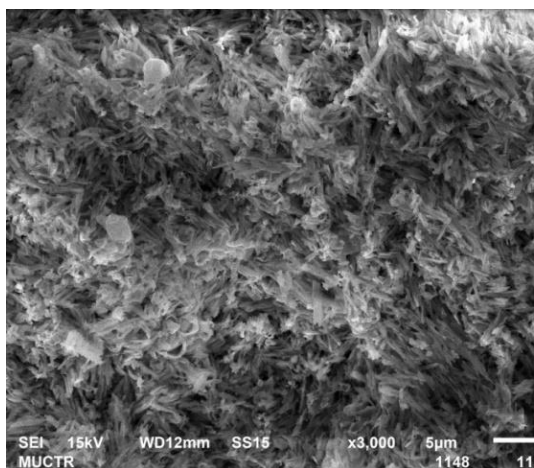
Приведенные результаты наглядно подтверждаются данными электронно-микроскопических исследований (рисунок 3.2). Если для неактивированной добавки характерно наличие большого количества крупных частиц, то размер частиц активированной добавки представлен в основном частицами, во много раз меньшими. Полученный продукт представляет собой игольчатые кристаллы длиной 5-20 мкм и диаметром 0,5-1 мкм. Соотношение длина/диаметр составляет 10-15. (рисунок 3.2). При электронно-микроскопических исследованиях микроструктуры у неактивированной добавки обнаружено резкое преобладание крупных частиц, тогда как активированная добавка имеет крайне высокую степень дисперсности.



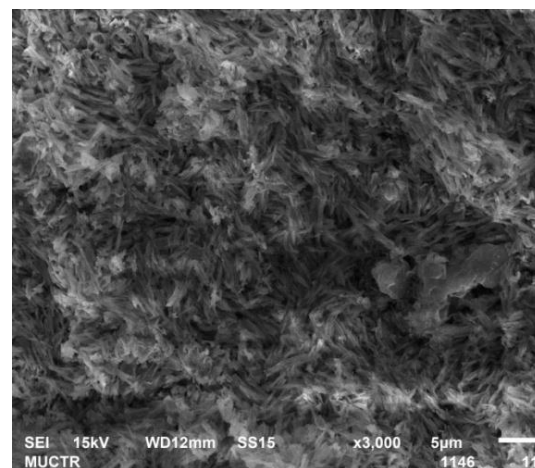
а) Неактивированная смесь с $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



б) Неактивированная смесь с $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



в) Активированная смесь с $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



г) Активированная смесь с $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Рисунок 3.2 – Микроструктура активированных и неактивированных добавок, ув. x3000

Рентгенофазовым анализом установлено, что интенсивность дифракционных линий этtringита с $d = 9,71; 5,6; 3,87 \text{ \AA}$ и др. в смеси $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ меньше, чем их интенсивность при взаимодействии смеси $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ (рисунок 3.3).

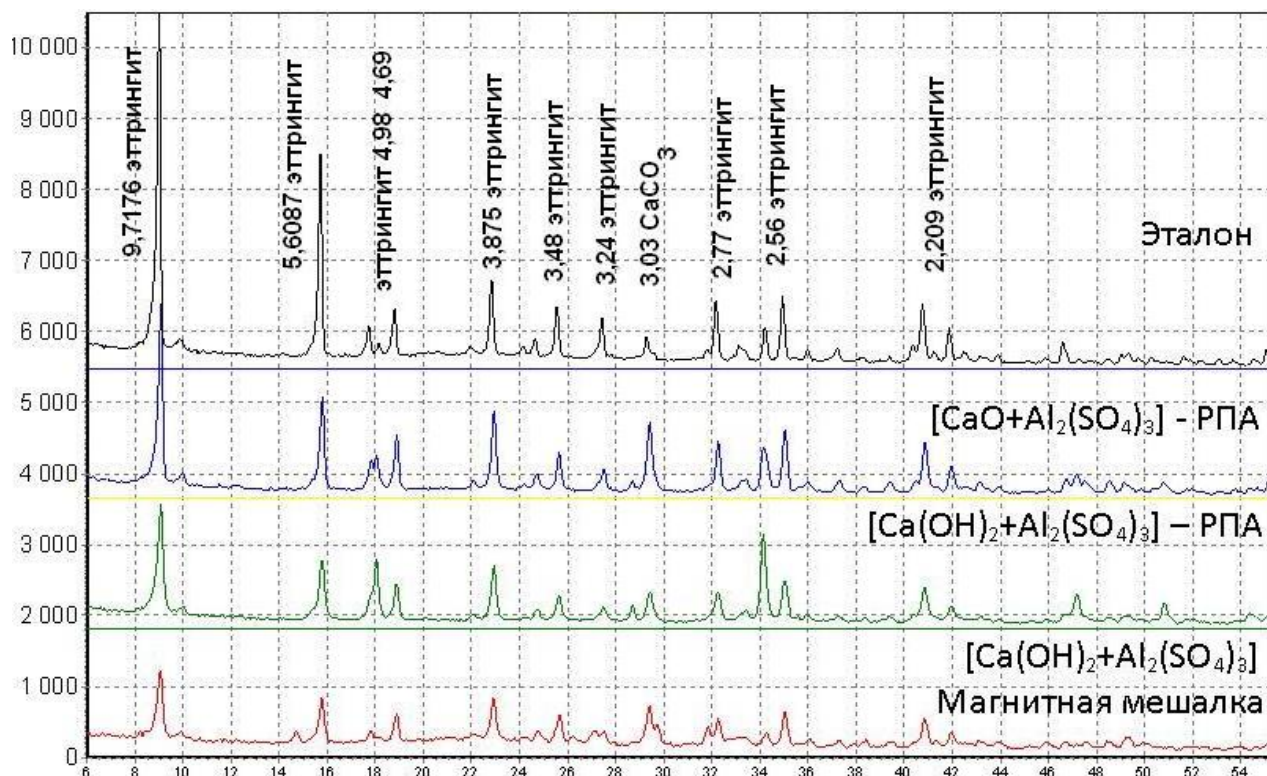


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы добавок кристаллогидратов, полученных из смесей сульфата алюминия с CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$

На кривых дифференциально-термического анализа наблюдаются два выраженных эндотермических эффекта с максимумами в интервале $145-150^\circ$, незначительный при $900-910^\circ\text{C}$. Общие потери массы у активированной и неактивированной добавки составляет $41,2\%$, что равняется 31 молекуле воды в формуле этtringита.

Согласно оптической микроскопии этtringит был представлен игольчатыми кристаллами со следующими показателями светопреломления: $N_g = 1,468$ и $N_p = 1,461$. На ИК-спектре образцов проявляются линии в области $430-440; 800-810; 1110 - 1125; 1173; 3490$ и 3680 см^{-1} . Полученные результаты согласуются с литературными данными [52].

Было выявлено, что добавки, обработанные в РПА, содержат этtringита немного больше, чем добавки, полученные в магнитной мешалке. В последнем случае наряду с этtringитом в образце имеется небольшое количество гидроксида и карбоната кальция.

Полученные материалы, при активации в РПА и перемешивания в мешалке использовали в качестве добавки к портландцементу для сравнительных испытаний его прочности.

3.2 Влияние добавок этtringита на физико-механические свойства цемента

С целью определения рационального количества добавки и способа ее получения проводили испытания цементного камня на прочность при сжатии и изгибе. Добавки вводились в виде суспензии с водой затворения поскольку это обеспечивает равномерное их распределение в объеме цементного теста.

Процент твёрдой фазы суспензии был определён по формуле 3.1:

$$\varphi_T = \frac{\rho_1 \cdot (\rho_2 - \rho_3)}{\rho_2 \cdot (\rho_1 - \rho_3)}, \quad (3.1)$$

где φ_T — доля твёрдой фазы пульпы; ρ_1 — плотность частиц твёрдой фазы, 1,77 г/см³; ρ_2 — плотность суспензии, 1,13 г/см³; ρ_3 — плотность жидкой фазы, 1,00 г/см³.

Были определены нормальная густота и сроки схватывания цемента, затворенного суспензией добавок, активированной в РПА и перемешанной в магнитной мешалке. Результаты испытаний приведены в таблице 3.2 на рисунках 3.4 – 3.9.

Обнаружено, что нормальная густота увеличивалась, а сроки схватывания сокращались по мере увеличения вводимой добавки. Причем эта закономерность в большей степени проявляется при использовании микродисперсной добавки, обработанной в РПА (таблица 3.2). Это объясняется большей дисперсностью материала, полученного в РПА, судя по ранее приведенным результатам (см.разд.3.1). Более мелкие кристаллы этtringита быстрее взаимодействуют с

продуктами гидратации цемента, способствуют росту кристаллов и заполнению межзернового пространства, что отражается на загустевании и схватывании цементного теста.

Таблица 3.2 – Сроки схватывания и нормальная густота цемента с добавками

Наименование смеси	Количество добавки, %	Срок схватывания, час-мин		Нормальная густота, %
		начало	конец	
Ca(OH) ₂ + Al ₂ (SO ₄) ₃ Магнитная мешалка	1%	2 ²⁰	3 ²⁰	28
	3%	2 ⁰⁰	3 ¹⁰	30
	5%	2 ¹⁵	3 ²⁰	31
Ca(OH) ₂ + Al ₂ (SO ₄) ₃ РПА	1%	1 ³⁵	2 ¹⁰	29
	3%	1 ¹⁵	2 ⁰⁰	29
	5%	1 ⁰⁰	2 ³⁰	30
CaO + Al ₂ (SO ₄) ₃ РПА	1%	1 ⁴⁰	2 ²⁰	28
	3%	1 ²⁰	2 ¹⁵	29
	5%	1 ²⁰	2 ¹⁵	30
Контрольный	-	2 ³⁰	4 ⁴⁰	28

Предел прочности при сжатии образцов из цемента с микродисперсной добавкой на основе [CaO + Al₂(SO₄)₃] активированной в РПА, в количестве 1; 3; 5 % через 1 и 3 суток твердения на 70-90% выше предела прочности при сжатии образцов без добавок (рисунок 3.4).

К 28 суткам образцы с добавками продолжали набирать прочность, но медленнее, чем в более ранний период твердения. К 28 –суточному сроку прочность была больше на 30-50% по сравнению с ее величиной, достигаемой бездобавочным цементом.

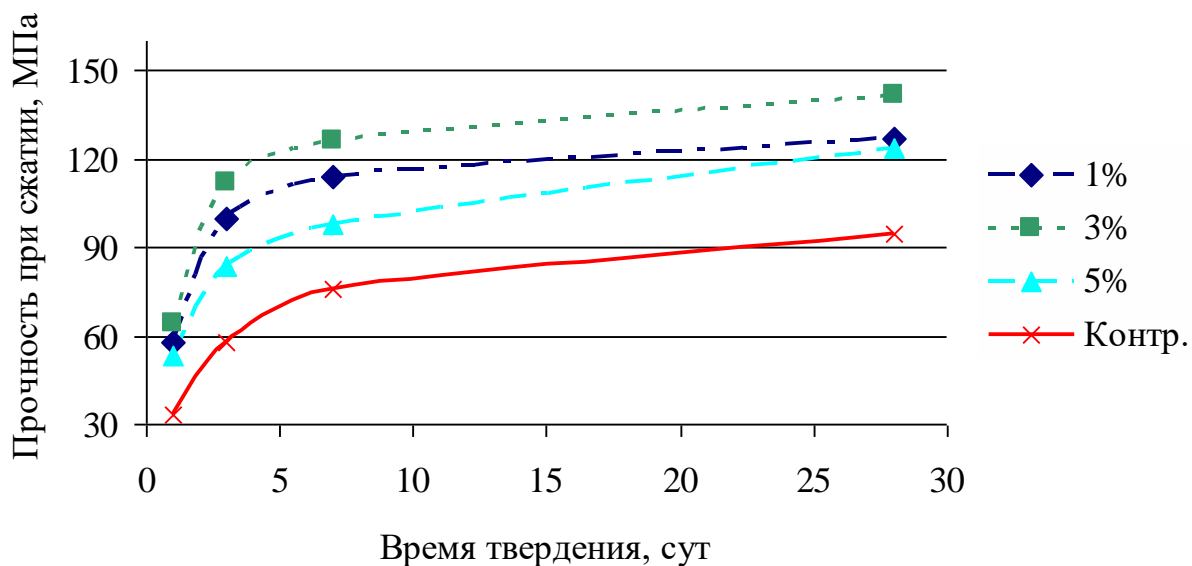


Рисунок 3.4 – Прочности при сжатии образцов с добавкой $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, активированной в РПА

Предел прочности образцов с добавкой $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ при изгибе в среднем была на 20-35% выше, чем у образцов без добавки в начальные сроки твердения, а в поздние сроки его превышение было на 20-25% (рисунок 3.5).

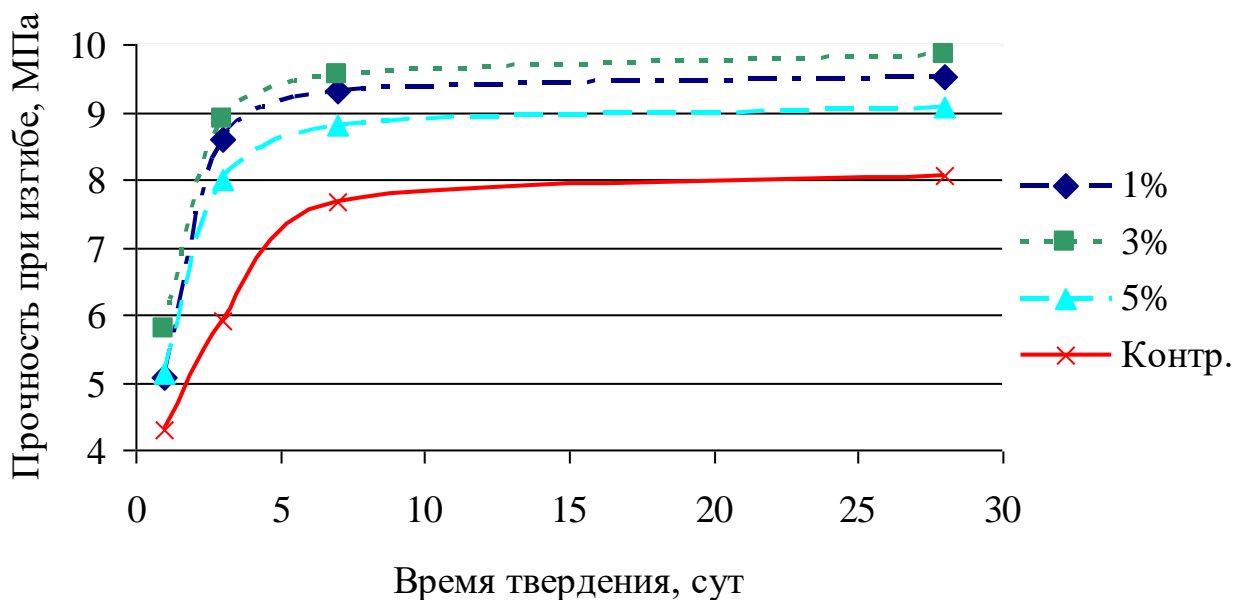


Рисунок 3.5 – Прочности при изгибе образцов с добавкой $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, активированной в РПА

Предел прочности при сжатии образцов из цемента с активированной микродисперсными добавкой $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]_{\text{РПА}}$ в количестве 1; 3; 5 % через 1 и 3 суток твердения на 50-80% выше предела прочности при сжатии образцов без добавок. Также к 28 суткам образцы с добавками продолжали набирать прочность, которая была больше на 20-40%, чем прочность бездобавочных образцов, а при пятипроцентном дозировании прочность была ниже (рисунок 3.6).

Предел прочности при изгибе у образцов с добавкой $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]_{\text{РПА}}$ кристаллогидратов в среднем была на 25-30% выше, чем у образцов без добавки в начальные сроки твердения, а в поздние сроки превышал на 15-20% (рисунки 3.8 и 3.9).

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что активированные кристаллические затравки, содержащих эттрингит приводят к значительному повышению его прочностных характеристик как в ранние, так и в более поздние сроки твердения.

Результаты определения прочности цементного камня с добавкой, полученной при перемешивании в мешалке, представлены на рисунках 3.6-3.9.

Предел прочности при сжатии образцов из цемента с добавкой $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, полученной в магнитной мешалке, с диапазоном дозирования 1; 3; 5% в начальный период твердения на 5-10% выше предела прочности при сжатии образцов без добавок (рисунок 3.6). К 28 суткам предел прочности образцов с добавкой больше на 7-13%, чем прочность бездобавочных образцов, а при дозировании добавки 5% был ниже на 15-20% (рисунок 3.7).

Предел прочности при изгибе образцов с добавкой, обработанной в РПА, был выше на 15-20% - 3сут. и 14-18% - 28 сут. по сравнению с прочностью цементного камня добавкой, обработанной в магнитной мешалке (рисунки 3.8-3.9).

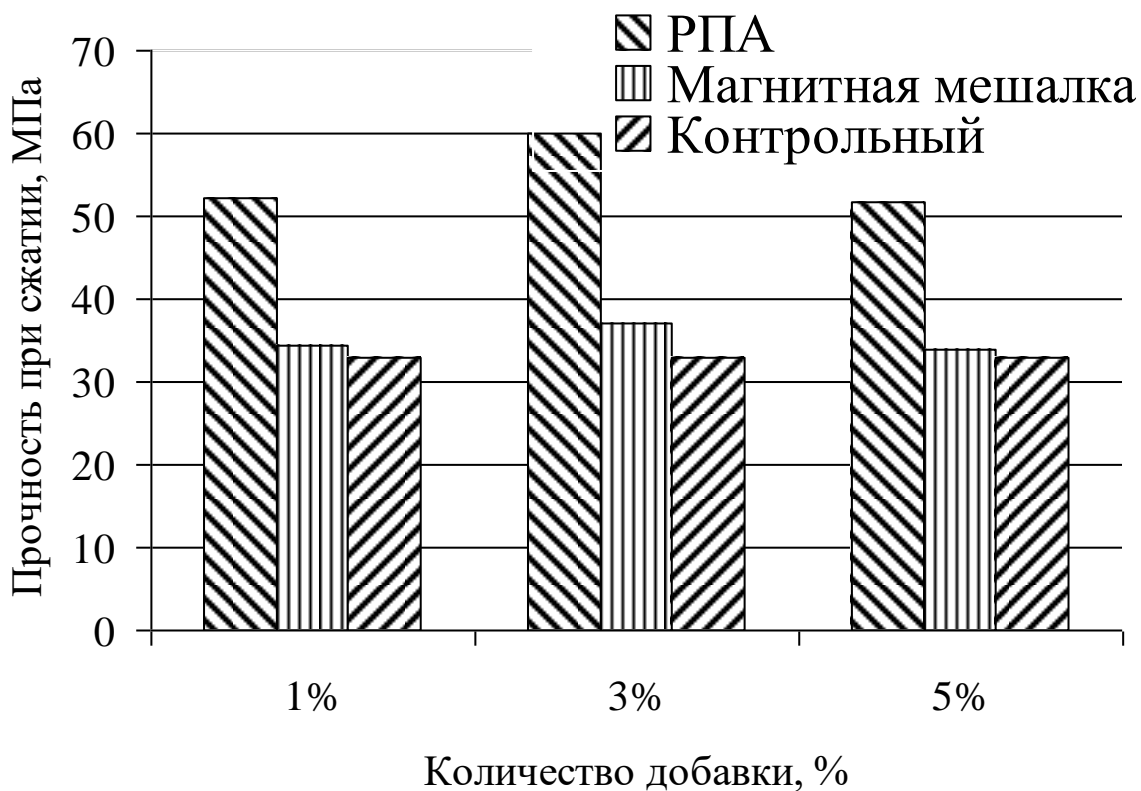


Рисунок 3.6 – Прочность при сжатии образцов с добавкой $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, активированной в РПА и перемешанной в магнитной мешалке, 3 сут

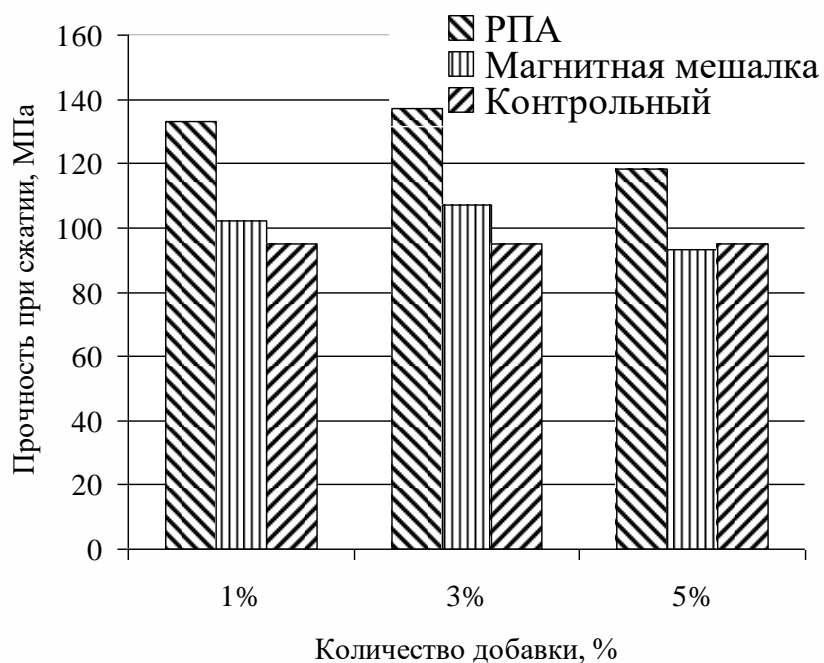


Рисунок 3.7 – Прочность при сжатии образцов с добавкой $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, активированной в РПА и перемешанной в магнитной мешалке, 28 сут

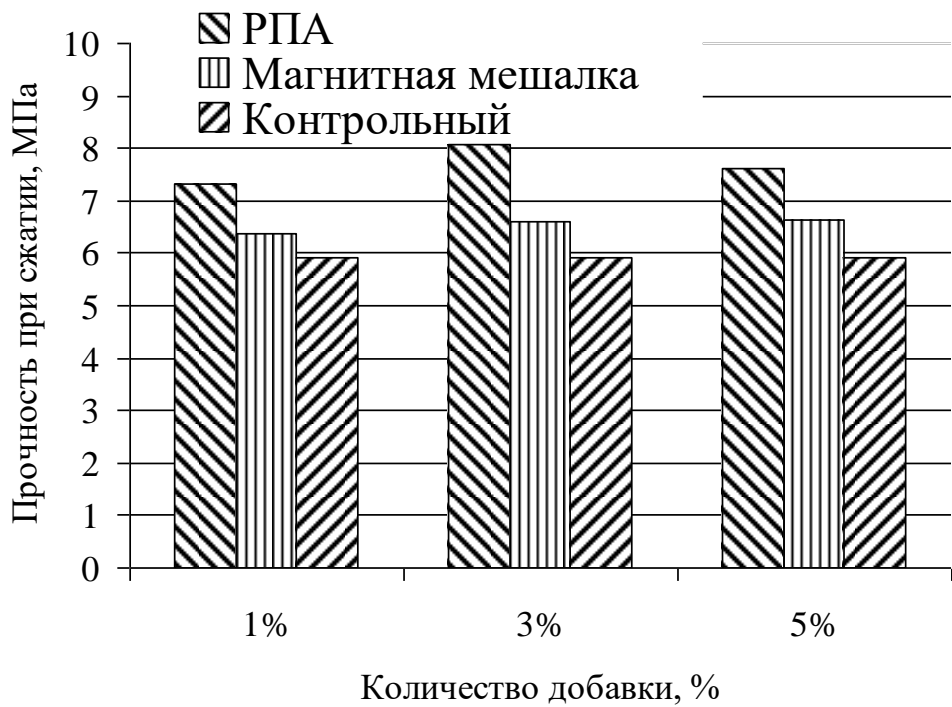


Рисунок 3.8 – Прочности при изгибе образцов с добавкой $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, активированной в РПА и перемешанной в магнитной мешалке, 3 сут

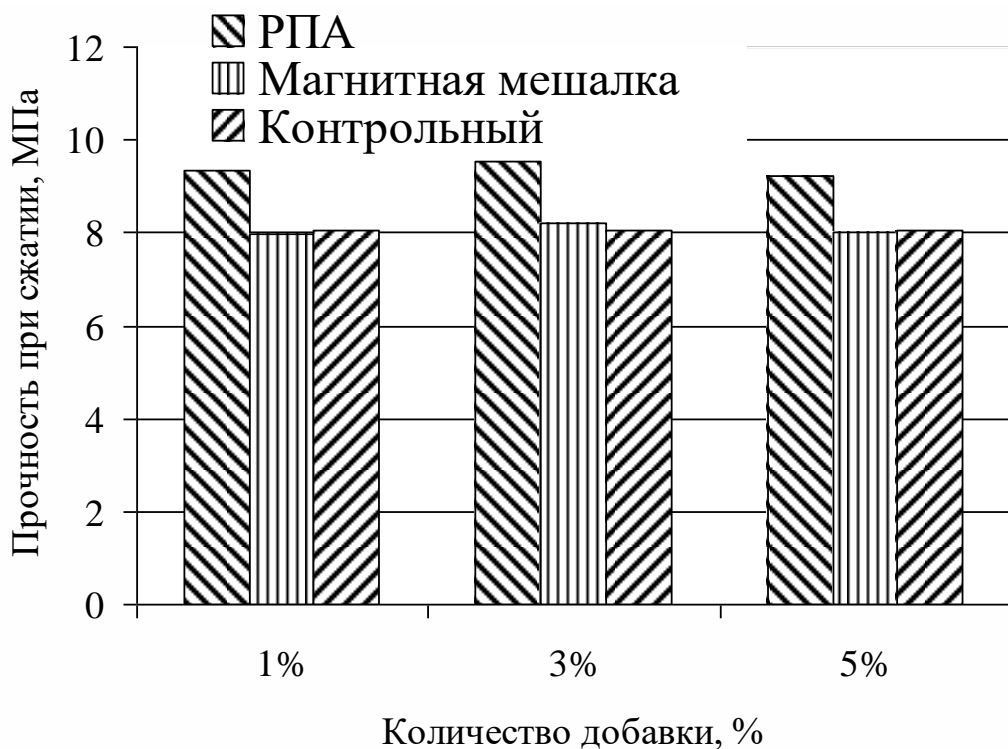


Рисунок 3.9 – Прочность при изгибе образцов с добавкой $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, активированной в РПА и в магнитной мешалке, 28 сут

Таким образом, оптимальной концентрацией активированной кристаллогидратной добавкой, приводящей к максимальному повышению прочности цементного камня, является величина 3% от массы цемента, дальнейшая дозировка приводит к снижению прочности. Использование активации добавки в РПА благоприятно влияет на прочностные характеристики цемента и намного увеличивает их по сравнению с прочностью, достигаемой при использовании добавки, получаемой перемешиванием в магнитной мешалке. Самые высокие результаты были получены при испытании цементов с добавкой $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$, активированной в РПА. Испытания показали, что эффективность влияния добавок, полученных при использовании магнитной мешалки, на прочность цемента ниже, чем обработанных в РПА. К тому же обработка в мешалке намного удлиняет процесс получения активной добавки. Поэтому в дальнейшей работе для испытаний цемента в соответствии с требованиями действующих стандартов использовали добавки, обработанные в РПА.

3.3 Влияние микродисперсных добавок на гидратацию и твердение цементного камня

Исследование фазового состава твердеющего цемента производили с применением РФА, ДТА и других методов физико-химического анализа. Результаты исследований представлены на нижеследующих рисунках и в таблицах.

По данным, представленным на рисунках 3.10-3.12, на рентгенограммах образцов трехсуточного твердения присутствуют дифракционные максимумы с $d = 9,71; 5,6; 3,89; 2,43 \text{ \AA}$ и др., указывающие на присутствие в нем этtringита, гидросиликата кальция C-S-H (II) с $d = 9,8; 3,08; 2,85; 2,00; 1,83; 1,56 \text{ \AA}$; портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с $d = 4,93; 3,11; 2,63; 1,92; 1,79; 1,49 \text{ \AA}$ и непрореагировавшего алита C_3S с $d = 3,03; 2,77; 2,6 \text{ \AA}$.

С течением времени и увеличением количества добавок интенсивность дифракционных максимумов этtringита увеличивалась, а интенсивность

дифракционных максимумов Ca(OH)_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и алита уменьшалась. На рентгенограмме пики гипса очень слабые по сравнению с другими, поэтому изменение его содержания на рентгенограмме оценивали по количеству импульсов/минут (таблица 3.3). Интенсивность пиков гидратных соединений, новообразований в образцах с различными добавками твердеющих одинаковое время увеличивается.

Уменьшение Ca(OH)_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ связано с ростом кристаллов гидросульфатоалюмината кальция, который также способствовал более интенсивной гидратации минерала цемента алита.

Ускорение гидратации минералов портландцементного клинкера в присутствии кристаллизационных компонентов объясняется их модифицирующим влиянием на фазовый состав и морфологию гидратных новообразований.

Таблица 3.3 – Интенсивность пиков гидратных соединений Ca(OH)_2 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в твердеющем цементном камне с добавкой $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$

Межплоскостное расстояние, Å	Контроль- ный		CaO + Al ₂ (SO ₄) ₃						Примечание	
			1%		3%		5%			
	Время твердения, сут.									
	3	28	3	28	3	28	3	28		
7,59	21	29	29	19	21	24	27	17	CaSO ₄ ·2H ₂ O	
4,28	28	23	20	11	16	11	16	14		
4,92	389	395	368	392	327	336	359	400	Ca(OH) ₂	
2,63	448	512	452	477	467	519	503	535		

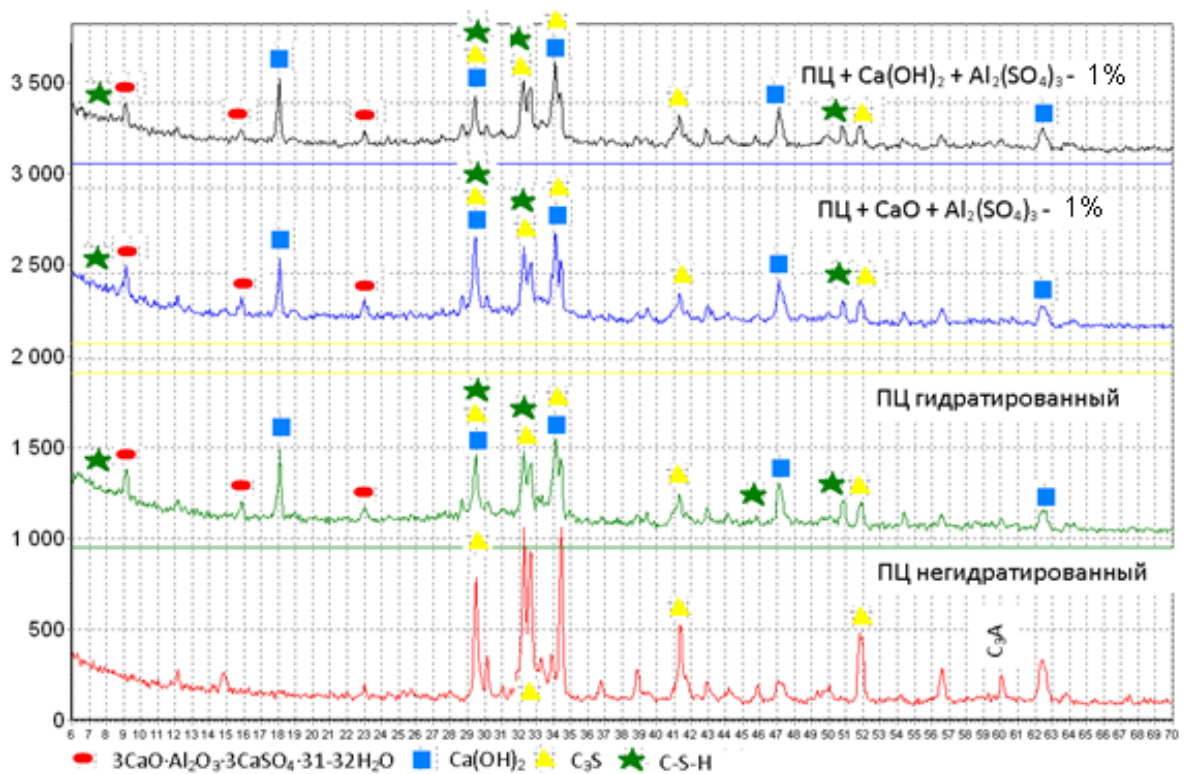


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы цементных образцов с микродисперсными добавками (1%) через 3 сут твердения

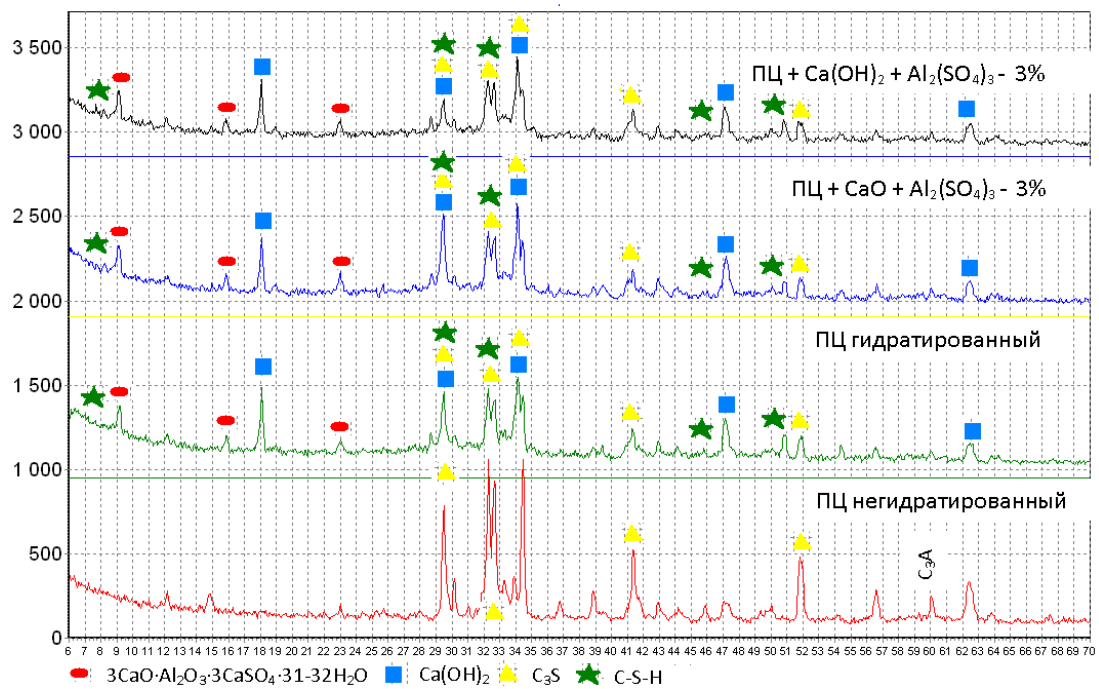


Рисунок 3.11 – Рентгенограммы цементных образцов с 3% добавок через 3 сут твердения

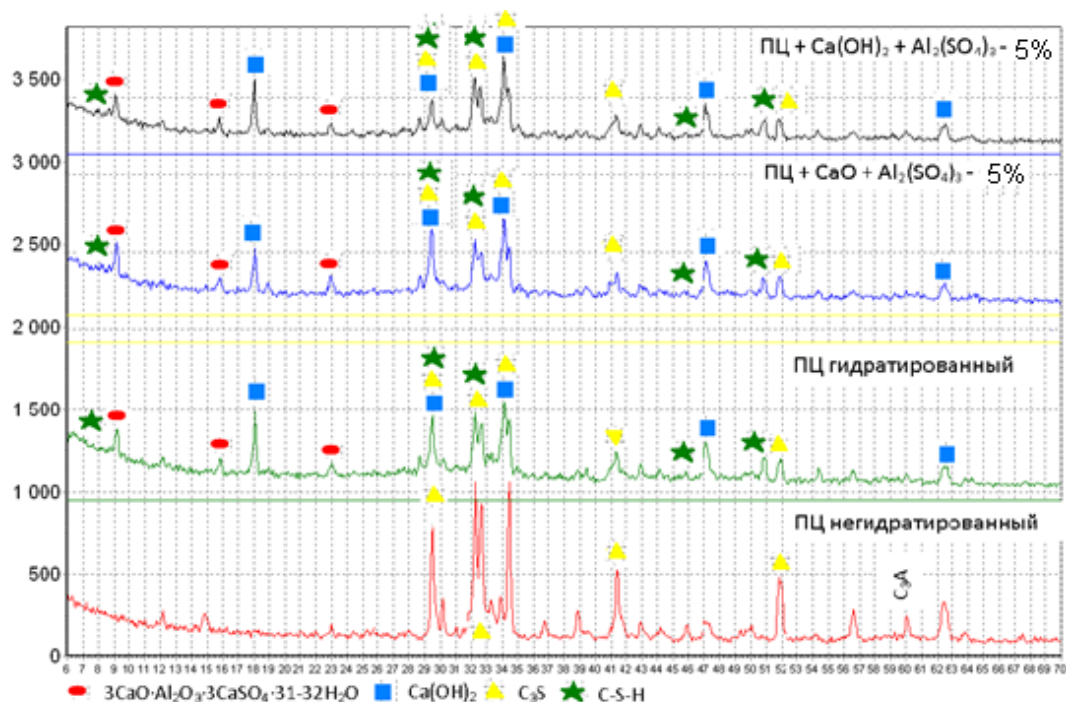


Рисунок 3.12 – Рентгенограммы цементных образцов с 5% добавок через 3 сут твердения

К 28 суткам твердения (рисунок 3.13-3.15) наблюдается снижение интенсивности пика алита и повышение степени гидратации до 80% при введении добавки до 5% (таблица 3.4). Это свидетельствует о том, что эттрингит ускоряет процесс гидратации и структурообразование цементного камня. Эти данные согласуются с результатами определения, полученными ДТА.

Таблица 3.4 – Степень гидратации цемента

Время твердения, сут	Степень гидратации, %							
	ПЦ гидрат.	ПЦ + добавка [CaO + Al ₂ (SO ₄) ₃]			ПЦ+ добавка [Ca(OH) ₂ + Al ₂ (SO ₄) ₃]			
		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

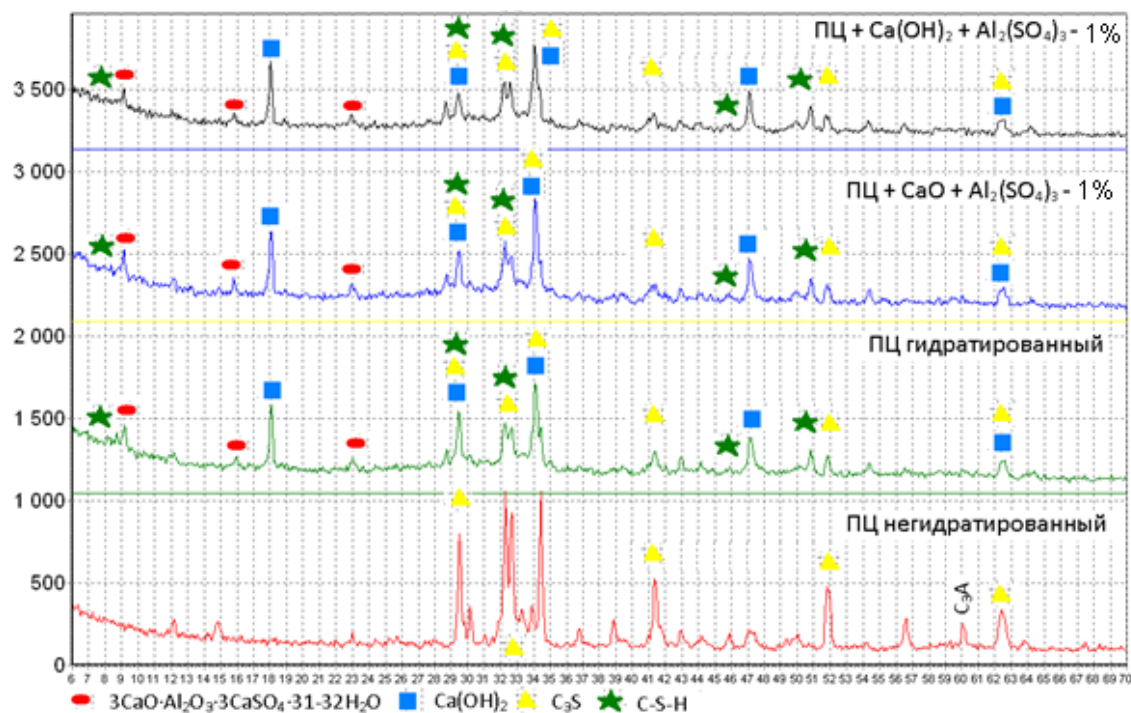


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы цементных образцов с 1% добавок, 28 сут твердения

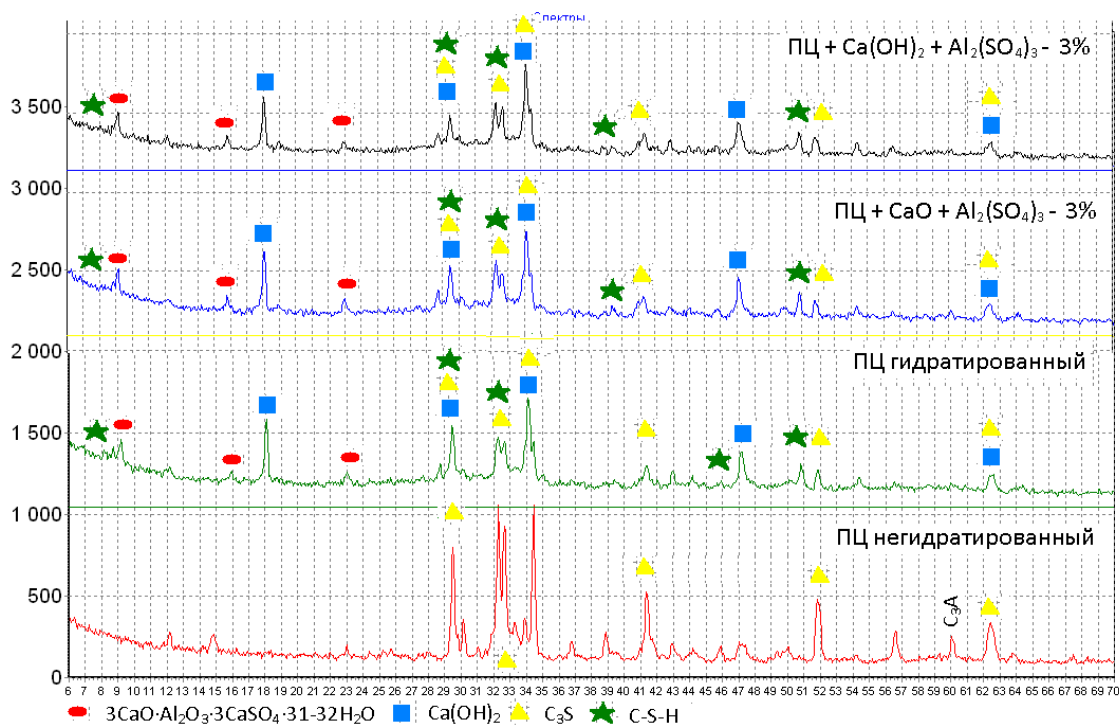


Рисунок 3.14 – Рентгенограммы цементных образцов с 3% добавок, 28 сут твердения

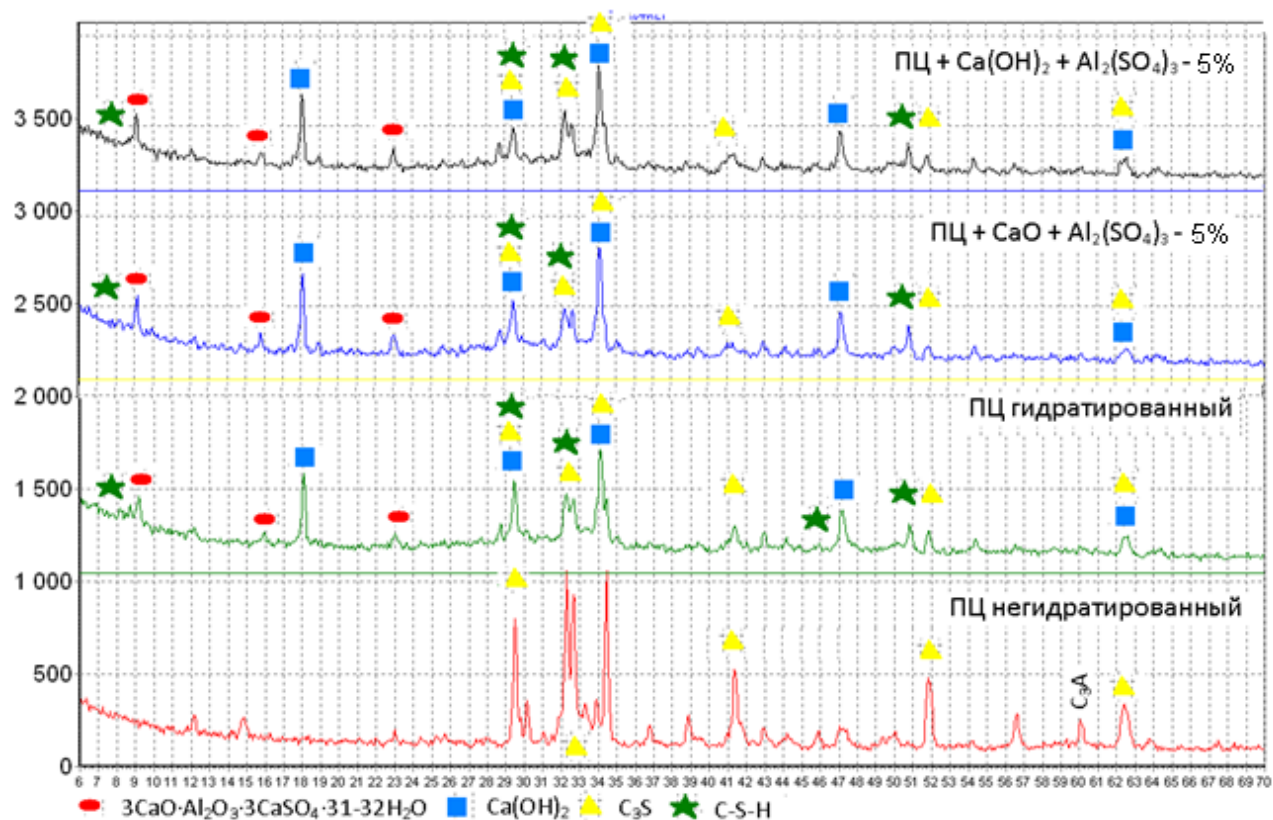


Рисунок 3.15 – Рентгенограммы цементных образцов с добавками 5% через 28 сут твердения

По данным таблицы 3.4, степень гидратации цемента увеличивается с повышением дозировки обеих видов добавок. При этом, даже введение добавок в количестве 1% степень гидратации выше на 5 %, чем степень гидратации образцов без добавок. При более высоких дозировках добавок степень гидратации цемента с добавкой превышает на 15% по сравнению с бездобавочным цементом.

На кривых ДТА образцов (28 сут), представленных на рисунках 3.16-3.21, присутствует эндотермический эффект, соответствующий сумме двух эффектов – процесс дегидратации гидросиликатов и этtringита.

Температура и интенсивность эндотермических эффектов, соответствующих дегидратации гидратных соединений, в этих образцах существенно не менялась. Первый, довольно большой эндотермический эффект, составляющий сумму двух эндотермических эффектов процесса дегидратации гидросиликатов и этtringита наблюдается при 140-150°C, относительно

небольшой эндоэффект при 510°C соответствовал дегидратации портландита. Кроме того, отмечено наличие небольшого эффекта в области 800-820°C принадлежащий переходу гидросиликатов кальция в воластанит. У образцов с микродисперсными добавками кристаллогидратов несколько уменьшилась площадь эффекта, характеризующая дегидратацию гидроксида кальция, что соответствует уменьшению его количества и подтверждает данные РФА. При введении добавки $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в количестве 3% (3 сут) температура окончательной дегидратации гидратных соединений увеличилась до 816°C, а использование добавки $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в таком же количестве (3 сут) до 811°C, что указывает на наличие небольшого количества карбонатов кальция в цементном камне.

Количество связанной воды в образцах без добавок через 3 суток было меньше на 14% по сравнению с образцами с добавкой $\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ дозировкой 3% и на 11% по сравнению с образцами с добавкой $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ дозировкой 3%. К 28 суткам количество связанной воды увеличилось, было ниже на 5% (таблица 3.5). Количество гидроксида кальция уменьшилось, что, вероятно, вызвано интенсификацией процесса гидратации с одной стороны, и ростом кристаллов этtringита с другой.

Таблица 3.5 – Количество связанной воды, %

Время твердения, сут.	Количество связанной воды, %		
	ПЦ гидрат.	ПЦ с добавками	
		$\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 3\%$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 3\%$
3 сут	17	19,4	19
28 сут	19	20,8	20

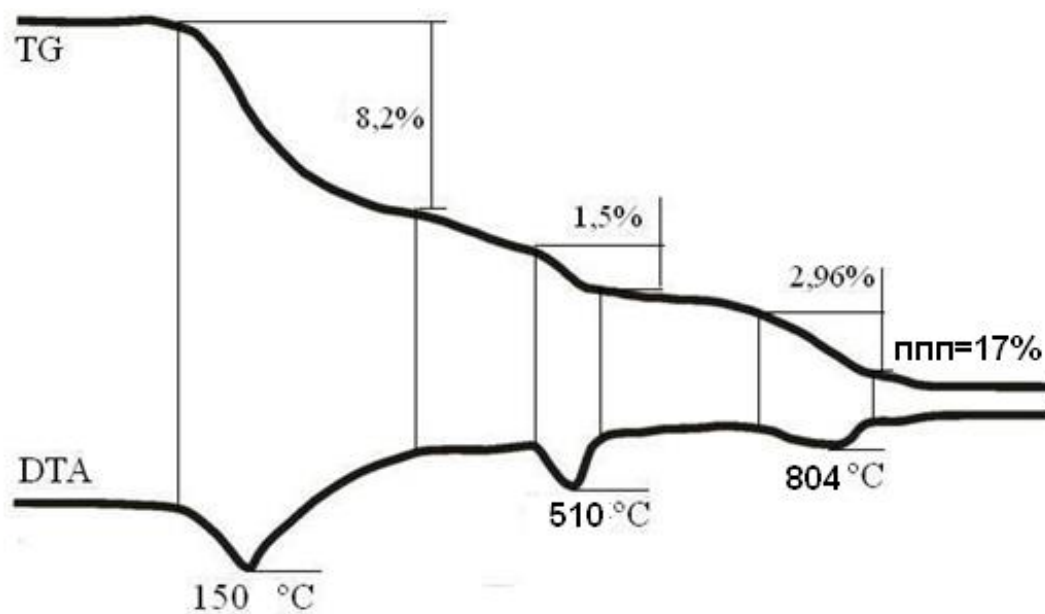


Рисунок 3.16 – Кривые ДТА цементного камня (контрольный образец через 3сут твердения)

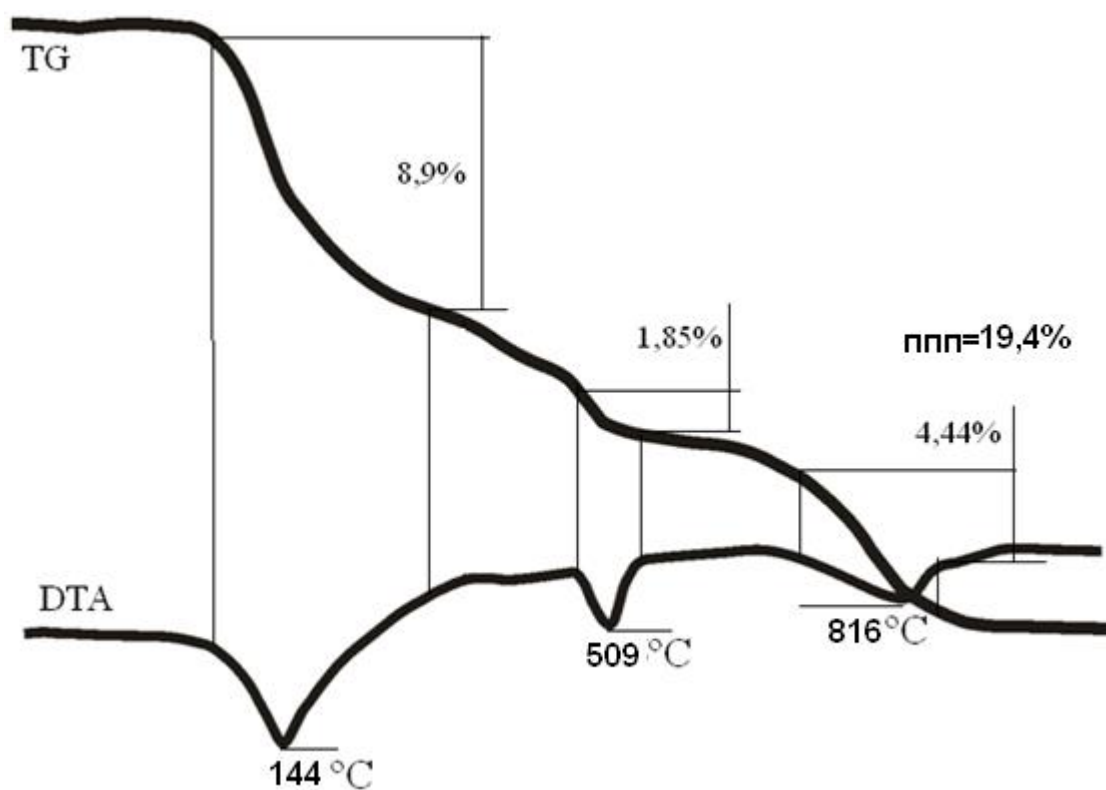


Рисунок 3.17 – Дериватограмма цементного камня с 3% добавкой $[CaO+Al_2(SO_4)_3]$ через 3 сут твердения

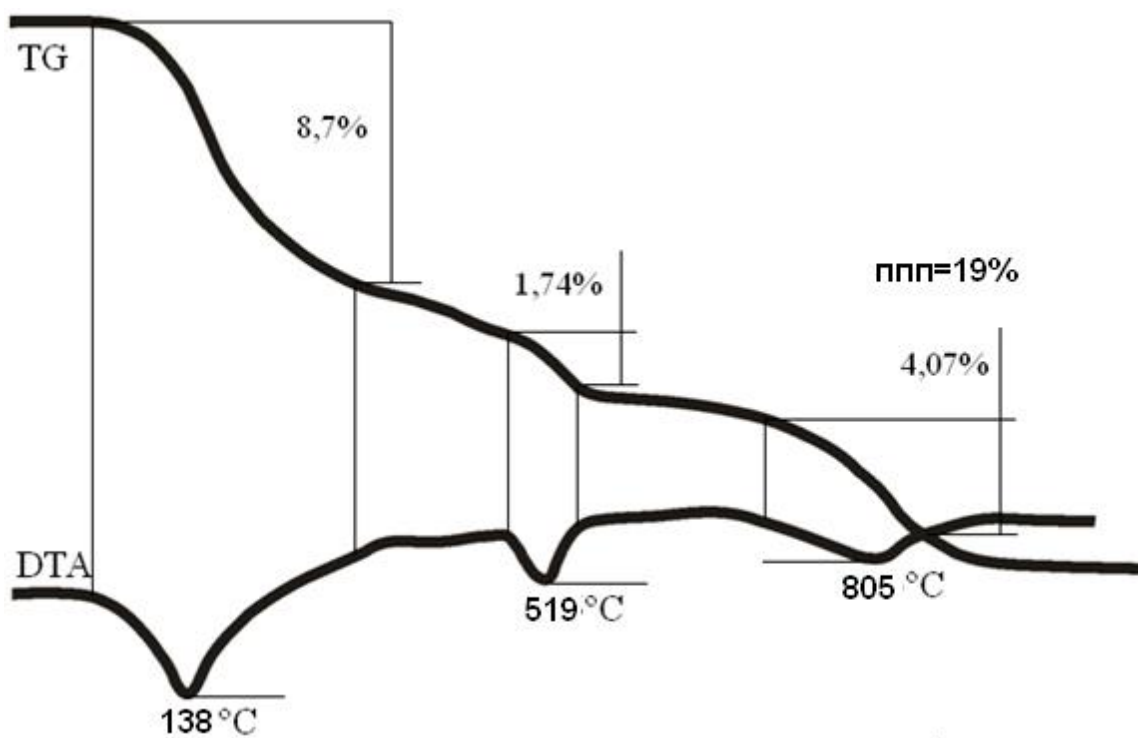


Рисунок 3.18 – Дериватограмма цементного камня с 3% добавкой $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ через 3 сут твердения

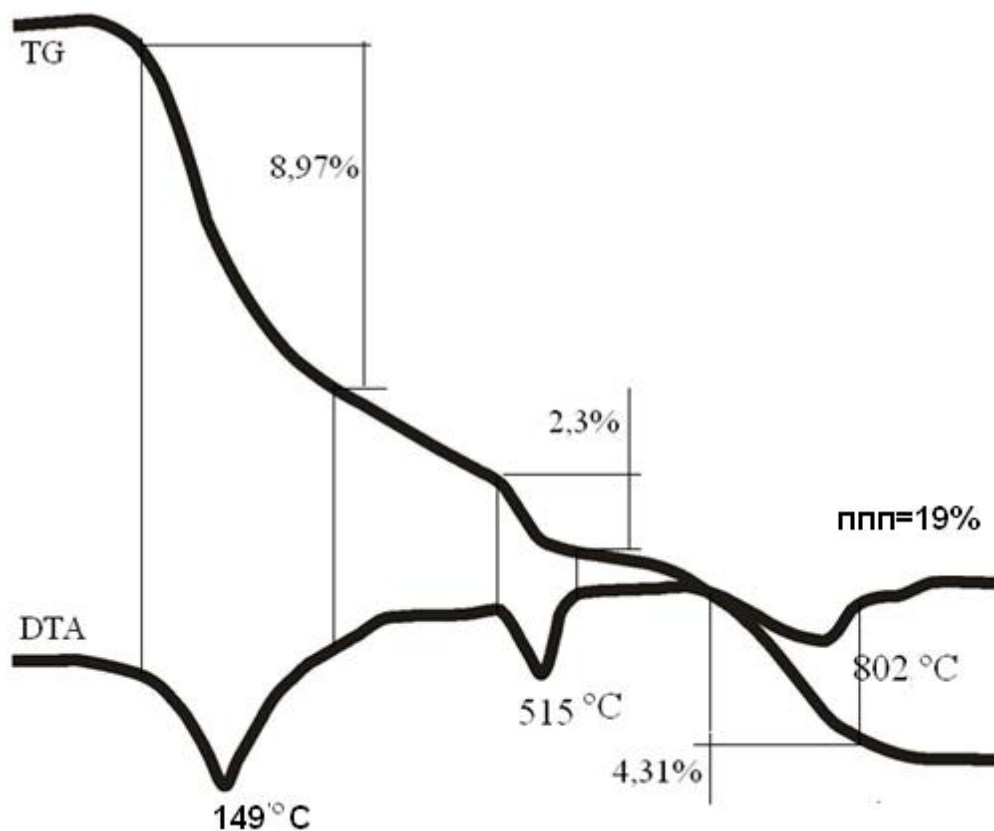


Рисунок 3.19 – Дериватограмма цементного камня контрольного образца через 28 сут твердения

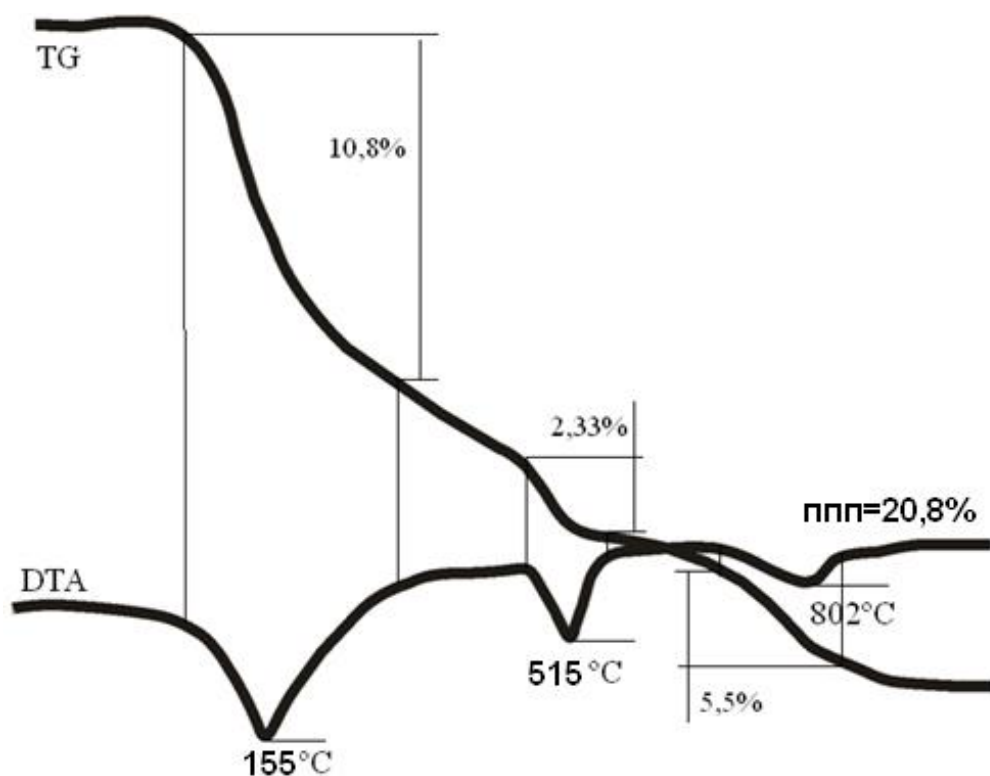


Рисунок 3.20 – Дериватограмма цементного камня с 3% добавкой $[\text{CaO}+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ через 28 сут твердения

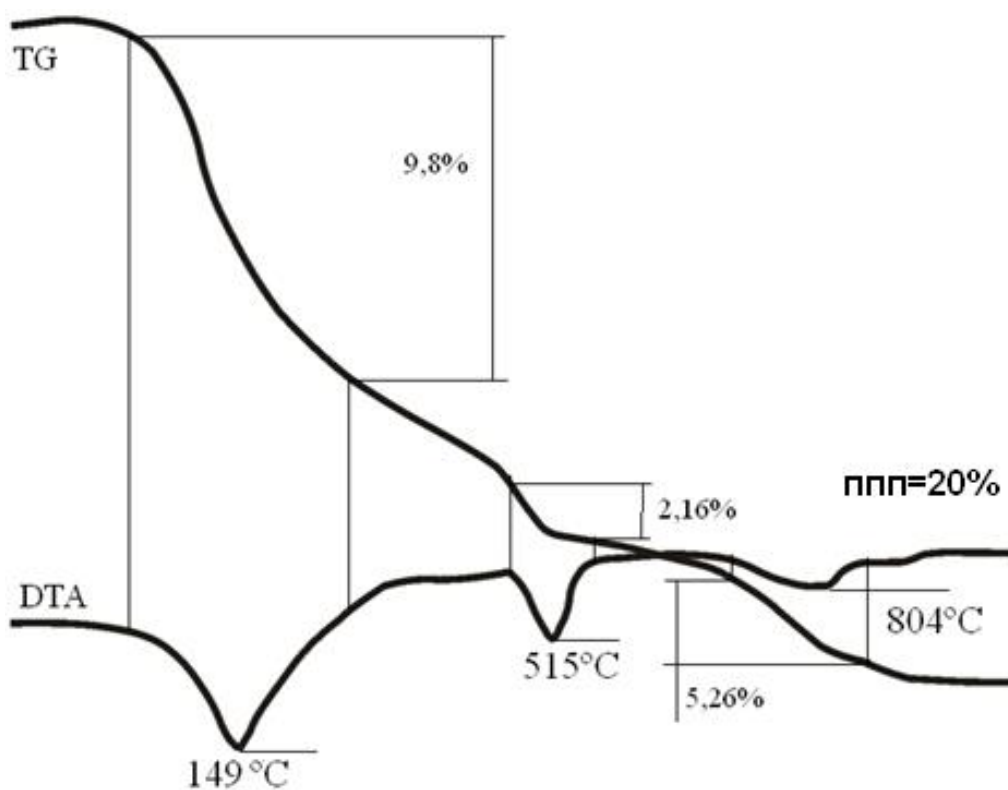


Рисунок 3.21 – Дериватограмма цементного камня с 3% добавкой $[\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ через 28 сут твердения

Таким образом, на основании данных рентгенофазового анализа можно сделать выводы, что присутствие микродисперсных добавок кристаллогидратов в цементном камне изменяет фазовый состав гидратных новообразований в сторону увеличения количества гидросиликатов кальция.

Результаты ДТА свидетельствуют об увеличении степени гидратации цемента в присутствии добавки кристаллогидрата. На дериватограмме наблюдается несколько эндотермических эффектов при 150, 510, 800 °С, которые определяют дегидратацию соответствующих гидратных соединений.

Повышение скорости гидратации обусловлено уменьшением экранирующего действия гидратных оболочек на зернах цемента за счет роста кристаллов новообразований на затравках кристаллизации и в пространстве между частицами.

Об этом свидетельствуют результаты исследования пористости цементного камня. Затвердевший цементный камень можно представить, как матрицу из продуктов гидратации, в которой распложены негидратированные исходные зерна вперемешку с порами. Затвердевший цемент представляет собой так называемый «микробетон». С увеличением времени твердения размер исходных зерен цемента и размер пор уменьшаются.

Пористость обычного цементного камня, твердеющего 1-3 месяца, составляет примерно 20-30%, при этом размер пор колеблется в пределах 1 мм-10 нм. Такая большая пористость обусловлена двумя факторами. Во-первых, плохой упаковкой цементных частиц, имеющих неправильную форму, во-вторых тем, что образующиеся гидраты в результате явления диспергации не всегда эффективно заполняют пространство между цементными зернами, занятые водой. Это происходит, несмотря на то, что общий объем твердой фазы увеличивается при гидратации примерно вдвое.

Микродисперсные добавки увеличивают прочность вяжущего не только в результате увеличения степени гидратации при кристаллизации новообразований на их поверхности, но также за счет уплотнения структуры,

которое происходит при кристаллизации новообразований на мелких частицах, внесенных извне и располагающихся в порах цементного камня. В результате этого увеличивается плотность и число контактов между отдельными гидратами, а, следовательно, и прочность. Анализу были подвергнуты образцы с добавками кристаллогидратов $[\text{CaO}+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ с дозировкой добавки 1; 3; 5% твердевших в течение 3 суток и 28 суток у которых была определена открытая пористость (рисунок 3.22).

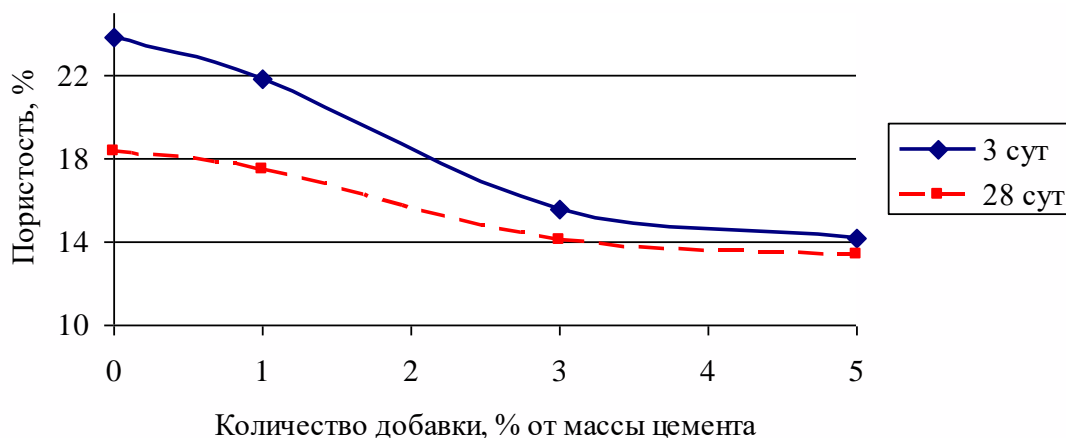


Рисунок 3.22 – Пористость цементного камня в зависимости от количества добавки

На графике отчетливо видно, что пористость образцов твердеющих 3 и 28 суток значительно уменьшается при дозировании добавки 1-3% по сравнению с пористостью бездобавочных образцов.

Таким образом, добавка, состоящая из активированных кристаллогидратов, приводит к значительному уменьшению пористости, формированию начальной плотной упаковки и подтверждает испытания на прочность. Начальная более плотная упаковка, высокая дисперсность новообразований в образцах с активированными добавками способствует формированию плотной и прочной структуры цементного камня. Полученные результаты хорошо согласуются с данными электронной микроскопии.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры цементного камня с микродисперсными добавками, полученными гидродинамической активацией химических реагентов, введенных в виде

суспензии с водой затворения, показали, что структура цементного камня через 3 суток гидратации представляет собой в основном гидросиликатами кальция и равномерно распределенными кристаллами этtringита. Размер кристаллов этtringита составлял от 5 до 10 мкм с отношением длины к диаметру равным 25-30. Наблюдали также наличие кристаллов размером менее 5 мкм (рисунки 3.24-3.26). В образцах без добавок присутствовали гидросиликаты кальция, кристаллы гидроксида кальция, редко встречались кристаллы этtringита с отношением длины к диаметру – 10-15 (рисунок 3.23).

Результаты изучения микроструктуры цементного камня с добавками кристаллогидратов подтверждают результаты прочностных характеристик и исследования фазового состава продуктов гидратации, подчеркивая образование у цементных образцов с активированными добавками более плотного, хорошо закристаллизованного цементного камня. Эти данные хорошо коррелируются с результатами исследования степени гидратации цемента и пористостью цементного камня.

Микродисперсные добавки вводились в виде суспензии, в твердой фазе этих суспензий, как было показано выше, имеются мельчайшие кристаллы этtringита.

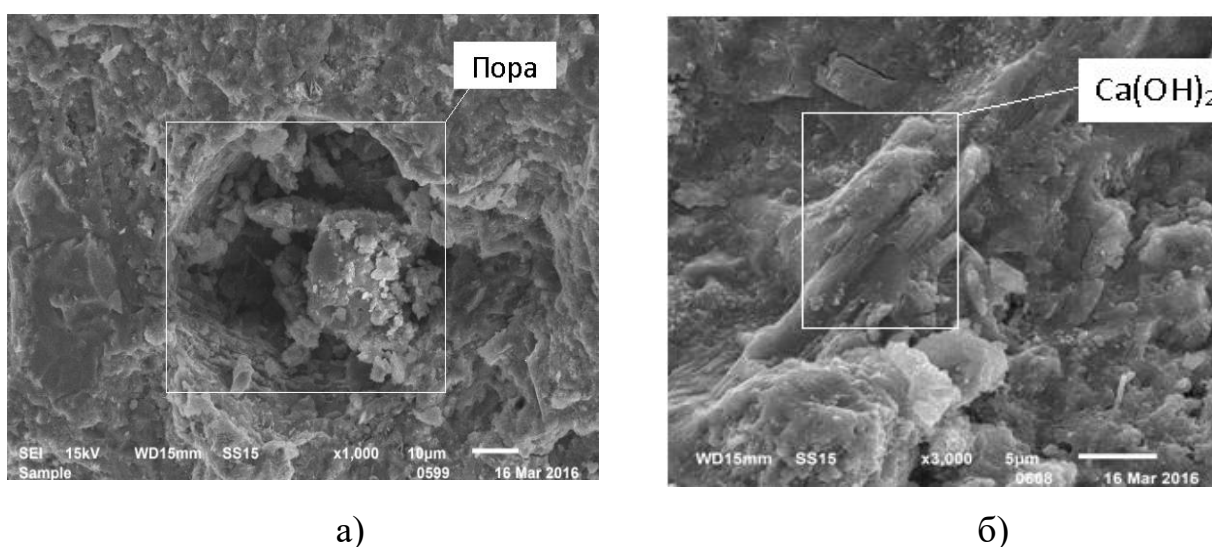
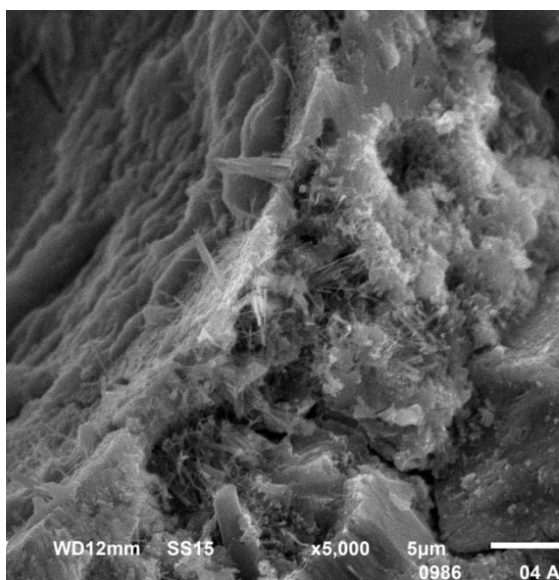
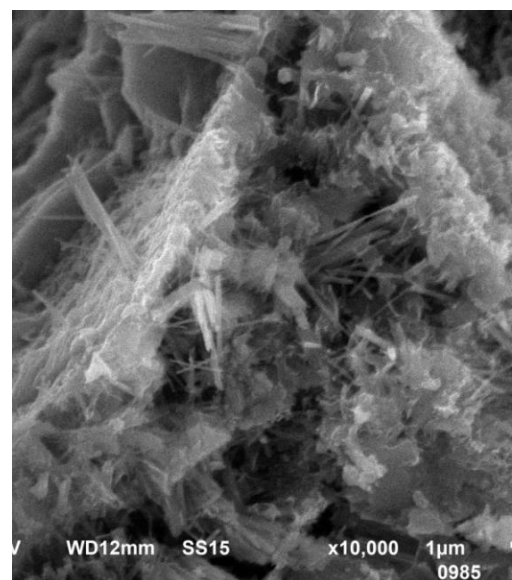


Рисунок 3.23 - Микроструктура цементного камня контрольного образца, 3 сут: а) ув. x1000; б) ув. x3000

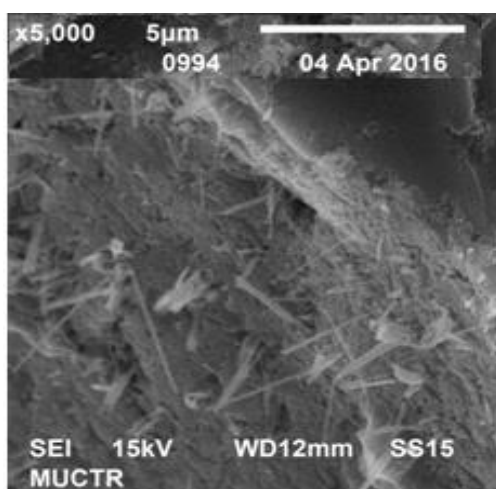


а)

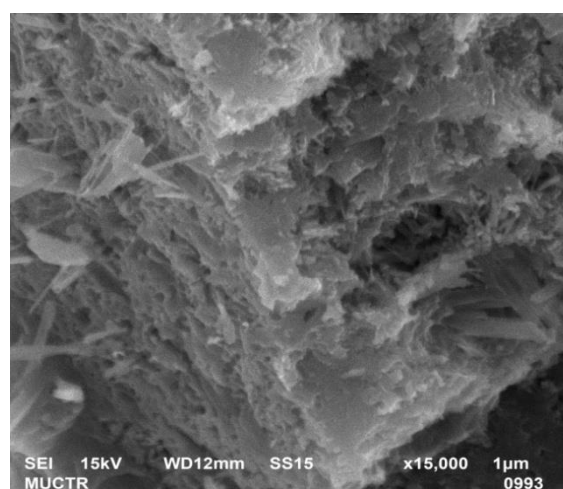


б)

Рисунок 3.24 – Микроструктура цементного камня с 1% добавкой $[\text{CaO}+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ через 3 сут твердения: а) ув. x5000; б) ув. x10 000

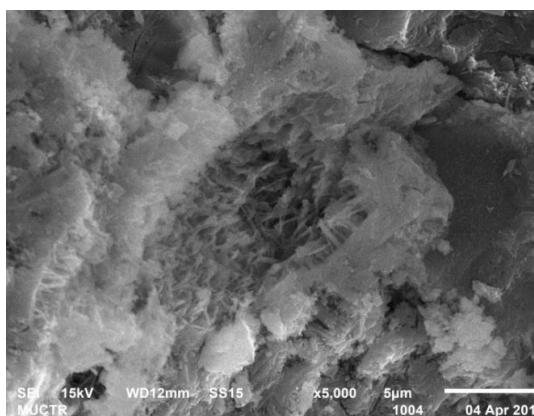


а)

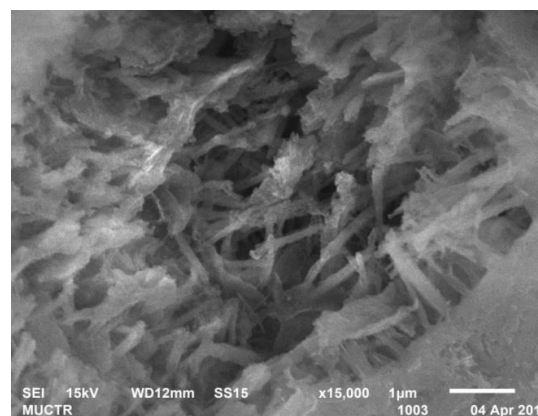


б)

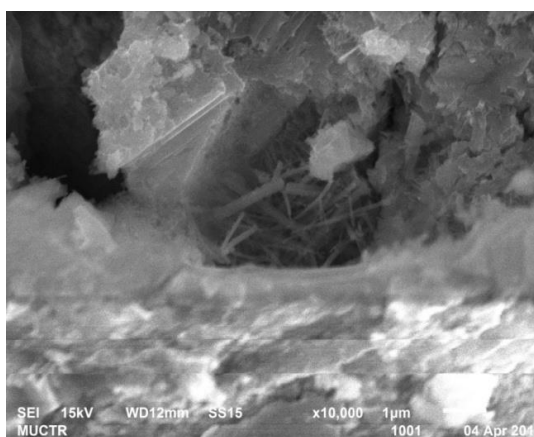
Рисунок 3.25 – Микроструктура цементного камня с 3% добавкой $\text{CaO}+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3 сут твердения: а) ув. x5000; б) ув. x15 000.



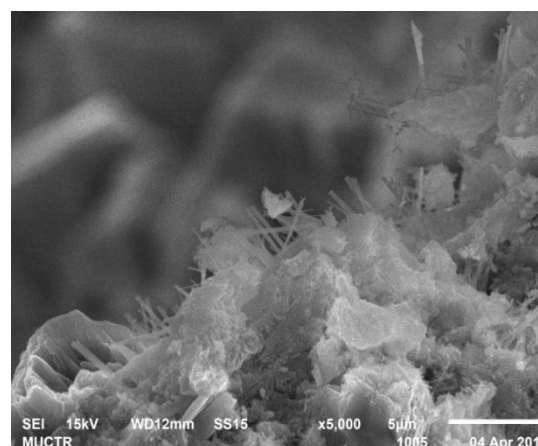
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.26 – Микроструктура цементного камня с 5% добавкой $[\text{CaO}+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 3 сут твердения:

а) ув. x5000; б) ув. x15 000; в) ув. x10 000; г) ув. x5000

При введении добавок кристаллогидратов в состав цемента значительно увеличивается скорость формирования кристаллов этtringита. Это в свою очередь отражается на микроструктуре затвердевшего цемента с микродисперсными добавками, а именно, кристаллы этtringита равномерно распределяются по структуре образца. Высокая скорость роста кристаллов этtringита подтверждается большим показателем отношения величин длины к диаметру данных кристаллов. Равномерное распределение таких кристаллов в структуре твердеющего цемента, особенно в порах цементного камня, благоприятно сказывается на его прочности, особенно на прочности при изгибе вследствие армирующего действия кристаллов.

3.4 Выводы

Проведены сравнительные исследования характеристик добавок кристаллогидратов, полученных в различных аппаратах, в частности, при использовании магнитной мешалки и РПА. Выявлена эффективность использования роторно-пульсационного аппарата (РПА) в качестве активизатора для получения микродисперсных добавок кристаллогидратов.

Установлено, что при добавлении к цементу указанных добавок сроки схватывания несколько сократились, водопотребность вяжущего практически не изменилась, прочность при сжатии увеличилась на 20-50% в ранние сроки твердения. Самые высокие результаты получены при работе с добавкой $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ активированной в РПА.

Обнаружено, что в присутствии микродисперсных добавок кристаллогидратов в цементном камне, изменяется фазовый состав гидратных новообразований в сторону увеличения количества гидросиликатов кальция, данный факт подтверждается увеличением степени гидратации цемента. Использование добавок кристаллогидратов значительно увеличивает как скорость зародышеобразования, так и скорость формирования кристаллов этtringита и гидросиликатов кальция, это в свою очередь отражается на микроструктуре затвердевшего цемента с микродисперсными добавками, а именно происходит кольматация порового пространства и, соответственно, образование плотного и прочного цементного камня.

4 ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННОГО СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА НА ПРОЦЕССЫ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Для получения сверхбыстротвердеющих цементов в свое время были разработаны состав и технология сульфоалюминатного клинкера. Минералогический состав его представлен алюминатом $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (СА) и сульфоалюминатом кальция $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ($\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$) [108]. Цемент обладает высокой скоростью твердения, через 6 часов гидратации он достигает прочности в пределах 20-30 МПа. Для его производства требуется высокосортное глиноземсодержащее сырье, являющимся дефицитным и дорогостоящим материалом. Промышленностью используются более доступные сырьевые материалы, содержащие совместно с основным компонентом Al_2O_3 и оксид кремния. Поэтому на цементных заводах выпускается, в основном, белитосульфоалюминатный цемент, в составе которого наряду с указанными минералами содержится белитовая фаза. Соответственно прочность цемента ниже достигаемого сульфоалюминатным цементом и клинкер используется в качестве добавки к портландцементу для получения расширяющихся и напрягающих цементов. Учитывая результаты исследований, изложенные в разд.3, интересным является исследовать влияние активации сульфоалюминатнобелитового цемента (далее САК) в РПА и возможность его использования в качестве добавки к портландцементу для улучшения его технических свойств.

Следует также отметить, что некоторые организации выпускают материалы, называемые модификаторами бетона, используемые для повышения прочности цементного камня и бетона [126, 142].

В частности, для повышения прочности цемента (бетона) предлагается суспензия корпорации BASF «Master X-Seed 100» на основе гидросиликатов кальция для ускорения гидратации цемента в ранние сроки твердения. В связи с этим представляет интерес исследовать сравнительное влияние этой добавки и САК, содержащие разные по природе кристаллогидраты (этtringит и гидросиликаты кальция), на гидратацию и твердение портландцемента.

4.1 Исследование состава продуктов гидратации САК после гидродинамической обработки в РПА

При изучении влияния обработки в РПА на гранулометрический состав добавки было обнаружено смещение гранулометрического состава в область мелких фракций. Через 3 мин после обработки САК наблюдается резкое увеличение количества частиц размером 10 мкм и менее в сравнении с их количеством в исходном сульфоалюминатном цементе (рисунок 4.1).

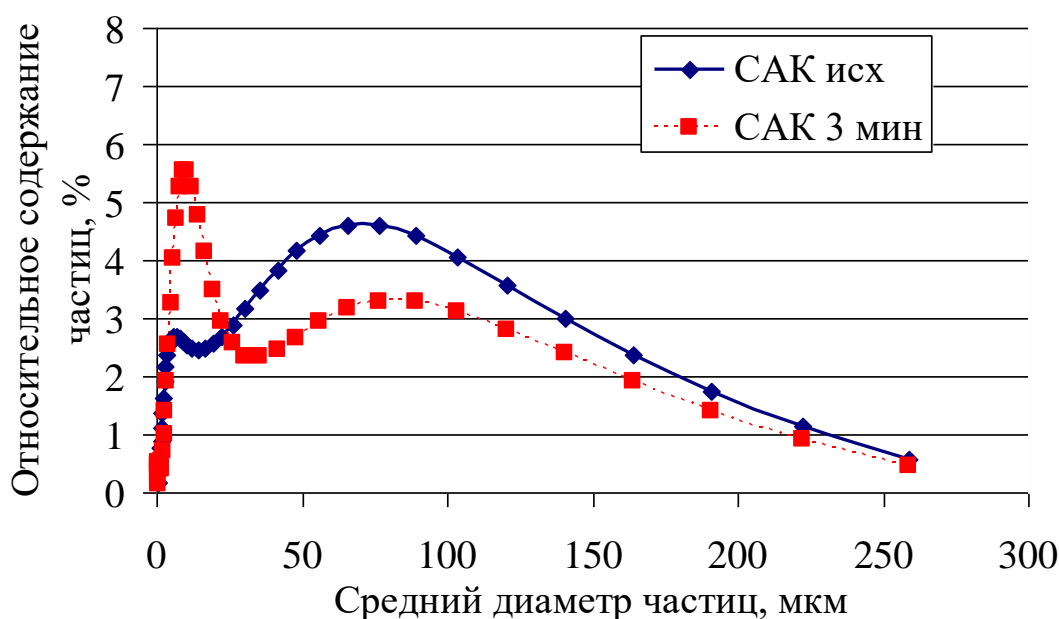
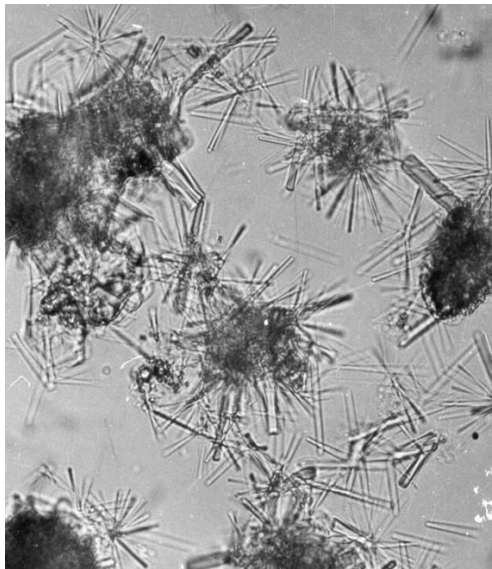
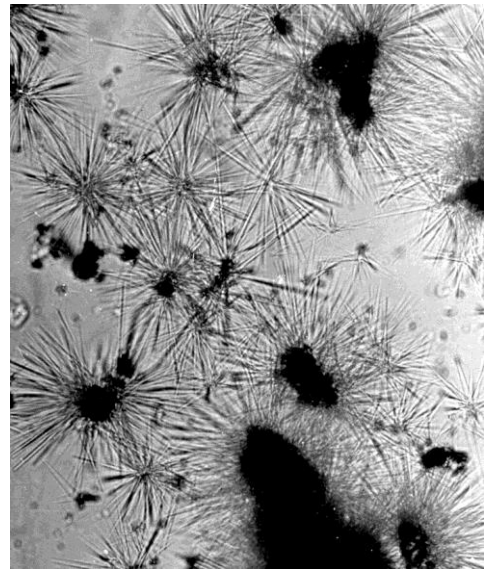


Рисунок 4.1 – Изменение гранулометрического состава САК в зависимости от времени обработки в РПА

При дальнейшем увеличении обработки САК в РПА происходит некоторое увеличение размера частиц. Это связано с тем, что в активированном цементе возникающие мельчайшие частицы быстро взаимодействуют между собой с образованием более крупных агрегатов, что и отражается на гранулометрическом составе обработанного в РПА материала. Интенсивная обработка исходных компонентов в водной среде способствует образованию большого количества продуктов гидратации в жидкой фазе, выполняющих роль затравок для гидратных соединений, которые образуются при взаимодействии цемента с водой. Это наглядно видно на фотографии препаратов, при их просмотре в оптическом микроскопе (рисунок 4.2).



а)



б)

Рисунок 4.2 – Микрофотографии препаратов САК, обработанного в РПА в течение 3 мин (а) и 7 мин (б)

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 ($N_g=1,520$; $N_p=1,503$), зёрнами неправильной формы с разным коэффициентом преломления в пределах $N_{cp}= 1,50 -1,60$, которые можно отнести к гидроксиду алюминия и гидросиликатам кальция.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в результате интенсивных воздействий на обрабатываемую среду в исследуемом образце присутствует 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 $d =2,82; 2,30; 2,23; 2,01 \text{ \AA}$ (рисунок 4.3).

По данным термографических исследований на кривых ДТА имеются эндоэффекты при $130-140^{\circ}\text{C}$, $200-300^{\circ}\text{C}$ и $790-800^{\circ}\text{C}$ (рисунок 4.4).

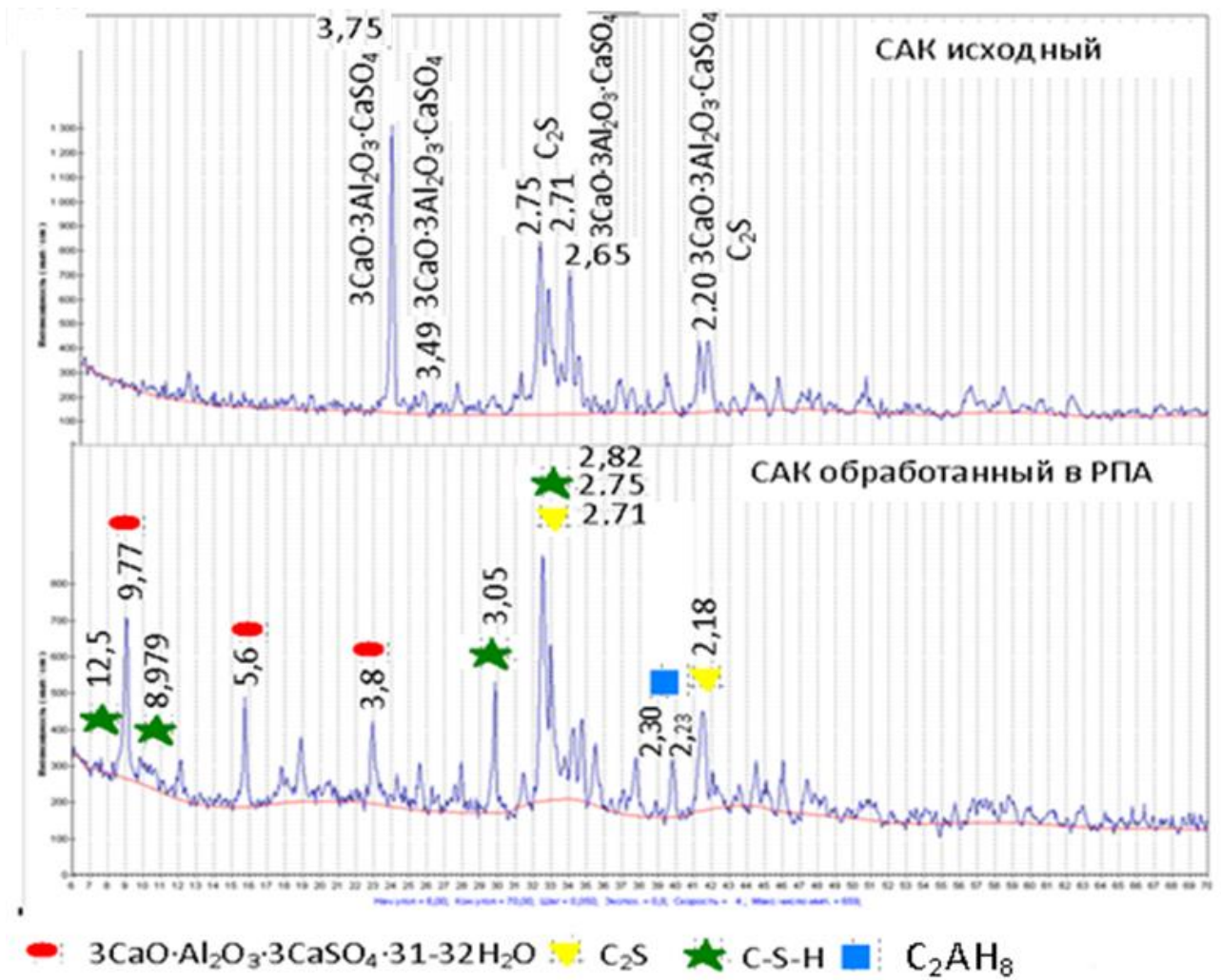


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы САК до (сверху) и после (снизу) обработки в РПА

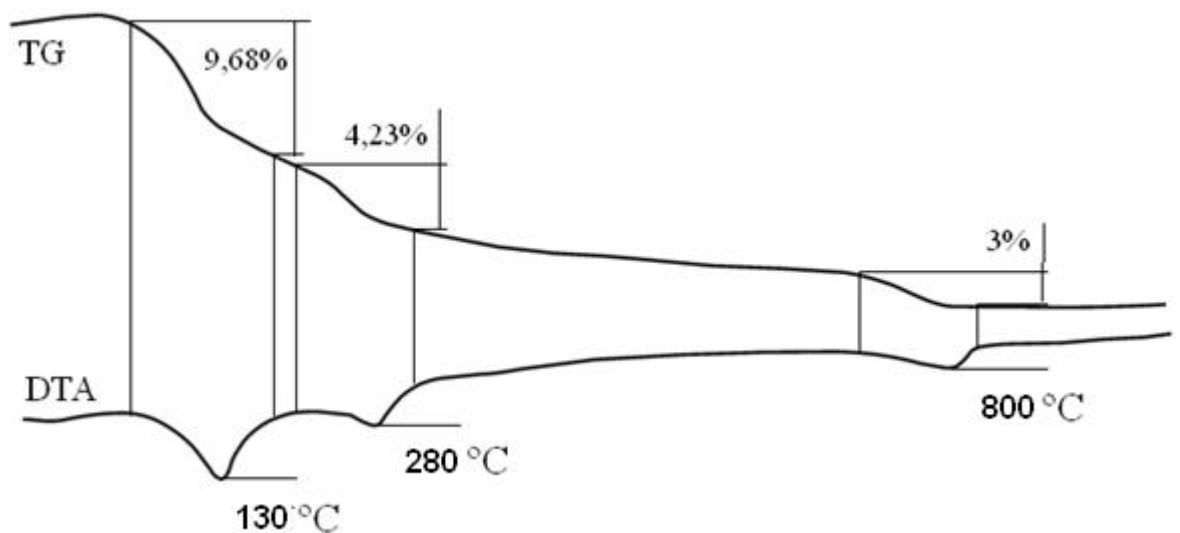
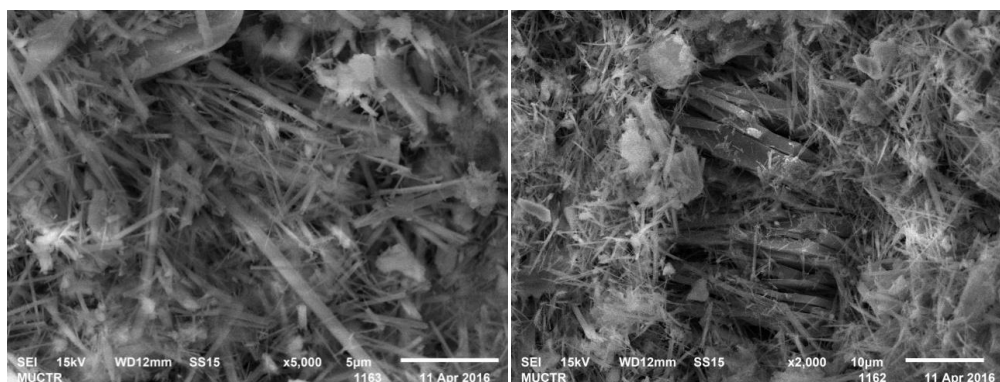


Рисунок 4.4 – Кривая ДТА САК после обработки в РПА

Результаты исследований ДТА практически подтверждают выше приведенные результаты о наличии в активированном САК этtringита, гидроалюминатов и гидросиликатов кальция.

Электронномикроскопический анализ структуры добавки САК показал, что они представляют собой гидратные образования, главным образом гидросульфалюминатами кальция и гидросиликатов кальция, с размером кристаллов менее 10 мкм, а также присутствует гидроалюминаты (рисунок 4.5).



а) ув.х5000

б) ув. X2000

Рисунок 4.5 – Микроструктура САК, активированного в РПА

В итоге при гидродинамической активации САК можно получать добавку к цементу с различными кристаллогидратами, которые будут играть роль затравки как для образования гидросиликатов, так и этtringита. Можно ожидать, что ускоренное образование и рост кристаллогидратов обеспечит увеличение прочности как в ранний, так и поздний периоды твердения цементного камня.

4.2 Исследование состава добавки BASF

Для сравнительных исследований были взяты САК и добавка корпорации BASF «Master X-Speed 100», созданная для ускорения твердения цементного камня. Ее способность повышать прочность цемента (бетона) обозначают термином Crystal Speed Hardening (кристаллы, ускоряющие твердение).

Исследование ее состава производили с применением и рентгенофазового и дифференциально-термического методов анализа.

По данным РФА видно, что добавка в основном состоит из гидросиликатов кальция с межплоскостными расстояниями $d = 3,043; 2,8096; 1,89 \text{ \AA}$ (рисунок 4.6).

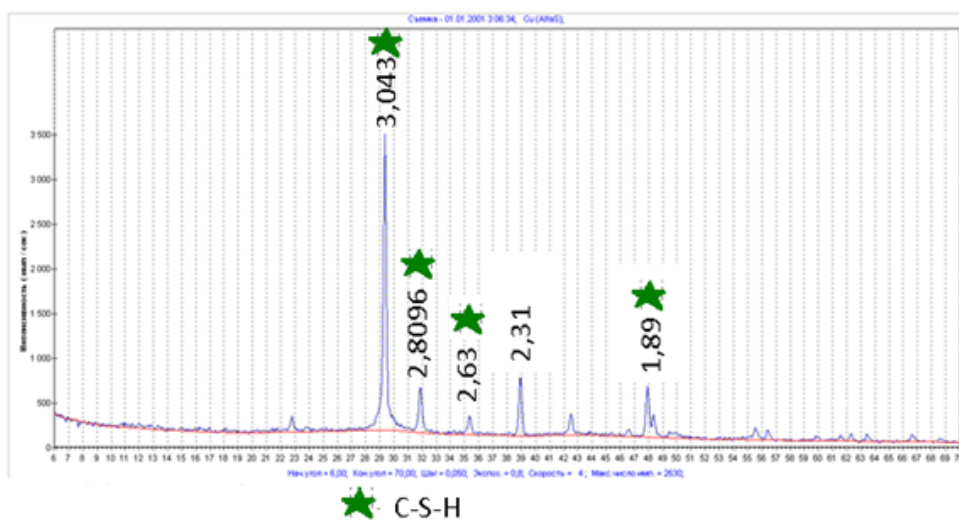


Рисунок 4.6 – Рентгенограмма добавки Master X-Seed 100 (BASF)

Методом ДТА было выявлено, что представленная добавка содержит гидросиликаты кальция (эндоэффект при 152°C и 253°C) разной основности (рисунок 4.7).

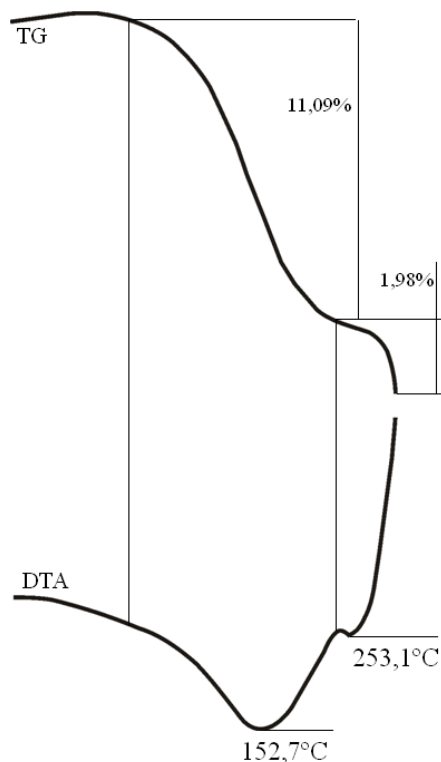


Рисунок 4.7 – Дериватограмма добавки Master X-Seed 100 (BASF)

Установлено, что при нагревании добавки «Master X-Seed 100» при температуре 290-300°C и выше образцы сгорели и на кривой TG произошел резкий спад показаний прибора. Это означает, что добавка является комплексом кристаллогидратов и пластификатора.

Таким образом, исследуемая добавка представляет собой смесь пластификатора и гидросиликатов кальция, которые будучи добавленными к цементу могут служить затравкой для образования и кристаллизации гидросиликатов кальция при гидратации и твердении цементного камня.

Представляет интерес провести сравнительные исследования степени влияния добавки САК и добавки «Master X-Seed 100» (далее BASF) на формирование структуры и процесс твердения цементного камня.

4.3 Влияние добавок кристаллогидратов САК и BASF на физико-механические свойства цемента

Сроки схватывания и водопотребность цемента. Были определены сроки схватывания цемента, затворенного суспензией активированной добавки САК. Добавку активировали в РПА и добавляли в виде суспензии вместе с водой затворения для равномерного распределения кристаллогидратов.

Количество добавки (D_1), г в пересчете на сухое вещество рассчитывают по формуле:

$$D_1 = \frac{Ц \cdot a}{100} , \quad (4.1)$$

где Ц – расход цемента, кг; а – количество добавки от массы цемента в пересчете на сухое вещество, 1%, 3%, 5%.

Количество раствора добавки (D_2), мл, содержащего D_1 сухого вещества:

$$D_2 = \frac{D_1 \cdot 100}{m} , \quad (4.2)$$

где m – содержание сухого вещества добавки в 100 мл раствора, в среднем составлял 0,250-0,260 г.

Раствор добавки содержит в своем составе воду в количестве:

$$V_1 = D_2 - D_1 \quad , \quad (4.3)$$

следовательно, для сохранения, заданного В/Ц необходимо откорректировать количество воды затворения (V_2), л для состава с добавкой

$$V_2 = V - V_1 \quad , \quad (4.5)$$

где V – общий расход воды, г.

Для сравнения также испытали добавку Master X-Seed 100 (BASF), которую дозировали по рекомендациям производителя.

Обнаружено, что при затворении цемента суспензией САК сроки схватывания сократились значительно по сравнению со сроками схватывания контрольного образца. Увеличение дозировки добавки САК обуславливает еще более быстрое схватывание цементного теста. Сроки схватывания сокращаются в большей степени при максимальном дозировании добавки, чем при меньшем количестве добавки. Нормальная густота (водопотребность) несколько повышается по сравнению с ее величиной для бездобавочного цемента (таблица 4.1). Наличие большого количества продуктов гидратации в жидкой фазе, выполняющих роль затравок для образования новообразований, ускоряют процесс их кристаллизации и тем самым способствуют загустеванию цементного теста (отсюда увеличение нормальной густоты теста) и ускорению его схватывания.

Таблица 4.1 – Сроки схватывания и нормальная густота цемента с добавками

Наименование состава	Кол-во добавки, %	Срок схватывания, час-мин		Нормальная густота, %
		Начало	Конец	
САК	1	0-40	1-40	28
	3	0-32	0-55	29
	5	0-20	0-35	30
Master X-Seed 100	3	0-30	1-35	24
Контрольный	-	2-30	4-45	28

При использовании добавки BASF водопотребность снизилась на 16%. Это подтверждает испытания ДТА о том, что в добавке присутствует вещество, обладающее водоредуцирующим свойством. Сокращение времени схватывания, видимо, объясняется наличием в исследуемой добавке мелкодисперсных гидратов силикатов кальция, также играющих роль затравок для образования гидросиликатов кальция.

Прочность. Определение влияния добавок на прочность цементного камня первоначально проводили на малых образцах – призмах размером 1x1x3 см по методике, изложенной в разд. 2 настоящей работы. Добавки также вводились в виде суспензии с водой затвердения для равномерного их распределения в объеме цементного теста. Результаты представлены на рисунках 4.8 и 4.9.

Испытания показали, что несмотря на меньшее водоцементное отношение при изготовлении образцов (нормальная густота с добавкой BASF на 4-6% ниже, чем с добавкой САК) прочность цементного камня на сжатие с добавкой BASF практически находится на уровне прочности цемента с добавкой САК. Исключение составляет 5%-ная добавка САК, в этом случае прочность цементного камня с добавкой САК ниже в сравнении с прочностью цемента с добавкой BASF. Известно, что добавка САК не только повышает прочность цементного камня, но и способна придавать цементу свойство расширения. Возможно, это имеет место и в данном случае. Косвенно об этом могут свидетельствовать результаты испытаний на изгиб (рисунок 4.9).

Прочность при изгибе САК выше, чем его прочность с добавкой BASF. Это объясняется тем, что удлиненные кристаллы этtringита армируют цементный камень, обеспечивая ему бóльшую способность сопротивляться изгибающим нагрузкам.

Помимо определения прочности в малых образцах проводили испытания в соответствии с национальными стандартами ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 10178-85 и ГОСТ 30744-2001 соответствующий EN-196.

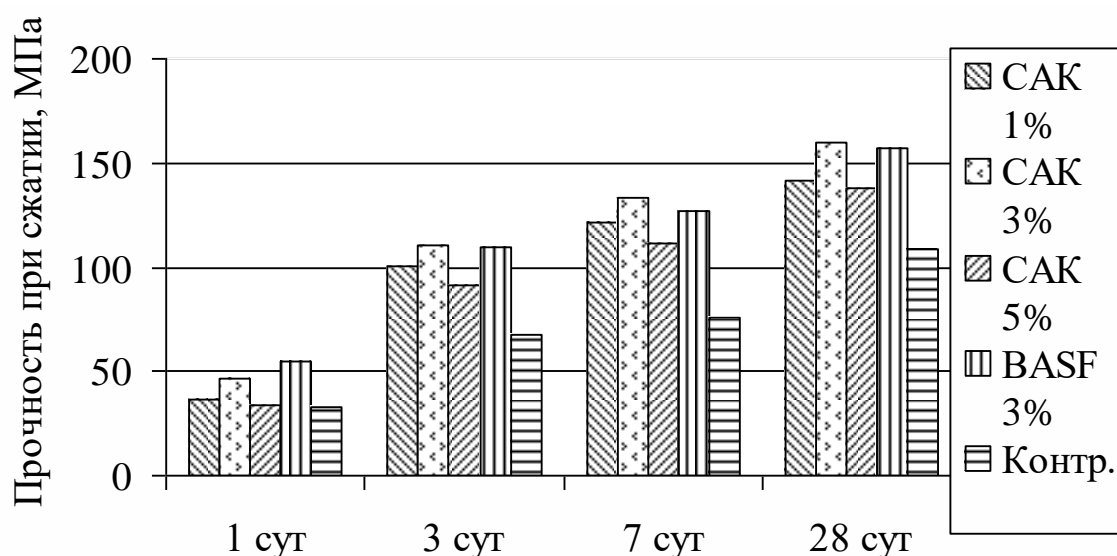


Рисунок 4.8 – Прочность при сжатии цементного камня в зависимости от времени твердения, образцы 1x1x3 см

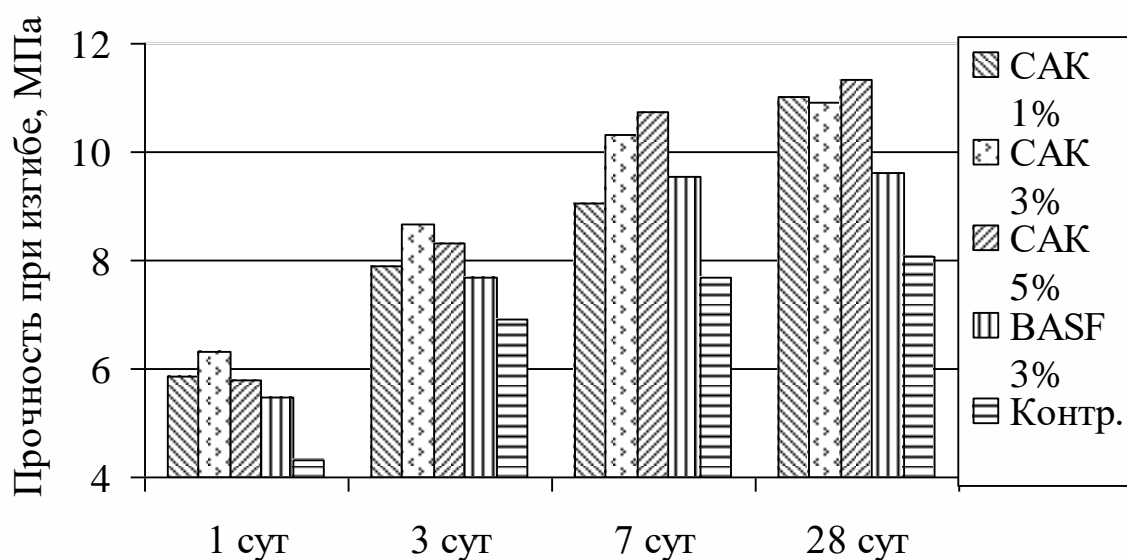


Рисунок 4.9 – Прочность цементного камня при изгибе при твердении в течение 1 - 28 сут, образцы 1x1x3 см

Национальные стандарты предусматривают испытание цемента в 3 и 28 сут, по показателям которых устанавливают марку цемента. При этом водоцементное отношение при изготовлении образцов применяется в зависимости от консистенции цементного теста. То есть, с подобранным водоцементным отношением по расплыву стандартного конуса основываясь на базовом В/Ц=0,4 и монофракционном песке. Европейский стандарт

предусматривает В/Ц= 0,5 и полифракционный состав песка. По величине показателя предела прочности при сжатии цемента через 2 и 28 сут устанавливают класс прочности цемента. В наших испытаниях были предусмотрены испытания цементного камня и после 7 сут твердения, для исследования кинетики твердения.

Исследования проводились на трех разных цементах: два вида ПЦ 500-Д0 и ПЦ 400-Д20, это делалось для изучения эффективности микродисперсной добавки кристаллогидратов на цементах разной активности с целью определения, не снижается ли эффективность добавки в зависимости от гидратационной активности и состава цемента. ПЦ 500-Д0(I) и ПЦ 500(II) отличаются минералогическим составом и прочностью (см.гл.3), ПЦ 400-Д20 помимо клинкера содержит добавку доменного шлака.

Испытали также влияние добавки Master X-Seed 100 (BASF) и сравнили результаты с влиянием микродисперсной добавки кристаллогидратов. Результаты испытаний портландцементов ПЦ 500-Д0 по ГОСТ 30744-2001 приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Испытание на прочность образцов с добавкой САК по ГОСТ 30744-2001, изготовленных на разных партиях ПЦ 500-Д0

Наименование добавки	Прочность при сжатии, МПа				Прочность при изгибе, МПа			
	2 сут		28 сут		2 сут		28 сут	
	Цем (I)	Цем (II)	Цем (I)	Цем (II)	Цем (I)	Цем (II)	Цем (I)	Цем (II)
САК 1%	18,8	26	52,2	65,4	5,8	6,5	12,8	12,7
САК 3%	21	28,6	55,6	69,5	6,3	6,1	13,4	13,3
САК 5%	19,71	26,9	49,7	62,6	6	7	13,1	13,3
Контр.	17,6	25,1	49,1	57,5	5,1	5,05	11,8	10,9

Анализируя данные таблицы 4.2 можно сказать, что, не смотря на разную активность исходного цемента (цемент II и I), добавка на основе кристаллогидратов влияет на свойства цемента практически одинаково. Предел

прочности при сжатии у образцов с добавками выше на 10-19% через 2 сут и на 10-20% по истечению 28 сут. твердения, а предел прочности при изгибе выше на 20-30% (2сут) и к 28 сут на 10-20% в сравнении с пределом прочности при изгибе образцов без добавок.

Однако увеличение количества добавки до 5% привело к некоторому снижению интенсивности роста прочности цементного камня. Наблюдаемое уменьшение величины прироста прочности является следствием возникновения внутренних напряжений в структуре цементного камня за счет быстрого образования и роста кристаллов этtringита, приводящее к расширению цементного камня. Это подтвердилось при проведении специальных исследований, приведенных ниже.

Из данных таблицы 4.3 видно, что введение добавок кристаллогидратов САК в состав цемента, содержащего доменный гранулированный шлак, прочность цементного камня увеличивается как в начальные, так и в поздние сроки твердения по сравнению с прочностью исходного цемента. При этом закономерность изменения прочности аналогична изменению прочности бездобавочного цемента.

Таблица 4.3 – ПЦ 400-Д20 с добавками САК при испытании по ГОСТ 310.4-81

Кол -во добавки,%	В/Ц	Прочность при изгибе, МПа			Прочность при сжатии, МПа		
		3 сут	7 сут	28 сут	3 сут	7 сут	28 сут
-	0,39	4,0	4,8	5,6	19,7	29,5	33,7
1	0,39	4,3	4,9	5,7	22,2	33,0	42,3
3	0,39	4,3	5,3	5,6	23,8	35,0	42,9
5	0,39	4,0	5,7	5,6	21,2	33,4	41,7

При определении влияния добавки BASF на прочность портландцемента ПЦ 500-Д0 было выявлено, что водоцементное отношение резко уменьшается. Если при испытании обеих партий портландцемента В/Ц =0,5, то для получения одинаковой консистенции цементно-песчаной смеси В/Ц уменьшилось до 0,4.

Были получены следующие результаты (испытание на сжатие): через 3 сут – 22,5; 7 сут – 56,64; 28 сут – 73,9 МПа. Эти данные показывают, что прочность образцов превышает прочность исходного цемента и прочность цемента с добавкой САК. Однако стоит отметить следующий факт. Не смотря на снижение водопотребности, прочность образцов цемента с добавкой BASF при изгибе была ниже прочности цемента с добавкой САК во все сроки твердения. Отсюда можно сделать два вывода. Первый – образующиеся кристаллы этtringита при введении САК в цемент играют роль армирующего компонента в твердеющем цементе, обеспечивающих повышение его прочность при изгибе. Второй – эффект влияния добавки BASF проявляется за счет совместного действия гидросиликатного и водоредуцирующего компонентов. Следовательно, целесообразно провести аналогичные испытания совместного влияния добавки содержащий САК и суперпластификаторы.

Таким образом, введение в цемент микродисперсных добавок кристаллогидратов САК повышает предел прочности и при сжатии, и при изгибе, как в начальные, так и в поздние сроки твердения. Самые высокие прочности достигаются при введении добавок в количестве 3%. При более высокой концентрации добавки кристаллогидратов наблюдается уменьшение прочности, обусловленное повышенным количеством и высокой скоростью образования гидросульфоалюмината кальция, вызывая расширение цементного камня, соответственно прочность его немного снижается. В целом микродисперсная добавка кристаллогидратов оказывает положительное влияние на цементы различного состава и активности. Физико-механические характеристики цементного камня при введении в его состав микродисперсных добавок выше по сравнению с образцами без добавок.

Расширение цементного камня. Испытания проводили по ГОСТ Р 56727-2015 «Цементы напрягающие. Технические условия.». Используя добавку кристаллогидратов, вяжущее ПЦ 500-Д0 и полифракционный песок, соотношение последних 1:1, при В/Ц=0,3 изготовили образцы балочки 4x4x16

см для определения расширения цементного камня. Результаты испытаний приведены в таблице 4.4.

Анализ результатов таблицы 4.4 позволяет сделать вывод, что введение микродисперсной добавки кристаллогидратов САК создает расширение цементного камня даже при малых количествах добавки, а при увеличении диапазона дозирования до 5% – расширение увеличивается, что, видимо, и отражается на прочности цементного камня.

Таблица 4.4 – Расширение цементного камня

Наименование состава	Расширение, %, при твердении в течение сут		
	2	7	28
ПЦ +САК 1%	0,019	0,029	0,035
ПЦ +САК 5%	0,030	0,050	0,053
Контрольный ПЦ	0	0	0

Как уже отмечалось, с повышением количества вводимого САК прочность цементного камня несколько снижается по мере увеличения его добавки к ПЦ. Однако ее величина все-таки выше прочности исходного ПЦ.

Таким образом, добавка кристаллогидратов на основе САК является не только кристаллической затравкой для повышения прочности цементного камня, но и расширяющей добавкой к цементу, что является полезным для компенсации его усадки, повышения трещиностойкости. Образующиеся кристаллы этtringита пронизывают цементный камень, заполняют поры и на определенном этапе продолжающийся рост кристаллов приводит к расширению цементного камня.

4.4. Исследование процесса гидратации цемента с микродобавками САК

Степень гидратации и фазовый состав цементного камня. Исследование фазового состава цементных образцов с микродисперсной добавкой кристаллогидратов САК, синтезированной путем гидродинамической активации, через 3 и 28 суток гидратации, показали отличие от образцов без

добавки. На рентгенограммах образцов портландцемента трех суток твердения присутствуют дифракционные максимумы с $d=9,71; 5,6; 3,89; 2,43 \text{ \AA}$ и др., указывающие на присутствие в нем этtringита, гидросиликата кальция C-S-H (II) с $d=9,8; 3,08; 2,85; 2,00; 1,83; 1,56 \text{ \AA}$; портландита Ca(OH)_2 с $d=4,93; 3,11; 2,63; 1,92; 1,79; 1,49 \text{ \AA}$ и непрореагировавшего алита C_3S с $d=3,03; 2,77; 2,6 \text{ \AA}$. На рентгенограммах цементного камня с микродисперсной добавкой также отмечено наличие C-S-H(II), Ca(OH)_2 и алита (рисунки 4.10 и 4.11).

С течением времени и с увеличением количества добавок интенсивность дифракционных максимумов этtringита и гидросиликатов кальция увеличивалась, а интенсивность дифракционных максимумов Ca(OH)_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и алита уменьшалась.

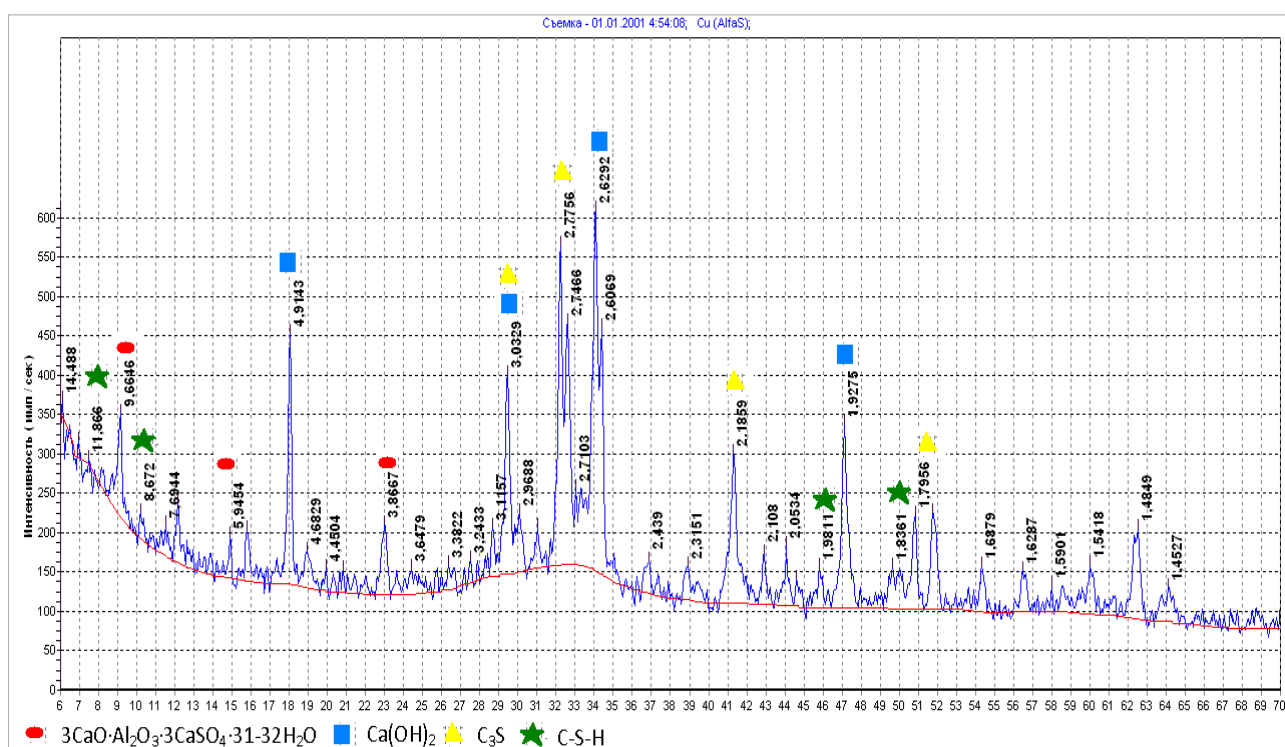


Рисунок 4.10 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой САК - 1%,
3 сут твердения

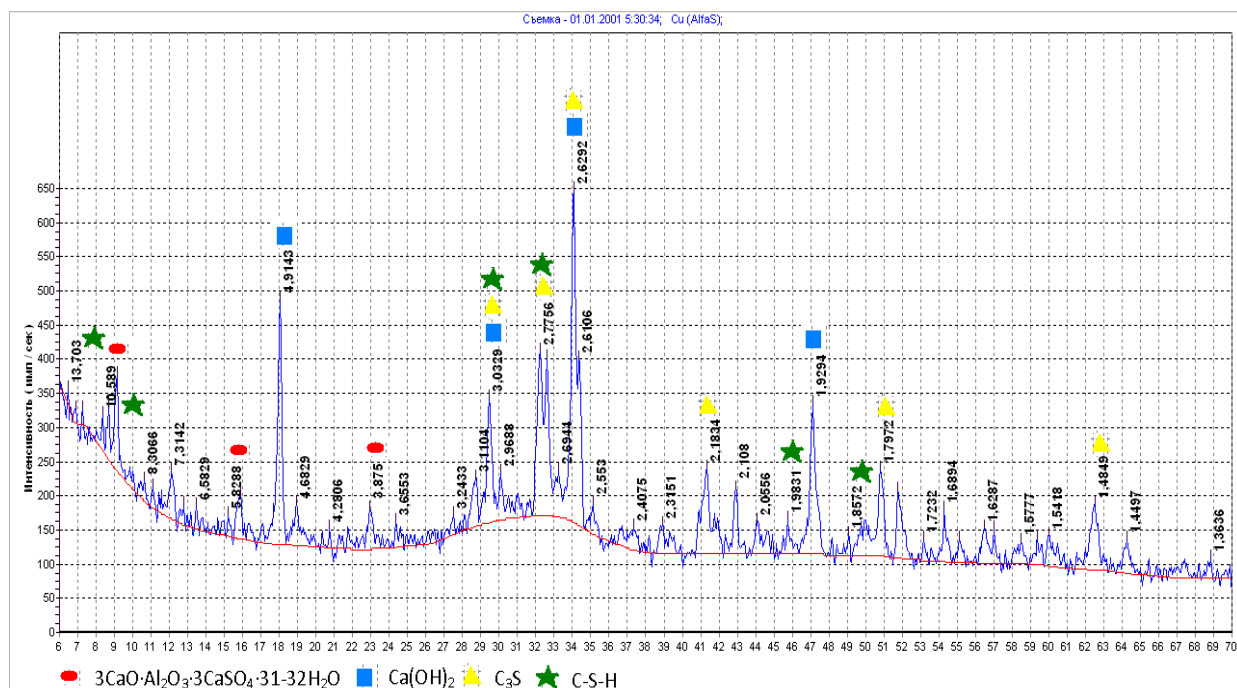


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой САК - 1%, твердевшего в течение 28 сут

Интенсивность пиков гидроксида кальция и гипса определяли по количеству импульсов в сек при съемке рентгенограмм образцов с различным количеством добавки САК, твердеющих одинаковое время (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Интенсивность пиков гидратных соединений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Межплоскостное расстояние, Å	Контрольный		САК после активации в РПА						Примечание
			1%		3%		5%		
	Время твердения, сут.								
	3	28	3	28	3	28	3	28	
7,59	21	29	40	33	23	16	13	8	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4,28	28	23	32	11	19	21	19	15	
4,92	389	395	307	360	325	353	388	444	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
2,63	448	512	449	493	455	481	467	464	

Уменьшение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ связано с ростом кристаллов гидросульфалюмината и гидросиликатов кальция, поскольку эти соединения связываются в сульфалюминат и гидросиликат кальция при их образовании и росте.

Введение 1% кристаллической затравки САК интенсифицирует процесс твердения, ускоряет гидратацию цемента. На рисунках 4.10 и 4.11 мы наблюдаем снижение интенсивности пика алита и повышение степени гидратации до 75% при введении добавки, что подтверждает то, что кристаллогидраты ускоряют процесс гидратации и структурообразование цементного камня. При использовании активированной добавки САК образуются низкоосновные гидросиликаты, это подтверждают пики с межплоскостным расстоянием от 10 до 14Å.

Введение 3% кристаллической затравки САК интенсифицирует процесс твердения, ускоряет гидратацию цемента. На рисунках 4.12 и 4.13 можно наблюдать к 28 сут снижение интенсивности пика алита и повышение степени гидратации до 79% при введении добавки.

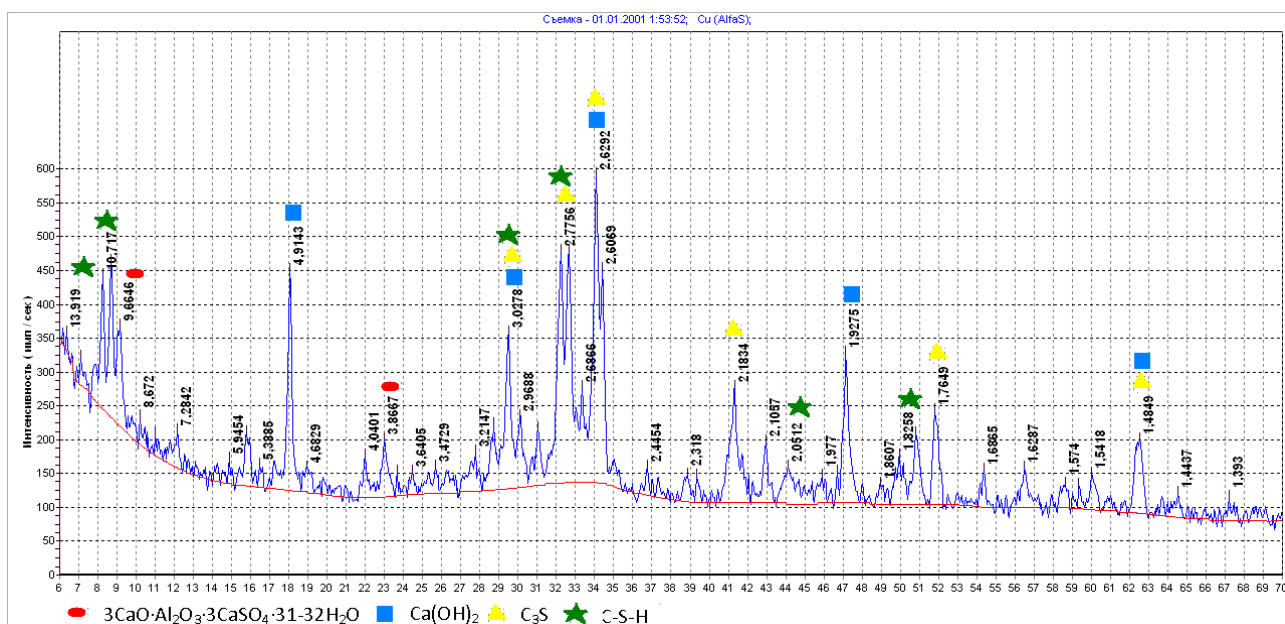


Рисунок 4.12 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой САК - 3%, твердевшего в течение 3 сут

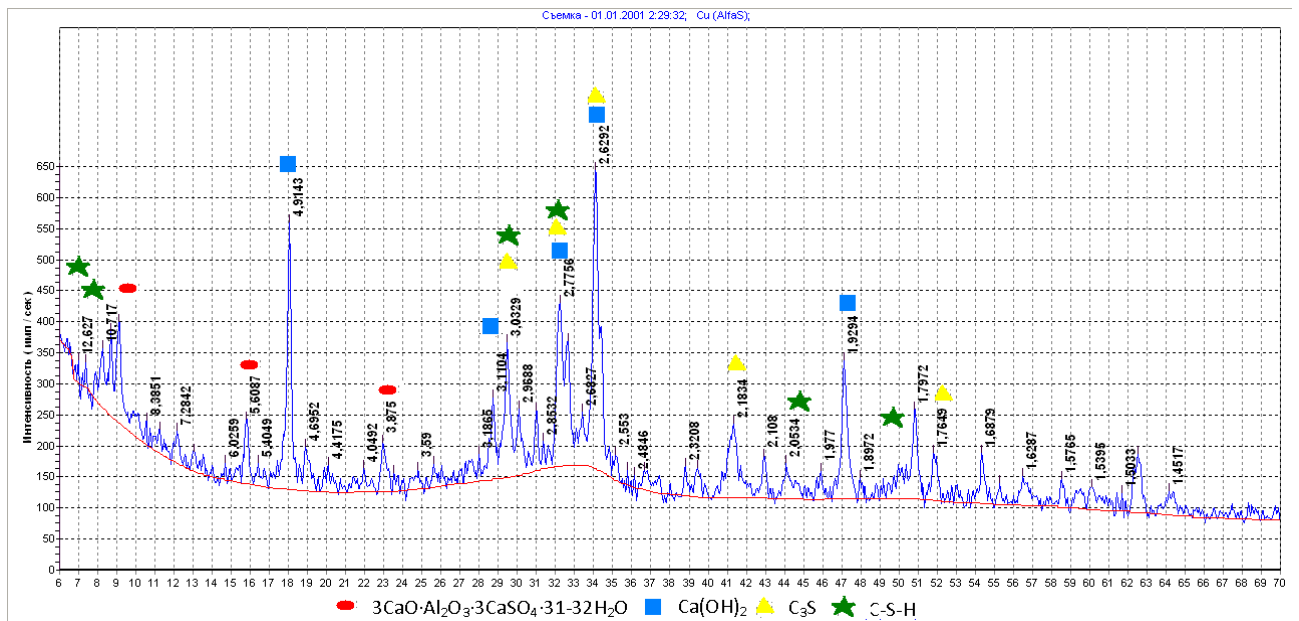


Рисунок 4.13 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой САК - 3%, твердевшего в течение 28 сут

Введение 5% кристаллической затравки САК ещё сильнее интенсифицирует процесс твердения, ускоряет гидратацию цемента. На рисунках 4.14 - 4.15 мы наблюдаем снижение интенсивности пика алита и повышение степени гидратации до 82%.

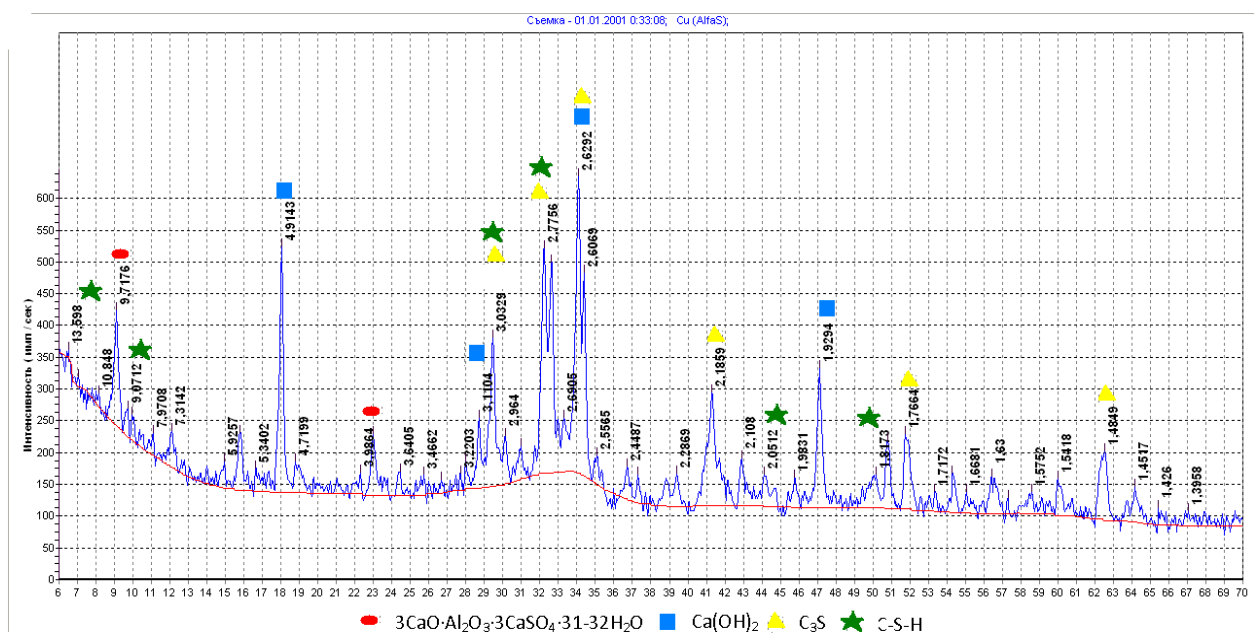


Рисунок 4.14 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой САК - 5%, твердевшего в течение 3 сут

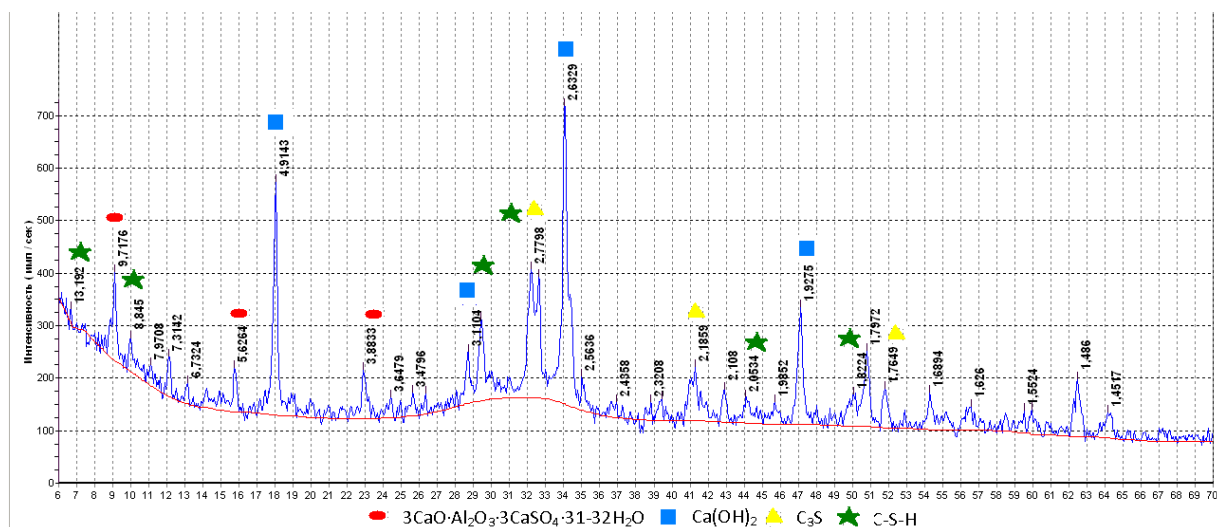


Рисунок 4.15 – Рентгенограмма цементного камня с добавкой САК - 5%, твердевшего в течение 28 сут.

По данным РФА степень гидратации увеличивается с повышением дозировки добавки и у образцов с дозировкой 1% выше на 5 % чем у образцов без добавки, а при более высоких дозировках превышает на 12% (рисунок 4.16).

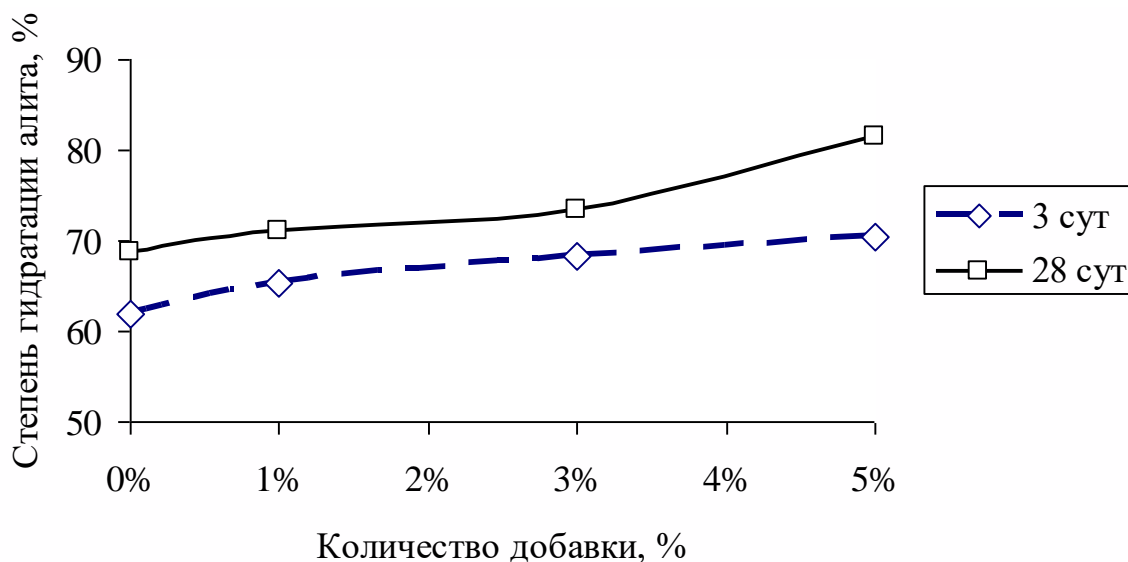


Рисунок 4.16 – Степень гидратации цемента с добавками и без добавок

Увеличение скорости гидратации цемента в присутствии добавки САК можно объяснить тем, что данная добавка, являясь активированной кристаллической затравкой, способствует быстрому выкристаллизовыванию

гидратных новообразований на своей поверхности, уменьшению толщины экранирующей оболочки гидратов на поверхности частиц цемента. Большая величина степени гидратации цементов в присутствии добавки САК может служить одной из причин увеличения его прочности.

На кривых ДТА (рисунки 4.17 и 4.18) (3%, 3 и 28 сут) в образцах с добавкой 3%САК и в образцах без добавок при гидратации в течение 3 и 28 сут присутствует эндотермический эффект, соответствующий сумме двух эффектов – процесс дегидратации гидросиликатов и этtringита.

Первый, довольно большой эндотермический эффект, составляющий сумму двух эндотермических эффектов процесса дегидратации гидросиликатов и этtringита, наблюдали при 140-150 °С, относительно небольшой эндоэффект при 510°С соответствовал дегидратации портландита. Кроме того, отмечено наличие небольшого эндоэффекта в области 800°С, связанный с декарбонизацией карбоната кальция и экзоэффекта при 860°С, принадлежащий переходу гидросиликатов кальция в волостанит. Пик этот незначительный возможно за счет аморфизации гидросиликата кальция (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Потери массы цементного камня с добавкой САК при ДТА

Наименование	Сроки твердения, сут.	Общая потеря массы, %	Потеря массы в % в интервале, °С			
			80-330	450-550	700-850	850-900
Контрольный	3 сут	17	8,2	1,5	2,96	-
	28 сут	19	8,97	2,3	4,31	-
САК 1%	3 сут	17,4	8,6	1,64	2,22	0,61
	28 сут	19,3	11,03	2,15	2,33	1,22
САК 3%	3 сут	18,2	9,93	1,71	2,17	0,62
	28 сут	20,9	11,1	2,33	2,35	0,77
САК 5%	3 сут	18,7	10,26	1,81	2,03	0,54
	28 сут	21,1	12,25	2,36	2,32	0,66

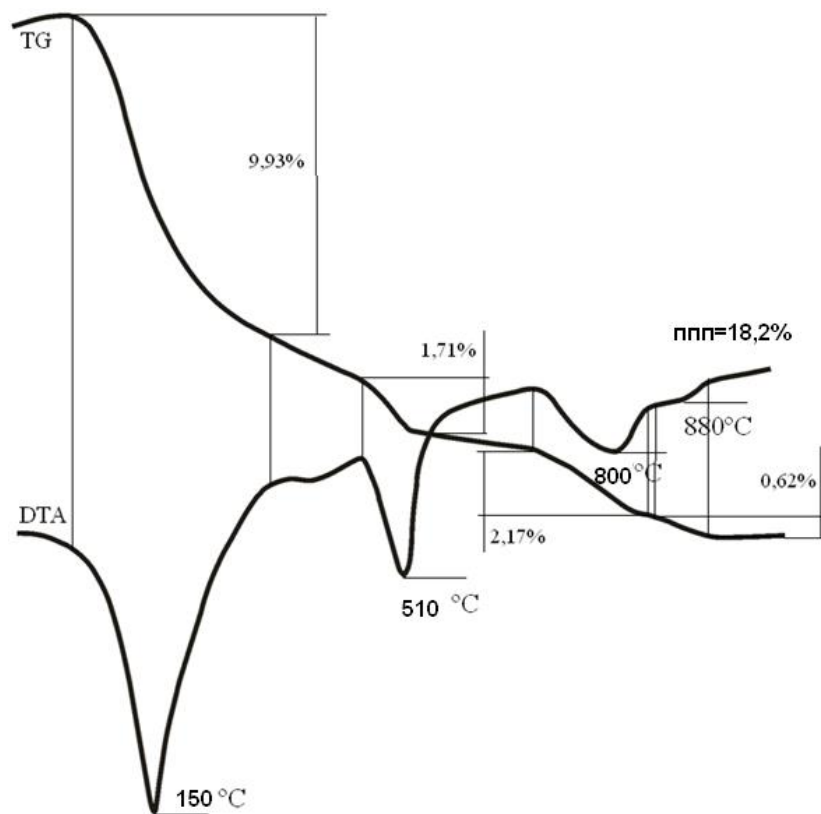


Рисунок 4.17 – Дериватограмма цементного камня с добавкой САК -3%, твердевшего в течение 3 сут

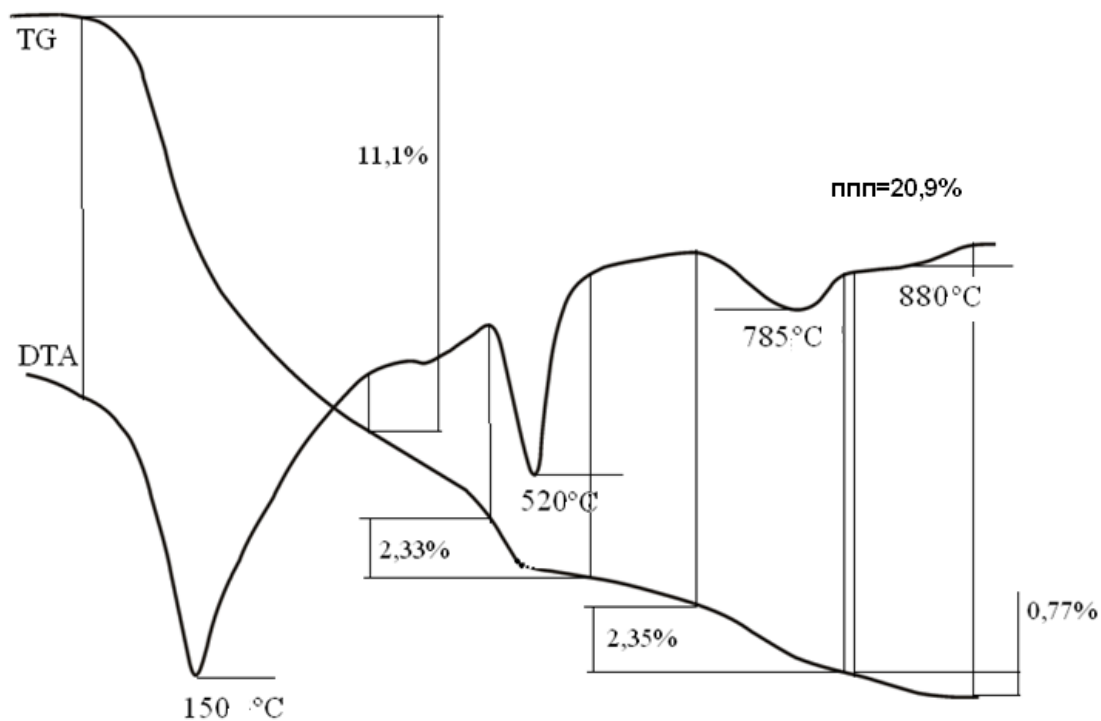


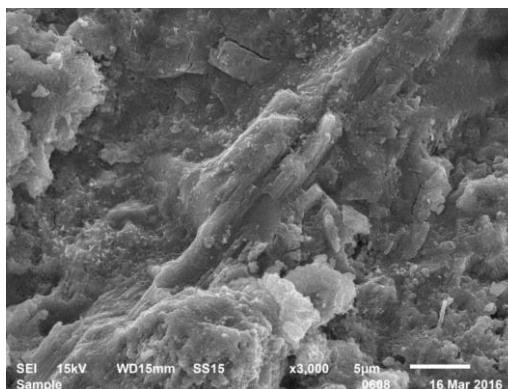
Рисунок 4.18 – Дериватограмма цементного камня с добавкой САК -3%, твердевшего в течение 28 сут

У образцов с микродисперсной добавкой кристаллогидратов САК несколько уменьшилась площадь эффекта, характеризующая дегидратацию гидроксида кальция за счет уменьшения его количества, что согласуется с данными РФА. Количество связанной воды в образцах через 3 суток было больше на 10% при дозировании 5%, на 7% - 3%, на 2% - 1% по сравнению с образцами без добавки. К 28 суткам количество связанной воды увеличилось (таблица 4.6). Количество гидроксида кальция уменьшилось, что, вероятно, вызвано интенсификацией процесса гидратации с одной стороны, и ростом кристаллов этtringита и гидросиликатов, с другой.

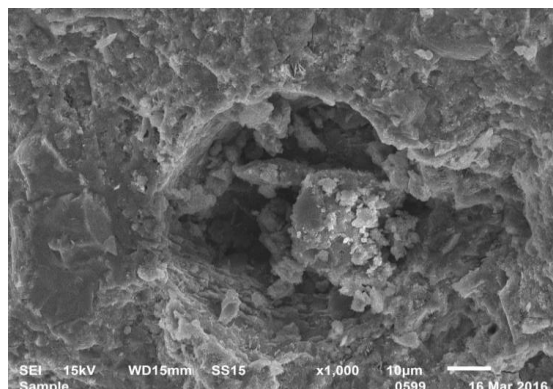
На основании данных рентгенофазового анализа и ДТА можно сделать выводы, что присутствие добавки САК в цементном камне изменяет фазовый состав гидратных новообразований в сторону увеличения количества гидросиликатов кальция и гидросульфоалюминатов кальция. Данный факт подтверждается повышением степени гидратации цемента на 5-19% по сравнению с бездобавочными образцами и интенсивности пиков гидросиликатов во все сроки твердения цементного камня. Повышение скорости гидратации обусловлено уменьшением экранирующего действия гидратных оболочек на зернах цемента за счет роста кристаллов новообразований на затравках кристаллизации, в пространстве между частицами, а также быстрым выводом продуктов гидратации из сферы реакции.

Таким образом, введение разработанной микродисперсной добавки, содержащей аналоги продуктов гидратации цемента, при добавлении к цементу интенсифицируют процесс его гидратации. Наличие активных центров кристаллизации в присутствии микродобавки приводит к ускорению образования этtringита, гидроалюминатов и гидросиликатов кальция, что способствует формированию прочного и плотного цементного камня.

Микроструктура цементного камня с добавками кристаллогидратов «САК». Исследования образцов с применением сканирующего электронного микроскопа показали, что структура цементного камня, образующаяся при использовании микродисперсной добавки, отличается от микроструктуры бездобавочного цементного камня (рисунки 4.19-4.26).

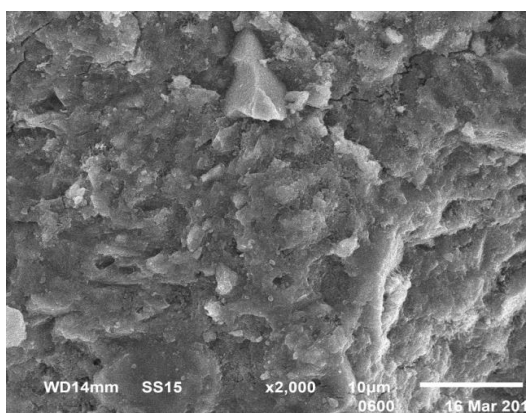


а)

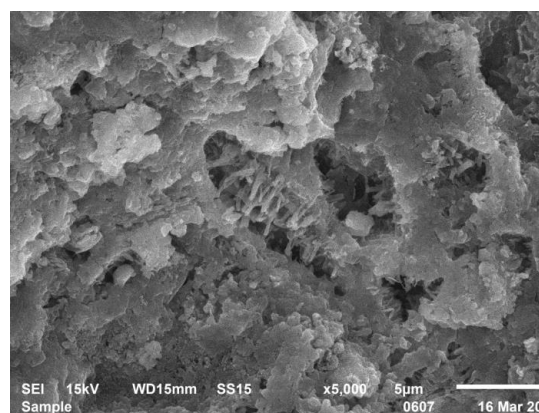


б)

Рисунок 4.19 – Микроструктура цементного камня, 3 сут, контрольный цемент: а) ув. 3000 портландит и гидросиликаты кальция; б) ув. 1000, поры

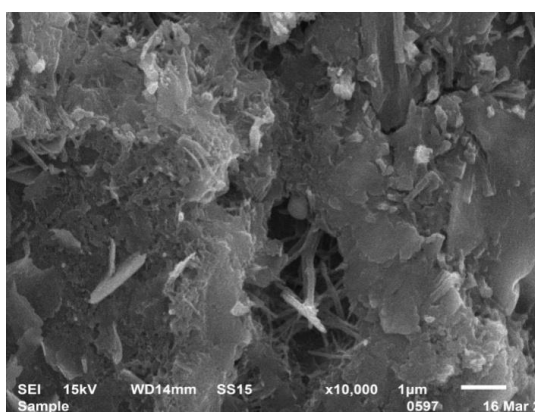


а)

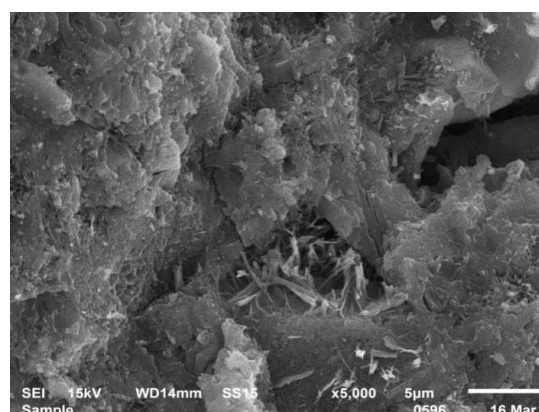


б)

Рисунок 4.20 – Микроструктура цементного камня с 1% САК через 3 сут: а) ув. 2000 ; б) ув. 5000 пора, гидросиликаты кальция и этtringит внутри и по краям поры

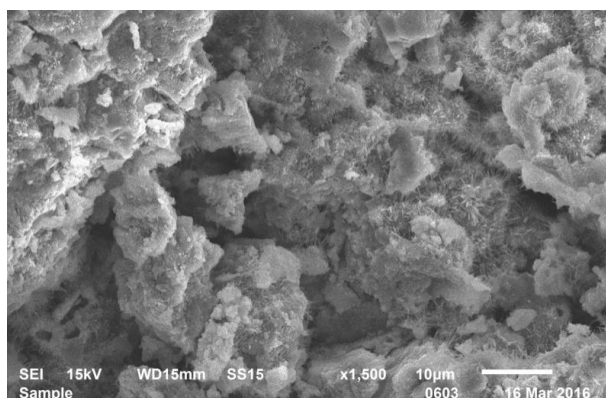


а)

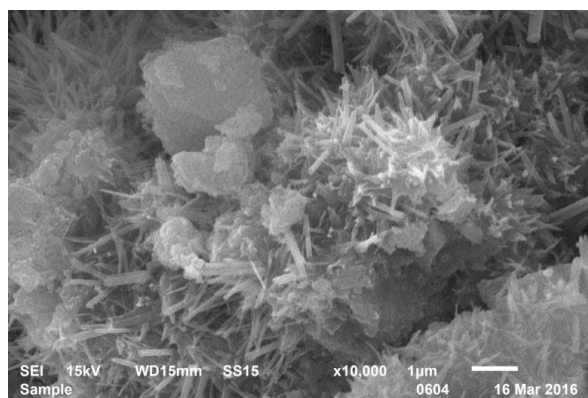


б)

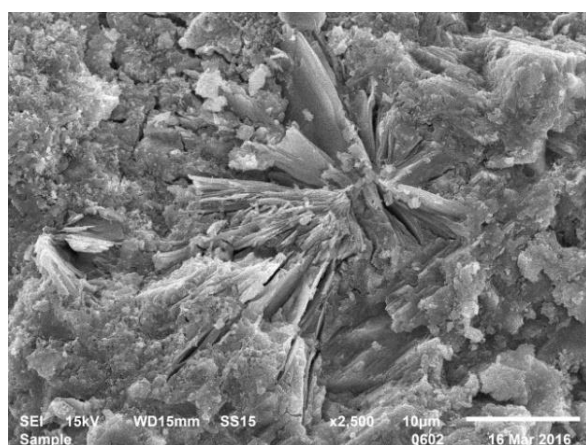
Рисунок 4.21 – Микроструктура цементного камня, 3 сут. САК 3%: а) ув. 10000 пора, кольматация этtringитом; б) ув. 5000 трещина, гидросиликаты кальция и этtringит внутри трещины.



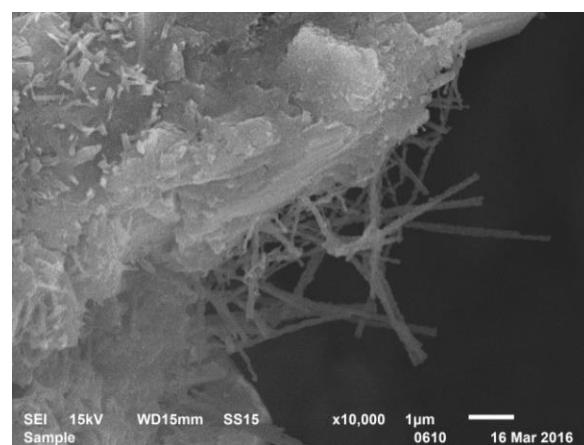
а)



б)

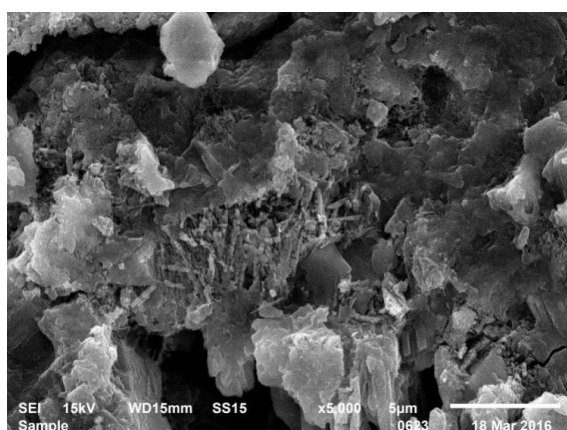


в)

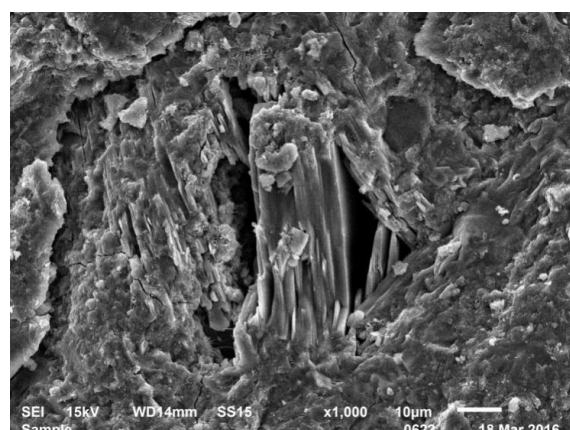


г)

Рисунок 4.22 – Микроструктура цементного камня, 3 сут. САК 5%: а) ув. 1500, на поверхности скола этtringит; б) ув. 10000 трещина, гидросиликаты кальция и этtringит внутри трещины; в) ув. 2500 гидроалюминат кальция; г) ув. 10000, рост этtringита внутрь поры.

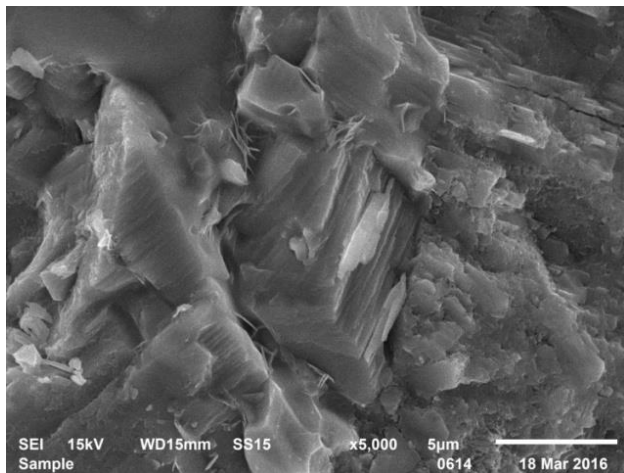


а)

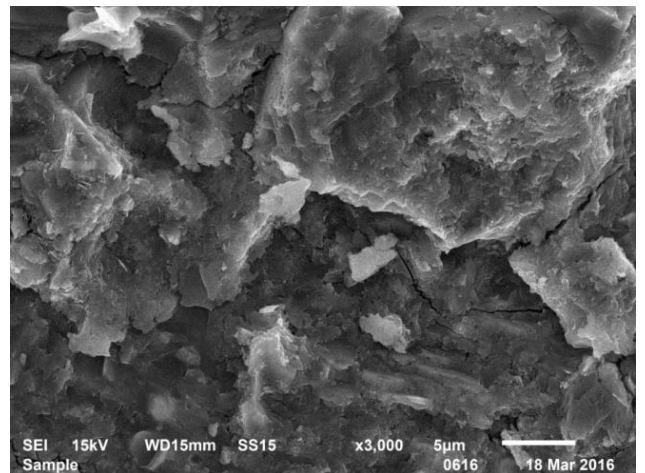


б)

Рисунок 4.23 – Микроструктура цементного камня контрольного образца, 28 сут: а) ув. 5000 пора; б) ув. 1000 портландит.



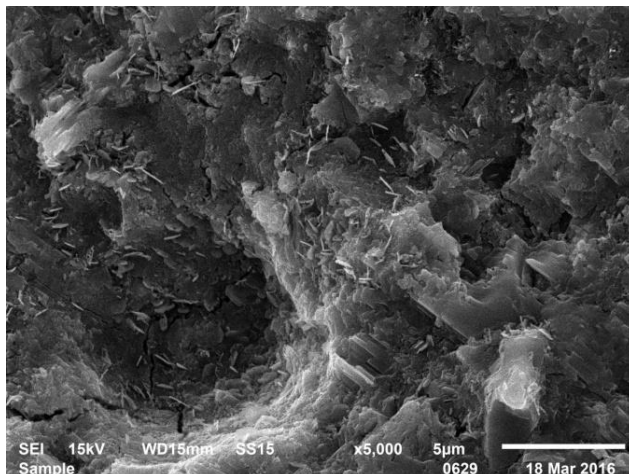
а)



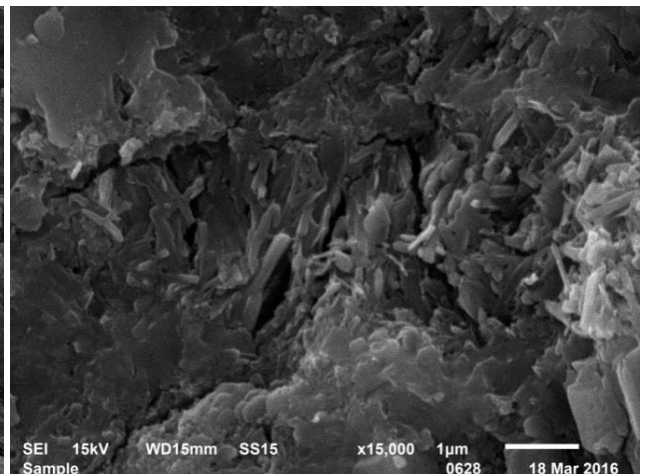
б)

Рисунок 4.24 – Микроструктура цементного камня САК 1%, 28 сут:

- а) ув. 5000 гидросиликат кальция;
- б) ув. 3000, гидросиликаты и этtringит между ними



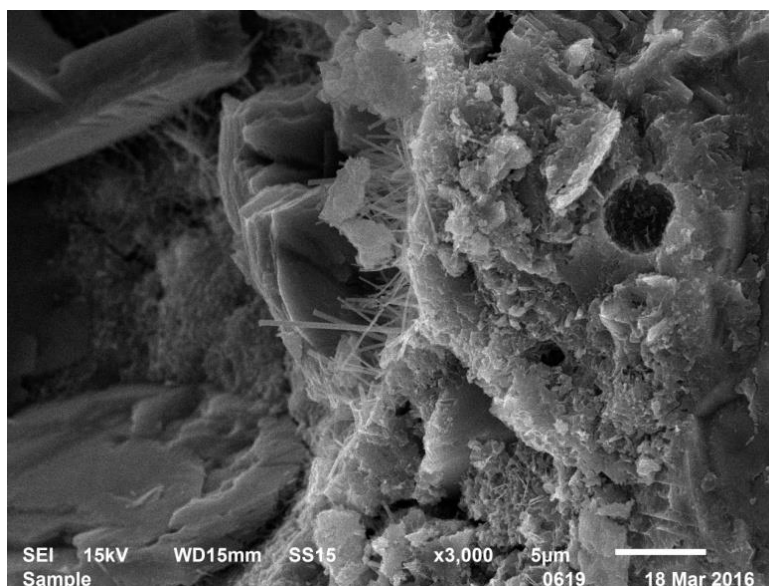
а)



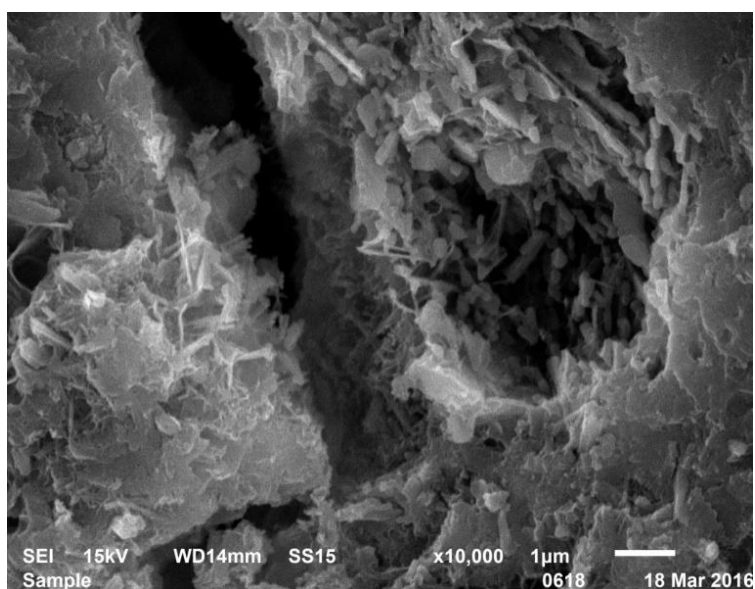
б)

Рисунок 4.25 – Микроструктура цементного камня САК 3%, 28 сут:

- а) ув. 5000 гидросиликат кальция и равномерно распределенный этtringит;
- б) ув. 15000, трещина этtringит внутри нее и в поре.



а)



б)

Рисунок 4.26 – Микроструктура цементного камня САК 5%, 28 сут:

- а) ув. 3000 и равномерно распределенный этtringит в трещине;
- б) ув. 10000, пора, этtringит внутри поры и между другими продуктами гидратации.

В образцах с добавками наблюдается равномерное распределение кристаллов этtringита, этот эффект получился за счет введения добавок с водой затворения. Равномерное распределение таких кристаллов в структуре твердеющего цемента оказывает благоприятное влияние на его прочность.

Введение добавки кристаллогидратов значительно увеличивает скорость формирования кристаллов этtringита. Это в свою очередь отражается на микроструктуре затвердевшего цемента с микродисперсными добавками, а именно, кристаллы этtringита равномерно распределяются по структуре образца. С высокой скоростью роста кристаллов этtringита можно объяснить высокое отношение у них величин длины к диаметру. Равномерное распределение таких кристаллов в структуре твердеющего цемента благоприятно сказывается на его прочности, особенно на прочности при изгибе вследствие армирующего действия кристаллов. С увеличением количества добавки структура цементного камня становится рыхлее, возможно, поэтому происходит спад прочности при сжатии. Количество этtringита увеличивается, его кристаллы заполняют поры, т.е. происходит кольматация, а затем раздвижка между образовавшимися гидратами. На рисунках видно, как в образовавшихся трещинах растет этtringит, тем самым происходит «залечивание» их. В результате наблюдается расширение цементного камня.

Таким образом, в присутствии добавки САК в цементном камне образуются на поверхности активированных кристаллогидратов гидросиликаты кальция, уплотняющие цементный камень. Соответственно повышается его прочность. Увеличение количества этtringита и рост его кристаллов приводит к расширению цементного камня.

Пористость цементного камня с добавкой кристаллогидратов «САК».

Пористость обычного цементного камня, твердеющего 1-3 месяца, составляет примерно 20-30%, при этом размер пор колеблется в пределах 1мм-10нм. Такая большая пористость обусловлена двумя факторами. Во-первых, плохой упаковкой цементных частиц, имеющих неправильную форму, во-вторых тем, что образующиеся гидраты в результате явления диспергации не всегда эффективно заполняют пространство между цементными зёрнами занятое водой. Это происходит несмотря на то, что общий объем твердой фазы увеличивается при гидратации примерно вдвое.

Очевидно, что микродисперсная добавка увеличивает прочность вяжущего не только в результате увеличения степени гидратации при кристаллизации новообразований на их поверхности, но также за счет уплотнения структуры, которое происходит при кристаллизации новообразований на мелких частицах, внесенных извне и располагающихся в порах цементного камня. В результате этого увеличивается плотность и число контактов между отдельными гидратами, а, следовательно, и прочность.

Открытую пористость определяли у образцов с добавкой кристаллогидратов САК с дозировкой 1; 3; 5% твердевших в течение 3 суток и 28 суток (рисунок 4.27).

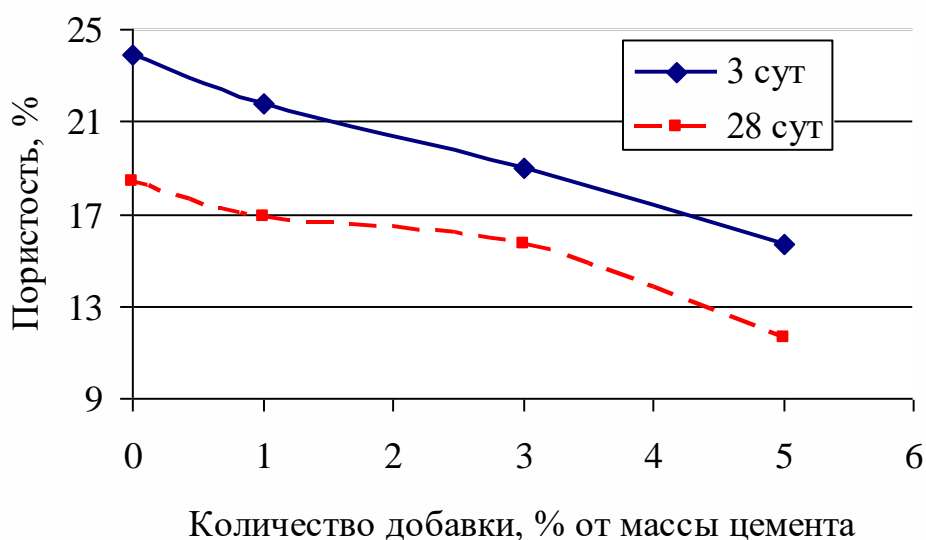


Рисунок 4.27 – Пористость цементного камня в зависимости от количества добавки

На графике отчетливо видно, что пористость образцов твердеющих 3 и 28 суток уменьшается при дозировании добавки 1-5% и минимальная пористость была при 5% добавки, практически в 2 раза меньше чем пористость бездобавочных образцов.

Таким образом, добавка, состоящая из активированных кристаллогидратов, приводит к значительному уменьшению пористости, формированию начальной плотной упаковки и подтверждает испытания на

прочность. Начальная более плотная упаковка, высокая дисперсность новообразований в образцах с активированными добавками способствует формированию плотной и прочной структуры цементного камня.

4.5 Свойства цемента в присутствии добавок САК и пластификаторов

Результаты испытания добавки BASF, приведенные в предыдущем разделе работы показывают, что совместное влияние пластификатора и силикатного компонента оказывает положительное влияние на технологические свойства цементного теста: обеспечиваются нормальное время схватывания цементного теста и повышение прочности твердеющего цемента. Добавка САК наряду с положительным влиянием на прочность сокращает сроки схватывания цементного теста, что приводит к ухудшению его реологических свойств. Поэтому представляется целесообразным провести исследование совместного влияния ускорителя твердения – САК и суперпластификаторов, способствующих пластификации цементного теста, а также препятствуют ее схватыванию и агрегации частиц цемента.

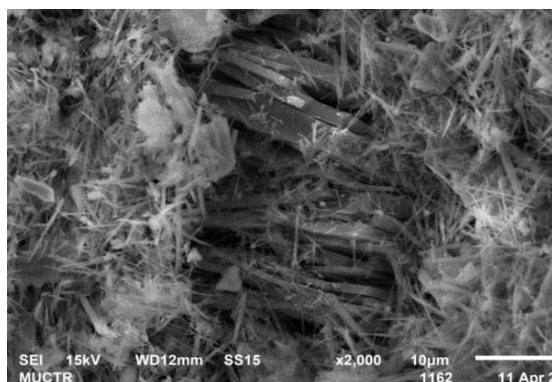
В данной работе были использованы наиболее часто применяемые в строительной индустрии добавки – пластификаторы: ЛСТ, СП-1, Melflux 1641F. Эти материалы представляют собой три группы современных пластификаторов, применяемых в процессе приготовления бетона для регулирования свойств бетона, бетонной смеси и экономии цемента. ЛСТ относится к первой группе пластификаторов, применение которых началось в 1950-х годах. Эта добавка представляет собой соли лигносульфоновых кислот, способствующие диспергированию частиц цементного теста, улучшая его текучесть, но замедляющая твердение цементного камня. Поэтому ее применяют в производстве бетона в сочетании с ускорителями твердения. СП-1 относится ко второй группе пластификаторов, в большей степени увеличивающие подвижность и текучесть цементного теста в сравнении с добавками первой группы. Однако эти добавки также несколько замедляют твердение цементного камня, поэтому их часто используют совместно с добавками, ускоряющими

твердение цементного камня. Melflux 1641F – это добавка относится к карбоксилатным гиперпластификаторам, применяемым для получения бетона с высокими эксплуатационными свойствами (High Performance Concrete). Молекула гиперпластификатора построена из основной цепи поликарбоксилатов и боковых полиэфирных цепочек. Цементные частицы с такими молекулами на поверхности всегда находятся на определенном расстоянии друг от друга (модель взаимосвязи структуры карбоксилата с поверхностью частицы цемента приведена в разд.1 работы). Это обеспечивает повышенную подвижность смеси цементного теста с добавкой гиперпластификатора.

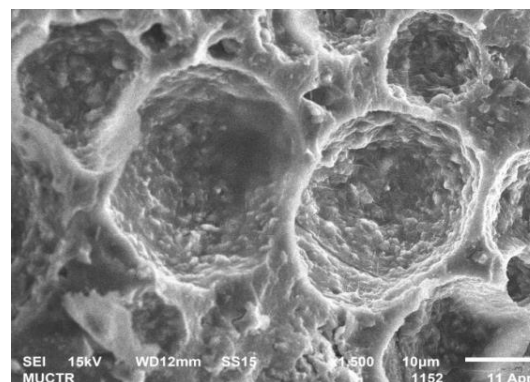
Степень влияния каждого из пластификатора изучалась на образцах сульфоалюминатного цемента с добавкой 0,3% пластификатора. Через 7 сут твердения образцы исследовали с применением СЭМ и РФА. Было выявлено (рисунок 4.28), что добавка ЛСТ, адсорбируется на частицах портландцемента и сульфоалюминатного цемента, 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 САК+Melflux 1641 F распределяется равномерно на частицах цемента, не препятствуя их гидратации, соответственно в структуре образца отчетливо просматривается равномерное распределение кристаллов этtringита, гидроалюминатов и гидросиликатов кальция.

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

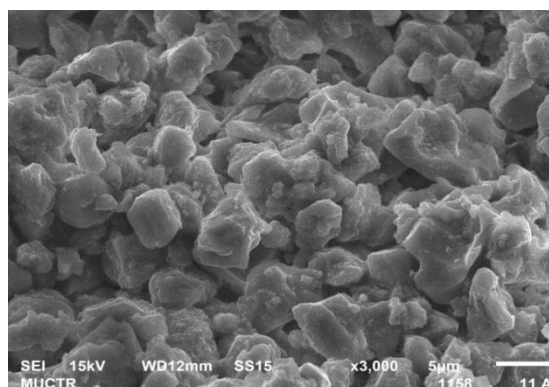
этtringита и других кристаллогидратов за счет того, что вокруг первичных зародышей образуют оболочку, которая замедляет дальнейшую гидратацию минералов сульфоалюминатного клинкера и не позволяет в цементной композиции выполнять роль затравки для гидратных соединений цемента.



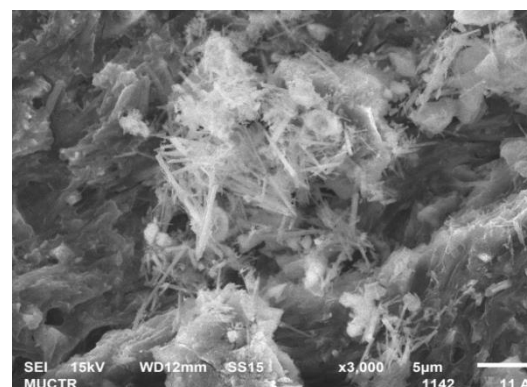
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.28 – Микроструктура кристаллогидратов САК после обработки в РПА совместно с пластификаторами:

а) САК; б) САК +ЛСТ; в) САК+СП-1; г) САК+Melflux 1641 F

Совместное введение САК и гиперпластификатора Melflux 1641F в состав цемента позволил получить лучшие результаты в сравнении с другими добавками. Гиперпластификатор прикрепляется к поверхности цементного зерна в основном точечно 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.

Рентгенофазовый анализ образцов подтвердил результаты СЭМ. Сравнивая интенсивность линий этtringита с $d = 9,71; 5,6; 3,87 \text{ \AA}$ и гидросиликатов кальция с $d = 12,5; 8,9; 3,05; 2,82; 2,00; 1,83; 1,56 \text{ \AA}$ (рисунок 4.29), можно отметить, что в присутствии пластификаторов ЛСТ и СП-1 пики кристаллогидратов менее интенсивны по сравнению с исходным САК, а при добавке Melflux 1641F наблюдаются более интенсивные пики этtringита по сравнению другими пластификаторами, что объясняется отсутствием блокировки гидратации гидросульфоалюминатной фазы.

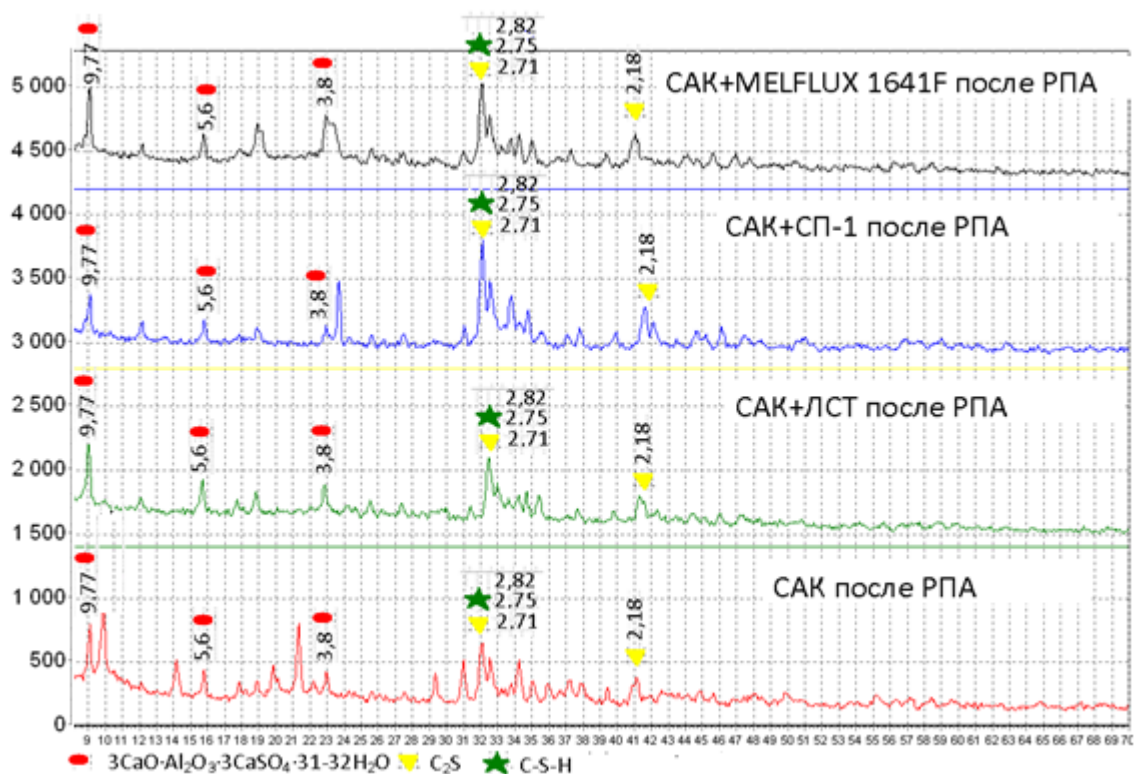


Рисунок 4.29 – Рентгенограммы образцов САК после обработки в РПА совместно с ЛСТ, СП-1 и Melflux 1641 F

Добавки пластификаторов и кристаллогидратов совместно использовали при испытании на образцах $1 \times 1 \times 3 \text{ см}$, для тщательного изучения комплексного влияния различных видов пластификаторов на эффективность микродисперсных добавок кристаллогидратов и на свойства цементного камня. В таблице 4.7 приведены результаты испытаний образцов.

Таблица 4.7 – 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	28
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 4.7 видно, что лучшие результаты по всем показателям (водопотребность, схватывание и прочность) получены при использовании САК совместно с Melflux 1641 F. Для дальнейших исследований была выбрана именно эта добавка. Предварительно испытания проводили в малых образцах по методике [138]. Результаты представлены в таблице 4.8

Таблица 4.8 – Свойства цемента с добавкой САК и Melflux 1641F

Наименование	MEL FLUX	САК	НГ, %	Сроки схватывания, час ^{мин}		Прочность при сжатии, МПа, через сутки			
				начало	конец	1	3	7	28
Контр	0	0	28	2 ³⁰	4 ⁴⁰	33	67,6	75,9	108,5
MELF	0,3	0	20	2 ⁴⁰	5 ¹⁰	60,2	98,1	120,3	128
MELF	0,6	0	19	2 ⁵⁵	5 ³⁵	53,2	96,2	113,8	139,5
САК 1%	0	1	28	0 ²⁰	0 ⁴⁰	41,6	105	127	142
САК 3%	0	3	29	0 ²⁰	0 ⁴⁵	46,6	110,9	133,6	159,4
MELF 0,3%+ САК 1%	0,3	1	21	0 ⁵⁰	2 ¹⁰	62,4	122,9	126,1	144,4
MELF 0,6%+ САК 1%	0,6	1	19	1 ¹⁰	3 ³⁰	69,6	116,8	121,5	163,3
MELF 0,3%+ САК 3%	0,3	3	22	0 ⁴⁰	2 ²⁰	63	125	130	174,8
MELF 0,6%+ САК 3%	0,6	3	19	1 ¹⁵	3 ²⁵	65,3	128,5	149,8	167

Как видно из таблицы 4.8 использование добавки Melflux+САК, полученной при совместной активации в РПА, позволило увеличить сроки схватывания цементного камня. Введение данной комплексной добавки в виде готового продукта способствует нормальному схватыванию цементного теста и повышению прочности цементного теста.

Испытания проводили также по стандарту ГОСТ 30744-2001. Количество добавки гиперпластификатора Melflux 1641F было выбрано равным 0,3%, исходя из предварительных вышеприведенных испытаний и экономических соображений. Диапазон дозирования добавки кристаллогидратов САК от 1 до 5% принято на основании ранее проведенных испытаний. Результаты испытаний представлены в таблице 4.9 и на рисунке 4.30.

Таблица 4.9 – Результаты испытаний ПЦ с добавкой САК и Melflux 1641F в соответствии со стандартом ГОСТ 30744-2001

Наименование	Добавка, %	В/Ц	ПК, мм	Прочность при сжатии сутки, МПа, через		
				2 сут	7 сут	28 сут
ПЦ+САК	САК 1%	0,5	140	26	41,2	65,4
	САК 3%	0,5	138	28,6	41	69,5
	САК 5%	0,5	138	26	38	62,4
ПЦ+САК+ Melflux	САК 1% + М 0,3%	0,38	141	55,7	84,7	124,8
	САК 3% + М 0,3%	0,38	143	63,9	83,7	128,6
	САК 5% + М 0,3%	0,38	144	49,7	79,1	100,3
ПЦ+ Melflux	М 0,3%	0,38	141	39,6	75	89,1
Контр.	-	0,5	140	26,1	36	57,5

На стадии изготовления образцов было выявлено, одинаковая консистенция цементно-песчаных образцов при введении пластификатора достигается при значительно меньшем количестве воды затворения. Водоцементное отношение снижается с 0,5 до 0,38 при одинаковой подвижности растворной смеси. Эта величина и показатель консистенции цементно-песчаной смеси (расплыв конуса) были использованы при определении свойств цемента с добавками САК и пластификатора.

Введение в систему твердеющего цемента добавки кристаллогидратов САК и гиперпластификатора Melflux 1641F с водой затворения значительно увеличивает раннюю прочность при изгибе и сжатии. Анализируя таблицу 4.9, можно отметить, что прирост прочности при сжатии к 28 суткам в 2,2 раза по сравнению с прочностью бездобавочного состава и в 1,4 раза в сравнении с составом с поликарбоксилатной добавкой. Прирост прочности при изгибе образцов с комплексной добавкой относительно образцов с одинаковым В/Ц отношением составляет на 2 сут – 30-35%; на 7 сут – 13-15%; на 28 сут твердения – 10-14%, а относительно бездобавочного образца на 2 сут – в 2 раза, на 7 сут – 1,4 раза; на 28 сут – 1,4 раза (рисунок 4.30).

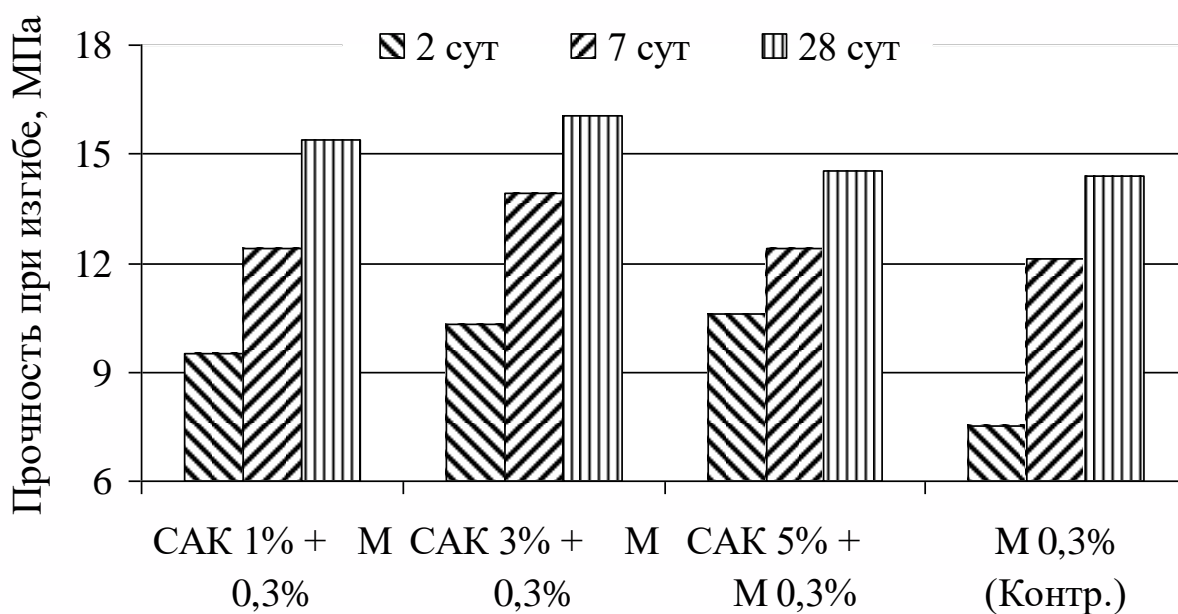


Рисунок 4.30 – Прочность при изгибе цементного раствора с добавками САК и Melflux 1641F

Прочность повысилась за счет снижения В/Ц отношения, а также за счет введения микродисперсной добавки кристаллогидратов САК, которые являются центрами кристаллизации гидратных соединений цементного камня, а также армируют и уплотняют цементный камень по всему объему.

Таким образом, изучение свойств модифицированного цементного камня показало, что использование комплексной добавки (пластификатора и кристаллогидрата САК) позволяет улучшить физико-механические свойства цемента. Исследованные пластификаторы (ЛСТ, СП-1 и Melflux 1641F) обеспечивают нормальные сроки схватывания, снижают водопотребность и тем самым повышают прочность цементного камня. Лучший синергетический эффект достигается при использовании добавки кристаллогидратов САК с поликарбоксилатной добавкой Melflux 1641F. Это связано с тем, что гиперпластификаторы прикрепляются к поверхности цементного зерна в основном точечно, что позволяет обеспечить доступ воды к кристаллогидратам добавки САК и способствует дальнейшему росту кристаллической затравки. Положительный эффект от введения гиперпластификатора и САК достигается как при совместном их введении в состав цемента, так и в отдельности.

4.6 Сравнительное влияние микрокремнезема и САК на гидратацию и твердение портландцемента

В предыдущих разделах работы было выявлено, что добавка активированного САК совместно с Melflux, к портландцементу повышает прочность цементного камня в большей степени, чем добавка ВАФС с силикатным компонентом. Поскольку суперпластификатор был разный в предыдущих исследованиях, для чистоты опыта были проведены исследования с Melflux, добавками САК и микрокремнеземом.

Использовали ПЦ (95% клинкера + 5% гипса) с $S_{уд}=350$ м²/кг. Микрокремнезем – продукт с плотностью 500 кг/м³ и уд. поверхностью около 15000 м³/кг, химический состав которого представлен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Химический состав микрокремнезема, масс. %

Материал	ппп	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	Сумма
Микрокр	-	94	1.2	0.7	0.2	0.2	-	2.0	-	98.3

Микрокремнезем известен как добавка, применяемая для повышения прочности твердеющего цемента. Добавка САК активированная в РПА, характеристика которого представлена в п. 4.1. Подготовку образцов цемента производили перемешиванием всех компонентов в соотношении, представленном в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Соотношение компонентов исследуемых образцов цемента, вес. %

Образец	ПЦ	САК	Микрокремнезем	СП
Контрольный	100	-	-	0.3
МК10	90		10	0.3
САК10	90	10	-	0.3

В качестве СП был взят Melflux. Прочность образцов приведена в таблице 4.12, которая показывает, что прочность на сжатие и на изгиб смешанных цементов увеличивается значительно при введении в их состав добавки микрокремнезема и САК. Повышение прочности главным образом происходит благодаря заполнению пор и пуццоланическому эффекту микрокремнезема и белитовой составляющей САК. Образцы становятся более плотными, большее количество CSH геля приводит к упрочнению цементного камня. Причем добавка САК приводит к формированию более высокой прочности, поскольку кроме гидратации белита поры цементного камня заполняются кристаллами этtringита. Общий эффект повышения прочности при введении САК выше по сравнению с микрокремнеземом. Испытания показали, что цемент с САК обладает к тому же способностью расширяться. Цемент с микрокремнеземом и пластификатором не обладает такой способностью.

Таблица 4.12 – Прочность и расширение раствора

Образец	Прочность при сжатии, МПа		Прочность при изгибе, МПа		Расширение. %	
	3 сут	28 сут	3 сут	28 сут	7 сут	28 сут
Контр.	35,44	53,07	6,63	8.47	-	-
МК10	40,18	68,67	7,45	10.03	-	-
САК 10	42,05	73,72	7,83	10.44	0.143	0.158

Результаты физико-химических исследований с применением методов РФА и СЭМ показали, что главными кристаллическими фазами являются негидратированный клинкер, портландит и этtringит. Пик портландита ($d= 2,67; 4,90; 1,93 \text{ \AA}$) в цементах с добавками слабее, чем в сравниваемом контрольном цементе как в 3, так и в 28 сут. твердения. Снижение портландита в цементном камне с добавками можно объяснить пуццоланической реакцией добавок с гидроксидом кальция, образующийся при гидратации клинкерных фаз. Эффект разбавления добавками клинкерных фаз может иметь и другую причину.

На рентгенограмме портландцемента с добавкой САК наблюдается снижение дифракционных максимумов алита и портландита, не только за счет гидратации портландцемента, но и за счет его взаимодействия с продуктами гидратации САК, которые образуются при его активации в РПА. Это подтверждается, тем что дифракционные максимумы этtringита ($d= 9,72; 5,60; 4,65 \text{ \AA}$) увеличиваются в цементном камне состава с добавкой САК.

При изучении образцов с применением ДТА обнаружены эндоэффекты при 90-140; 450-500 и 670-990⁰С. Первые из них свидетельствуют о наличии в образце гидросиликатов кальция и этtringита, второй – о наличии гидроксида кальция и третий – о частичной карбонизации образцов. Эти данные согласуются с результатами СЭМ (рисунок 4.31).

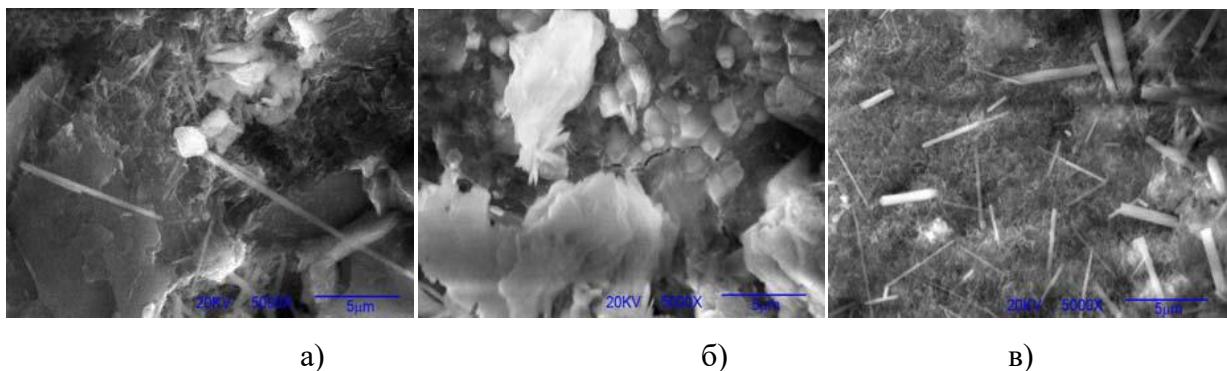


Рисунок 4.31 – СЭМ образцов: а) контрольный; б) с микрокремнеземом; в) с САК, ув.х1000

При сравнении микроструктуры контрольного образца с МК и САК можно видеть различные особенности. В цементах с добавками трудно просматриваются поры в сравнении с контрольным образцом. Цементы с добавками более плотные. Морфология гидратных продуктов: этtringита и геля CSH также различна. Большие пластинки портландита распределяются в контрольном цементе (рисунок 4.31 а), этtringит растет в порах беспорядочно. При использовании микрокремнезема видны крупные гелеобразные соединения гидросиликатов кальция, пластинки гидроалюминатов кальция и небольшое количество мелких редко встречающихся кристаллов этtringита. В образцах со САК много столбчатых и нитевидных кристаллов этtringита, заполняющих поры и пространство между другими продуктами гидратации (рисунок 4.31 в).

В результате можно сделать вывод, что добавка САК обеспечивает больший эффект упрочнения цементного камня в сравнении с микрокремнеземом, а также его расширение, что положительно окажет влияние на трещиностойкость бетона.

4.7 Технические свойства цемента с добавкой САК и Melflux

Влияния ТВО на твердение цемента. Процесс твердения бетона значительно превышает по длительности все остальные операции по изготовлению бетонных и железобетонных изделий. Тепловлажностная обработка (ТВО), позволяющая во много раз ускорить процесс твердения бетона, является необходимым процессом заводского производства бетонных и

железобетонных изделий. Включение такой обработки в технологический процесс изготовления изделий дает возможность значительно увеличить оборачиваемость форм, повысить коэффициент использования производственных площадей.

На заводах ЖБИ тепловлажностная обработка бетонных и железобетонных изделий является основным методом ускорения их твердения. Однако общеизвестно, что в процессе пропаривания используется не весь химический потенциал цемента. Как правило, прочность цементного камня при пропаривании ниже его марочной прочности, достигаемой при твердении в течение 28 сут в обычных температурных условиях. Это зависит от минералогического и вещественного состава цемента. Поэтому существует оценка эффективности цемента при пропаривании. Оценка осуществляется по коэффициенту эффективности, представляющий собой отношение прочности цементного камня при пропаривании к его прочности через 28 сут. твердения в стандартных условиях:

$$K_{\text{п}} = R_{\text{п}}/R_{\text{ц}}^{28} \quad (4.6)$$

где $R_{\text{п}}$ – прочность цемента при пропаривании по ГОСТ 310.4;

$R_{\text{ц}}^{28}$ – прочность цемента при нормальном твердении в возрасте 28 сут. по ГОСТ 310.4.

В зависимости от результатов теплового воздействия цементы классифицируются как высоко-, средне- и низкоэффективные (таблица 4.13).

Таблица 4.13 – Классификация цемента по коэффициенту эффективности

Группа цемента	Вид цемента	$K_{\text{п}}$
1	Высокоэффективные	0,68
2	Среднеэффективные	0,57 – 0,67
3	Низкоэффективные	0,56 и менее

Показатель $K_{\text{п}}$ является важным при назначении режимов тепловой обработки и расхода цемента в бетонах, подвергаемых тепловой обработке.

С целью выявления возможности использования добавок САК и Melflux в бетонах, подвергаемых ТВО, были проведены следующие исследования. Были приготовлены стандартные образцы 4x4x16 см. Режим пропаривания принят одинаковым в соответствии с ГОСТ 310.4-81: общая продолжительность 12-13 ч при максимальной температуре 80 °С.

Для испытания был взят портландцемент ООО «Подольск-Цемент» ПЦ-400-Д0 с 5% гипса. К нему добавляли смесь гиперпластификатора и САК при соотношении 0,5:1. Количество смеси добавлялось в количестве 3 мас.%.

Часть смеси активировалась в РПА, после чего добавлялась к цементу. Таким образом, для испытания были приготовлены три пробы (таблица 4.14). Испытания показали, что совместно активированная добавка Melflux и САК обеспечивает более быстрый набор прочности, коэффициент эффективности при пропаривании повышается с 0,58 до 0,67.

Таблица 4.14 – Прочность цементов при обычном твердении и после ТВО

№ п/п	Цемент	Добавка	Активация	Прочность, МПа		K _п
				После ТВО	Через 28 сут	
1	ПЦ-400	-	-	24,9	41,5	0,58
2	ПЦ-400	ГП+САК	-	27,5	43,7	0,63
3	ПЦ-400	То же	5 мин	30,5	45,0	0,68

Это является следствием снижения пористости цементного камня за счет гиперпластификатора и более быстрой гидратации алюминатов кальция и сульфатных соединений, как это было выявлено в выше приведенных экспериментах. Рентгенографические исследования образцов, твердевших в воде после тепловлажностной обработки, выявили, что непосредственно после ТВО на рентгенограммах образцов видны линии этtringита ($d= 9,7; 5,61; 4,65\text{Å}$) и моносульфатной формы гидросульфалюмината кальция МГСАК($d=8,9; 4,25\text{Å}$). На кривых ДТА образцов после ТВО имеются эндоэффекты при 150, 490 и 760-790⁰С, небольшой эндоэффект при 200-230⁰С, экзоэффекты при 310-320 и 800-810⁰С, свидетельствующие о наличии в образцах этtringита, МГСАК,

гидроалюминатов и гидросиликатов кальция. При дальнейшем твердении эндоэффект при 150⁰С увеличивается, эффект при 200-230⁰С исчезает.

Хотя, по данным РФА при 80⁰С ТВО, наряду с этtringитом содержится моносulfатная форма гидросulfоалюмината кальция, прочность цементного камня повышается в сравнении с прочностью бездобавочного цемента. Предварительная активация добавки САК способствует увеличению общего количества мелких кристаллов соответственно и их контактов в единице объема системы, что и способствует увеличению прочности цементного камня.

Морозостойкость цемента. Морозостойкость цементного камня (бетона) является важнейшим техническим свойством наряду с прочностью. Способность выдерживать многократное замораживание и оттаивание обеспечивает долговечность бетонных и железобетонных изделий. Для определения морозостойкости применяют метод попеременного замораживания и оттаивания образцов. Критерием морозостойкости цементного камня является количество циклов, при котором потеря массы образца составляет менее 5%, а снижение прочности не должно быть более 25% от первоначальной величины.

Для определения морозостойкости приготавливали образцы-балочки 4x4x16 см из цементно-песчаного раствора 1:3 (цемент : песок) при В/Ц = 0,4 с добавкой САК в количестве 3%. После 28 сут хранения в воде образцы подвергались попеременному замораживанию и оттаиванию. После каждых 25 циклов образцы взвешивали и испытывали на сжатии и изгиб. На рисунке 4.32 представлены образцы, подвергнутые испытанию на морозостойкость.



Рисунок 4.32 – Образцы цементного камня после 300 циклов замораживания и оттаивания

Результаты показали, что образцы выдерживали без потери веса и спада прочности 300 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

4.8 Выводы

1. Разработана добавка с содержанием разных кристаллогидратов, гидросиликатов и гидросульфоалюминатов кальция, в условиях гидродинамической активации сульфоалюминатного клинкера с высокой дисперсностью (менее 10мкм) и реакционной способностью, обладающая свойствами затравки для кристаллизации гидратных соединений, которые образуются при взаимодействии цемента с водой.

2. Установлено, что использование добавки САК повышает степень гидратации цемента по сравнению с бездобавочными образцами, что подтверждается исследованиями ДТА, РФА и СЭМ.

3. Разработана комплексная добавка на основе активированной САК и гиперпластификатора Melflux 1641F, цементный камень со сроками схватывания, соответствующими технологическим процессам строительства и повышенной прочностью при сжатии в 2 раза как в ранние, так и в поздние сроки твердения. Оптимальным составом комплексной добавки является соотношение «САК 3% + Melflux 0,3%». Добавки вводятся во время приготовления цементного раствора как в виде отдельных компонентов, так и в виде готового продукта, полученный совместной активацией в РПА.

4. Выявлено, что введение микродисперсной добавки кристаллогидратов САК обуславливает расширение цементного камня даже при маленьких количествах добавки (1-3%). При увеличении количества дозирования до 5% расширение увеличивается, при этом прочность несколько снижается, но в целом остается выше прочности, достигаемой контрольным (исходным) образцом.

5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Промышленное испытание микродисперсных добавок кристаллогидратов проведено на АО «Подольск-Цемент» в условиях производства и центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ). Были проведены эксперименты по трем направлениям: изучение влияния добавки кристаллогидратов на прочность цемента, возможность получения напрягающего цемента и определение свойств бетона с микродисперсной добавкой и САК, активированных в РПА.

5.1 Влияние микродисперсной добавки на прочность цемента

Исследования проводились на двух цементах: ПЦ 500 Д0 и ПЦ 400 Д20, отличающихся гидратационной активностью. Эти исследования проводились с целью определения степени эффективности микродисперсной добавки кристаллогидратов в повышении прочности разных цементов. Микродисперсная добавка кристаллогидратов $[\text{CaO}+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ синтезировалась с применением РПА. Добавку вводили в состав цемента с водой затворения.

Результаты исследования раствора на цементе ПЦ 400 Д20 по ГОСТ 310.4-81 показали, что применение добавок кристаллогидратов увеличивает прочность при сжатии на 10-24% в начальные сроки твердения, прирост прочности наблюдается во весь срок твердения и к 28 суткам твердения прирост прочности при сжатии составляет 5-12% (таблица 5.1). Предел прочности при изгибе образцов с добавками к 3 суткам твердения в среднем был на 5-17% выше, к 28 суткам – 5-7%, чем у образцов без добавок.

Исследование влияния микродисперсной добавки на прочность раствора на цементе ГОСТ ПЦ 500-Д0 разного минералогического состава проводили по 30744-2001 на образцах 4x4x16 см, хранили при нормальных условиях.

Таблица 5.1 – Результаты испытаний ЦЕМ II/A-III 32,5 с добавкой [CaO + Al₂(SO₄)₃] (ГОСТ 310.4-81)

№№	Добавка, %	В/Ц	Рас- плав конуса, мм	Прочность, МПа, через сут					
				3		7		28	
				изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
1	1	0,39	114,5	4,0	22,0	4,8	28,6	5,4	35,7
2	3	0,39	112,5	4,2	24,4	5,1	29,5	5,7	37,6
3	5	0,39	110	4,7	21,3	5,3	27,5	6,0	34,9
4	-	0,39	114,5	4,0	19,7	4,8	26,6	5,6	33,7

Цементы ПЦ 500 Д0 отличались минералогическим составом. Цемент ПЦ (1) характеризовался следующим составом (%): C₃S = 53; C₂S=23; C₃A = 4; C₄AF =15. Цемент ПЦ (2) отличался от первого большим содержанием алита и трехкальциевого алюмината (%): C₃S = 60; C₂S=15; C₃A = 8; C₄AF =14. Результаты исследований приведены в таблицах 5.2 и 5.3.

Таблица 5.2 – Результаты испытаний ПЦ 500-Д0 (I) с добавкой [CaO + Al₂(SO₄)₃] (ГОСТ 30744-2001)

Наименование смеси		В/Ц	Результаты испытаний контрольных образцов, МПа						
			2 сут		7 сут		28 сут		
			Изгиб	Сжатие	Изгиб	Сжатие	Изгиб	Сжатие	
ПЦ 500-Д0 (I)	CaO + Al ₂ (SO ₄) ₃	1%	0,5	6,3	22,8	10,7	40,9	13,1	55
		3%	0,5	7,3	26,7	10,4	41,2	12,0	54,1
		5%	0,5	7,6	26	11,1	42,5	11,9	53,1
		10%	0,5	6,27	17,1	8,53	27,8	10,0	38,7
	Контрольный	0,5	5,1	21,5	10,0	36	11,8	49,19	

Прочность при сжатии в начальные сроки твердения увеличилась в среднем на 20-24% и на 10-28% соответственно ПЦ (I) и ПЦ (II), а к 28 сут прочность возросла на 8-12% и на 10-19%. Предел прочности образцов с добавками при изгибе к 3 сут твердения в среднем был на 20-50% выше, а к 28 сут 5-10%, чем у образцов без добавок.

Таблица 5.3 – Результаты испытаний ПЦ 500-Д0 (II) с добавкой [CaO + Al₂(SO₄)₃] (ГОСТ 30744-2001)

Наименование смеси			В/Ц	Результаты испытаний контрольных образцов					
				4x4x16см, МПа					
				2 сут		7 сут		28 сут	
				изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
ПЦ 500-Д0 (II)	CaO + Al ₂ (SO ₄) ₃	1%	0,5	5,5	32,7	10,3	48,5	10,8	67,7
		3%	0,5	6,5	33,4	10,6	51,2	10,7	68,7
		5%	0,5	7,0	28,2	10,8	47,3	11,3	63,6
	Контрольный	0,5	5,05	26,1	9,8	40,9	10,9	57,5	

Как показали испытания цементов микродисперсная добавка оказывает влияние на прочность цемента не зависимо от его минералогического состава. Введение добавки [CaO + Al₂(SO₄)₃] в количестве 1-5% в состав цементов повышает их прочность как в ранний, так и в поздний период твердения.

При увеличении дозировки до 10% прочностные характеристики цементного раствора снизились, наблюдается уменьшение прочности вследствие возникновения внутренних напряжений в структуре цементного камня при быстром росте кристаллов этtringита (таблица 5.2).

В лабораторных исследованиях (гл. 3) было установлено положительное влияние микродисперсных добавок в сочетании с пластифицирующими веществами. В связи с этим определение прочности цемента производили и при использовании комплексной добавки, содержащей [CaO + Al₂(SO₄)₃] и гиперпластификатор Melflux 1641 F. Результаты испытаний цементов приведены в таблице 5.4.

Полученные данные показывают, что оптимальным составом комплексной добавки, приводящий к получению наибольшей прочности после 28 суток твердения, превышающей 100 МПа при сжатии и 15 МПа при изгибе, является: 3% добавки кристаллогидрата и 0,3% гиперпластификатора Melflux 1641 F.

Таблица 5.4 – Результаты испытаний ПЦ 500-Д0 (I) с добавками [CaO + Al₂(SO₄)₃] и Melflux 1641F

Наименование смеси		В/Ц	РК, мм	Результаты испытаний контрольных образцов, МПа					
				2 сут.		7 сут.		28 сут.	
CaO + Al ₂ (SO ₄) ₃	Melflux			изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
1%	0,1%	0,43	137	6,4	40,5	12,6	75,2	13,6	91,5
	0,3%	0,38	139	6,3	46,3	13	84	15,2	95,2
	0,5%	0,33	139	6,3	47	13,7	88,7	15,0	101,2
3%	0,1%	0,43	138	8,9	45,8	13	83,6	14,8	93,6
	0,3%	0,38	139	9,06	50,5	13,2	89,1	15,9	98,1
	0,5%	0,33	140	9,12	52,6	13,1	90,5	15,6	105,1
5%	0,1%	0,43	137	9,03	38,4	12,9	82,1	15,7	85,7
	0,3%	0,38	138	8,35	44,7	13,1	80	15,6	95,05
	0,5%	0,33	137	8,76	43,5	13,4	81	15,0	98,5
-	0,1%	0,43	137	6,47	37,6	10,9	71,1	12,3	84,8
	0,3%	0,38	139	6,5	39,6	11,1	75	12,4	89,1
	0,5%	0,33	139	5,9	38,3	11,2	78,3	12	83,6
1%	-	0,5	140	6,3	22,8	10,7	40,9	13,1	55
3%		0,5	139	7,3	26,7	10,4	41,2	12,0	54,1
5%		0,5	139	7,6	26	11,1	42,5	11,9	53,1
Контрольный		0,5	140	5,1	21,5	10,0	36	11,8	49,19

Использование добавки активированных кристаллогидратов совместно с гиперпластификатором в диапазоне дозирования 1-3% позволило повысить прочность при сжатии на 15-25% – 2 сут; на 10-25% – 28 сут по сравнению с составом с гиперпластификатором и в 2 раза по сравнению с образцом без добавок. Таким образом, можно сделать вывод о благоприятном сочетании гидродинамически активированной и пластифицирующей добавок.

5.2 Получение напрягающего цемента с добавкой кристаллогидратов сульфоалюминатного клинкера, активированного в РПА

Используя добавки кристаллогидратов, цемент ПЦ 500-Д0 и полифракционный песок, соотношение последних 1:1, при В/Ц=0,3 изготавливали образцы балочки 4x4x16 см, чтобы испытать на расширение и на прочность при сжатии. Результаты испытаний представлены на рисунках 5.1 и 5.2.

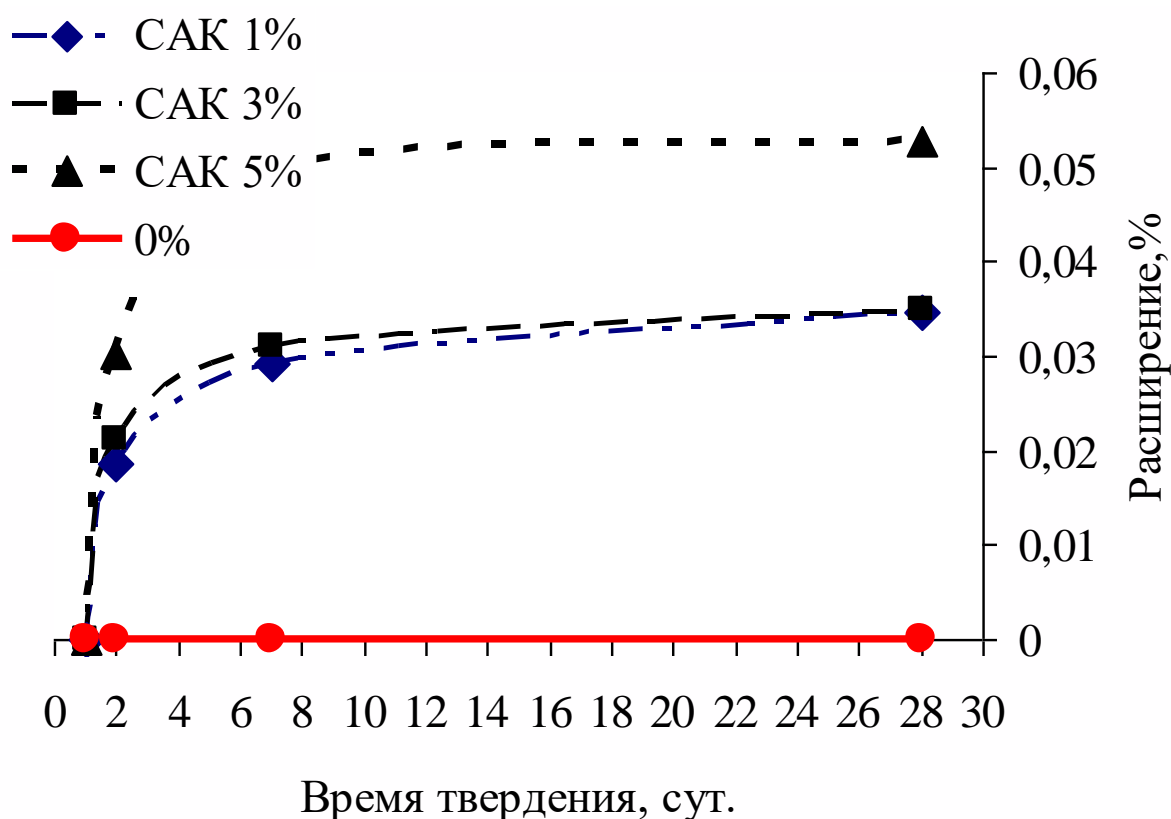


Рисунок 5.1 – Расширение (Δl) цементного камня с добавкой $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ в зависимости от времени твердения

Анализ рисунков 5.1 и 5.2, позволяет сделать вывод, что введение микродисперсных добавок кристаллогидратов даже в небольших количествах обуславливает расширение цементного камня. Увеличение их дозирования до 5% сопровождается увеличением расширения цементного камня.

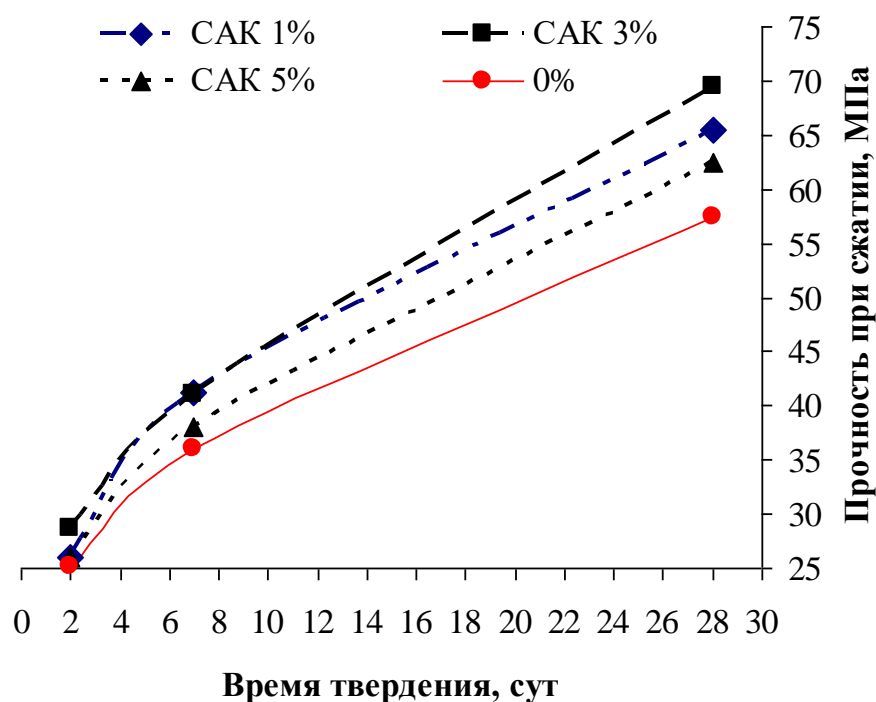


Рисунок 5.2 – Прочность при сжатии цементного камня с добавкой $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ в зависимости от времени твердения

В настоящее время Подольский цементный завод выпускает напрягающий цемент с применением сульфатоалюминатного клинкера (САК). Этот продукт является дорогостоящим. Поэтому, учитывая выше представленные результаты по расширению цементного камня, были проведены испытания напрягающего цемента, при производстве которого часть САК была заменена микродисперсной добавкой $[\text{CaO} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$. Кроме того, были проведены испытания НЦ, в котором часть $\text{САК}_{\text{сух}}$ была заменена на добавку того же $\text{САК}_{\text{РПА}}$, но подвергнутого активации в РПА. Результаты испытаний представлены в таблице 5.5 и рисунке 5.3.

Таблица 5.5 – Прочностные характеристики НЦ (ГОСТ 30744-2001)

Наименование смеси	В/Ц	Результаты испытаний контрольных образцов, МПа					
		2 сут		7 сут		28 сут	
		изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
САК _{РПА} 1%	0,5	6,1	28,6	10,8	41	11,3	69,5
САК _{сух} 10% (Контр)	0,5	5,0	22,2	4,9	30,1	6,3	39,6
САК _{сух} 5% + САК _{РПА} 1%	0,5	5,2	21,5	5,0	31,1	6,0	39,7

Снижение количества дорогостоящего САК путем использования добавки, полученной активированием САК в РПА, позволяет сохранить прочностные характеристики цемента.

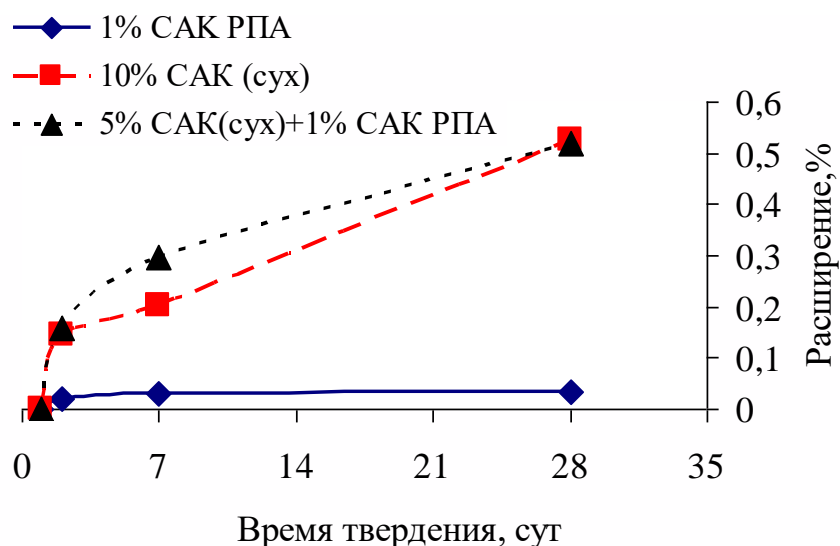


Рисунок 5.3 – Расширение модифицированного цементного камня в зависимости от времени твердения

При этом расширение цементного камня (рисунок 5.3) также не уменьшилось, а в ранний период даже увеличилось по сравнению с расширением контрольного образца. Важно также отметить, что стабилизация расширения исследуемого образца цемента наступает в течение 14 сут, что является весьма важным показателем качества цемента. Процесс расширения цементного камня с совместной добавкой [САК_{сух} 5%+САК_{РПА} 1%] в ранние сроки твердения происходит интенсивнее по сравнению с расширением цементного камня САК_{сух} 10%. Таким образом, разработанная добавка позволяет снизить себестоимость

производства НЦ за счет снижения расхода расширяющего компонента и при этом повысить технические характеристики напрягающего цемента (приложение 2, 3).

5.3 Влияние добавки кристаллогидратов на свойства бетонов

Промышленное испытание технологии приготовления бетонной смеси с использованием микродисперсной добавки кристаллогидратов проведено на АО «Подольск-Цемент» в лабораторных и промышленных условиях

В лабораторных условиях для определения физико-механических свойств тяжелого бетона изготавливали образцы размером 7х7х7 см, которые формовались из состава (на 1 м³): цемент М500 Д0 – 454 кг; песок – 706 кг; щебень – 1000 кг; вода – 200 кг и добавка «САК» в количестве 1% от массы цемента при В/Ц=0,44. Физико-механические характеристики приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Прочностные характеристики тяжелого бетона

Наименование состава	ОК, см	1сут		28 сут	
		Рсж, МПа	ρ, кг/м ³	Рсж, МПа	ρ, кг/м ³
Заводской	8,5	8,8	2,370	37,9	2,380
Экспериментальный	8,1	10,65	2,384	44,2	2,389

По результатам испытаний можно сделать вывод о том, что применение гидродинамически активированной добавки САК повышает прочность при сжатии на 20% и на 16% в ранние и поздние сроки твердения соответственно.

Был осуществлен выпуск товарного бетона, который включает добавку кристаллогидратов САК количестве 1%, из состава аналогичным лабораторному. Добавка была подготовлена заранее и вводилась в бетонную смесь с водой затворения во время приготовления бетонной смеси (приложение 4).

Таким образом, результаты проведенных испытаний свидетельствуют об огромном практическом значении использования микродисперсных добавок кристаллогидратов САК для развития строительной промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

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 образования гидратов 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 сульфоалюминатного клинкера с высокой дисперсностью (менее 10 мкм) и реакционной способностью, обладающих свойствами затравки для гидратных соединений образующиеся при взаимодействии цемента с водой.

4. Установлено, что использование добавки САК повышает степень гидратации цемента на 5-19% по сравнению с бездобавочными образцами. При гидратации цемента в присутствии добавки кристаллогидрата САК возрастает количество связанной воды на 10% у образцов с добавкой.

5. Введение в систему твердеющего цементного камня добавок кристаллогидратов САК в начальные сроки твердения (2-3 сут) увеличивает прочность при сжатии на 10% по сравнению прочностью контрольного состава. К 28 суткам прочность при сжатии у образцов с добавками была выше на 20%. Предел прочности образцов с добавками при изгибе к 28 сут твердения в среднем

была на 20% 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 добавки САК и добавки гиперпластификатора Melflux 1641F, цемента с увеличенными сроками схватывания, соответствующих технологическим процессам строительства, и повышенной прочностью при сжатии в 2 раза как в ранние, так и в поздние сроки твердения. Оптимальным составом комплексной добавки является состав «САК 3% + Melflux 0,3%», добавки вводятся во время приготовления цементного раствора как отдельные компоненты.

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, обеспечивая высокую трещиностойкость и долговечность камня. Расширение цементного камня даже при небольших количествах комплексной добавки обеспечивает снижение расхода расширяющейся добавки при получении напрягающих цементов, что повышает экономические показатели их производства.

8. Введение в систему цемента 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, обеспечивая ему эффективность при пропаривании бетонных изделий и повышение долговечности.

9. Промышленная проверка результатов исследований в АО «Подольск-Цемент» показала, что применение добавок кристаллогидратов САК позволяет повысить как раннюю, так и марочную прочность бетонных изделий при неизменном расходе цемента и, соответственно, снизить расход цемента без

изменения 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
2. Румянцев П.Ф., Хотимченко В.С., Никущенко В.М. Гидратация алюминатов кальция. Л.: Наука, 1974. 80 с.
3. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий и др. Львов: Вища школа, 1981. 160 с.
4. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ. Уфа: Башкирское книжное изд-во, 1990. 215 с.
5. Кравченко И.В., Юдович Б.Э, Власова М.Т. Высокопрочные и особобыстротвердеющие портландцементы. М.: Стройиздат, 1971. 231 с.
6. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кривобородов Ю.Р. Влияние структуры цементного камня с добавками микрокремнезема и суперпластификатора на свойства бетона // Бетон и железобетон. 1992. № 7. С. 4–5.
7. Mansour M.S., Abadla M.T., Jauberthie R Metakaolin as a pozzolan for high performance mortar // Cement-Warpo-Beton. 2012. No 2. P.102-108.
8. Пауэрс Т.К. Физическая структура портландцементного теста // Химия цементов. М.: Стройиздат, 1969. С.300-319.
9. Scrivener K.L., Nonat A. Hydration of cementitious materials – present and future // Cement and Concrete Research. 2011. v.41. issue 7. P. 641-650.
10. A.R. Ramachandran, Arutzeck M.W. Hydration of Trical silicate at Fixed pH. / 8th International Congress on the Chemistry of Cement. Rio de Janeiro, 1986. v. 3. P. 225-230.
11. Мчедлов-Петросян О.П., Ушеров-Маршак А.В., Урженко А.М. Тепло-выделение вяжущих веществ и бетонов. М.: Стройиздат, 1984. 224 с.
12. Сычев М.М. Химия отвердевания и формирования прочностных свойств цементного камня // Цемент. 1978. № 9. С. 10-13.

13. К вопросу о гидратации и твердении портландцемента. / Ю.С.Малинин, Л.Я. Лопатникова, В.Н.Гусева, Н.Д. Клишанис / Международная конференция РИЛЕМ. М.: Стройиздат, 1964. С.147-164.
14. Саркисов Ю.С., Кузнецова Т.В. Синергетика и принципы неравновесного строительного материаловедения // Техника и технология силикатов. 2009. Т. 16. №4. С. 2-6.
15. Байков А.А. Портландцемент и теория твердения гидравлических цементов. // Техничко-экономический вестник, 1923. Т.3. № 6-7. С.206-215.
16. Бабушкин, В.И., Матвеев О.П., Мчедлов-Петросян Г.М. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 406 с.
17. Курбатова И.И. Химия гидратации портландцемента. М.: Стройиздат, 1977. 154 с.
18. Покровская В.Н., Бутт Ю.М., Колбасов В.М., Добронравова Л.А. Изменение состава жидкой фазы при гидратации цемента в различных температурных условиях и в присутствии добавки / Науч. Труды МХТИ. М.: 1969. Вып.63. С.22-37.
19. Сватовская Л.Б., Сычев М.М. Активированное твердение цементов. Л.: Стройиздат, 1983. 160 с.
20. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика как новая область знания // Вестник АН СССР, 1961. № 10. С.32-42.
21. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. М.: Стройиздат, 1979. 344 с.
22. Кондо Р., Даймон М. Фазовый состав затвердевшего цементного теста / 6^й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. С. 244- 257.
23. Чеховский Ю.В., Бердин Л.Э. О кинетике формирования поровой структуры цементного камня / 6-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т.2. С.296-299.

24. Entin Z.B., Krivoborodov Y.R., Shubin V.I. Structure formation in the hardening stone of multi component cements / 9th International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi, 1992. v. IV, P. 324-330.
25. Тейлор Х.Ф.У. Гидросиликаты кальция / 5-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С.114-136.
26. Белов Н.В., Белова Е.Н. Химия и кристаллохимия цементных минералов / 6-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. т.1. С.19-24.
27. Илюхин В.В., Кузнецов В.В., Лобачев А.Н., Бакшуттов В.С. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия М.: Наука, 1979. 184 с.
28. Исследование монокристаллов Са-соединений цементного камня. / Ю.М.Бутт, В.В.Тимашев, В.В.Илюхин и др. // Эксперимент в области технического минералообразования. М.: Наука. 1975. С.107-110.
29. Калоусек Г.Л. Гидротермальная обработка бетона при высоком давлении / 5-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Госстройиздат, 1973. С. 358-372.
30. Сычев М.М. Закономерности появления вяжущих свойств / 6-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т.2. С.42-56.
31. Тейлор Х.Ф.У. Кристаллохимия продуктов гидратации портландцемента / 6-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т.2. С.192-206.
32. Taylor H.F.W. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. // J. Amer. Ceram. Soc.. 1986. Vol. 70. No 7. P. 481-485.
33. Калоузек Г.Л. Применение дифференциального термического анализа при изучении системы CaO - SiO₂ - H₂O / 3-й Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1958. С.206-219.

34. Jennings H.M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II // Cem. Concr. Res. 2008. No. 38. P. 275–289.
35. Nonat A. The structure and stoichiometry of C-S-H // Cem. Concr. Res. 2004. No. 34. P. 1521–1528.
36. Тимашев В.В. Влияние физической структуры цемента на его прочность // Цемент, 1978. № 2. С.6-8.
37. Трофимов Б.Я., Муштаков М.И. Коррозия бетона: монография. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2008. 310 с.
38. Кристаллы и кристаллические сростки гидроалюминатов кальция и их комплексные соединения в твердеющем цементном камне / Ю.М.Бутт, В.В.Тимашев, В.С.Бакшутлов, В.В.Илюхин, Б.С.Каверин // Цемент. 1971. С.7-9.
39. Шейкин А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня. М.: Стройиздат, 1974. 191 с.
40. Стрелков М.И. Усовершенствовать нормативы на состав сульфатостойкого портландцемента // Цемент. 1986. № 8. С. 13-16.
41. Химия и технология специальных цементов / Под ред. И.В. Кравченко. М.: Стройиздат, 1979. 207 с.
42. Малинин Ю.С., Ватутина Л.С., Юдович Б.Э. Комплексные соли в процессах предгидратации цемента / Исследование процессов гидратации и твердения специальных цементов. М.: НИИЦемент, 1980. С. 71-79.
43. Коротких Д.Н. Дисперсное армирование структуры бетона при многоуровневом трещинообразовании // Строительные материалы. 2011. № 3. С. 96–99.
44. Бабков В.В., Сахибгареев Р.Р., Чуйкин А.Е. Особенности структурообразования высокопрочного цементного камня в условиях длительного твердения // Строительные материалы. 2003. № 10. С. 23-25.
45. Кузнецова Т.В., Френкель Д.Я., Кривобородов Ю.Р. Модифицирование портландцемента для устранения усадки бетона // Цемент и его

- применение. 2007. №4. С. 14-15.
46. Ergogdu, S. Effect of retempering with superplasticizer admixture on slump loss and compressive strength of concrete subjected to prolonged mixing // *Cem. Concr. Res.* 2005. No. 35. P.907–912
47. Schramli W. An attempt to assess beneficial and detrimental effects of alüminate in the cement on concrete performance. Part. II. // *World Cement Technology.* 1979. No. 3. P. 75–80.
48. Talero R., Rahhal V. Influence of «aluminic» pozzolans, quartz and gypsum additives on Portland cement hydration // *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement.* Montreal. 2007. P. 22-35.
49. Gebauer G., Schramil W, Variatios in water requirement of industrially produced portland cement // *Am. Ceramic Soc. Bull.* 1969. v.53. No. 2. P. 161- 164.
50. Joens B.S., Osbeck B. The Influence of the content and distribution of Al_2O_3 on the hydration properties of portland cement / *Processing of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement.* Paris. France, 1980. v.4. P. 117-121.
51. Бутт Ю.М. Данюшевский В.С., Рогозкина Т.И. Характеристика искусственного камня из гидросульфоалюмината кальция / *Труды Моск. Хим.- технол. ин-т им. Д.И. Менделеева*, 1971. Вып. 63. С. 230-233.
52. Самченко С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов Монография. РХТУ им.Д.И.Менделеева. М., 2005. 154 с.
53. Борисов И.Н., Мандрикова О.С., Семин А.Н. Расширяющаяся добавка на основе сульфатированного и ферритного отхода для получения специальных цементов // *Вестник Белгородского государственного университета им. В.Г. Шухова.* 2012. №1. С. 125-128.

54. Михайлов В.В., Литвер С.Л. Расширяющий и напрягающий цемент. Самонапряженные железобетонные конструкции. М.: Стройиздат., 1974. 285с.
55. Kurdowski W. Chemia Cementu i Betonu. Krakow: Stowarzyszenie Producentow Cementu, 2010. P.728.
56. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Твердение цементов с добавками интенсификаторами // Цемент. 1970. №5. С. 14-16.
57. Верински Б. Влияние гранулометрического состава цемента на его свойства / Труды 6 Международного конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т. 2. С. 165-177.
58. Крыхтин Г.С., Жарко В.И. Скорость гидратации и дисперсность цементов / Труды 6 Международного конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1974. 12 с.
59. Кравченко И.В., Кузнецова Т.В., Орлова А.В. Влияние степени и условий измельчения напрягающего цемента на его технические свойства / Труды института НИИЦемент. 1977. Вып. 32. С 182-184.
60. Полак А.Ф., Бабков В.В. Влияние дисперсности цемента на прочность его гидрата // Цемент. 1980. № 9. С. 15-17.
61. Дмитриев А.М., Энтин З.Б., Кузнецова Т.В. Основные пути совершенствования ассортимента и улучшения качества цемента // Цемент. 1985. № 1. С. 1-3.
62. Людвиг Х.-М., Дрессель Д. Синтетические гидраты силиката кальция в сборных железобетонных конструкциях // СРІ Международное бетонное производство. 2011. № 5. С. 42–46.
63. Злобин И.А., Мандрикова О.С., Борисов И.Н. Способы механического воздействия при помоле как фактор, определяющий формирования качественных характеристик цемента // Цемент и его применение. 2016. №1. С. 158-162.
64. Плотников В.В. Разработка способа активации цементов с целью

- улучшения строительно-технических свойств бетона: автореф. дис. ... канд.техн.наук. М., 1985. 22 с.
- 65.Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б., Белов В.В., Бурьянов А.Ф. Гранулометрический состав как критерий регулирования свойств дисперсных систем // Строительные материалы. 2013. № 1. С. 64-65.
- 66.Сивков С. П. Удельная поверхность цементов и их свойства // Сухие строительные смеси: прил. к журн.: Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2011. № 3. С. 39-41.
- 67.Ребиндер П.А., Логинов П.И. Физико-механические основы эффективности мокрого помола вяжущих материалов // Вестник АН СССР. 1951. № 10. С. 47-50.
- 68.Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. М.: Стройиздат, 1977. 202 с.
- 69.Майснер Ш. Влияние механоактивации на свойства цементных сырьевых шихт: дис. ... канд.техн.наук. М., 1983. 251 с.
- 70.Сулименко Л.М. Физико-химические основы структурообразования в портландцементных сырьевых смесях: дис. ... докт. техн. наук. М., 1989. 467 с.
- 71.Урханова Л. А. Повышение эффективности строительных материалов за счет механохимической активации бесклинкерных вяжущих композиций: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Улан-Удэ, 2008. 42 с.
- 72.Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. М.: Стройиздат, 1972. 239 с.
- 73.Совалов И.П., Хаютин Ю.Г. Методы активации цементов и влияние активации на свойства бетонов. М.: Госстройиздат, 1963. 41 с.
- 74.Шестоперов С.В., Рояк С.М., Иванов Ф.М. Мокрый помол цемента / Труды ВНИИЦемент, 1952. 23с.
- 75.Гусев Б.В., Ин Иен-Лян С., Кривобородов Ю.Р. Активация твердения шлакопортландцемента // Технология бетонов. 2012. №7-8. С. 21-24.

- 76.Аппарат для перемешивания многофазных сред: А.С. № 1459701 СССР В01F7/30 / Мартынов Ю.В., Торубанов Н.Н., Рудаков Л.Н. и др.; опубл. 23.02.89; Бюл. № 7.
- 77.Быстроходная мешалка: А.С. № 1114454 СССР, В01F7/30 / Луцко А.М., Сердюк В.И., Мильченко А.И.; опубл. 23.09.84; Бюл. № 35.
- 78.Плавающая магнитная мешалка: А.С. № 2178971 Япония, В01F13/08.; опубл. 1988.
- 79.Совалов И.П., Хаютин Ю.Г. Методы активации цементов и влияние активации на свойства бетонов. М.: Госстройиздат, 1963. 41 с.
- 80.Штаерман Ю.Я. Виброактивация цемента и виброобработка бетона // Гидротехническое строительство. 1959. № 8. 28-32с.
- 81.Михайлов Н.В. Физико-химическая теория бетона и железобетона. М.: Стройиздат, 1958. 27 с.
- 82.Долгополов Н.Н. Звухохимические методы в технологии строительных материалов. М.: Госстройиздат, 1962. 140 с.
- 83.Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Изд-во АСВ, 2011. 528 с.
- 84.Матаушек И. Ультразвуковая техника. М.: Гос. научно-техн. изд. лит. по черн. Metallургии, 1962. 511 с.
- 85.Фридман В.М., Новицкий Б.Г. Ультразвуковая технологическая аппаратура для процессов, происходящих в жидкой среде. М.: ЦИНТИМаш, 1961. 55 с.
- 86.Удербает С.С. Влияние электромеханохимической активации на энергетически активное состояние золы / Материалы IX Международной научно–практической конференции «Наука и образование – 2006». Украина. Днепропетровск, 2006. т. 10. С. 92–95
- 87.Машкин А. Н. Активация цементного вяжущего в гидродинамическом диспергаторе и свойства бетона на его основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск, 2009. 17с.

- 88.Нагорняк И. Н. Влияние гидромеханической активации цементных вяжущих на долговечность бетонов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Саранск, 2006. 19с.
- 89.Патент РФ 2428246 Роторный аппарат гидромеханической обработки / Аникеев В.Н., Жуков Ю.Н., Соловьёв С.А., Мотина Е.В., Петров Ю.М. Заявл. 11.01.2010. Оpubл.11.09.2011. Бюл. №25. 7с.
- 90.Ребиндер Б.П. Сегалова Б.Б., Амелина В.А. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ и др. / Труды 6-го Международного конгресса по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. т.2. кн.1. С. 58-64.
91. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Бенштейн Ю.М., Каверин Б.С. Кристаллизация гидратных новообразований цементного камня на кварцевой подложке / Труды Моск. хим.-технол. ин-т им. Д.И. Менделеева. 1971. вып. 68. С. 59-64.
- 92.Пономарев И.Ф., Тимашев В.В., Крыжановская И.А., Соколова И.А. Специальные виды цементов на основе универсальной добавки // Цемент. 1977. №9. С. 7-3.
- 93.Бакшуттов В.С., Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Исследование влияния кристаллов ГСК на кинетику кристаллизации и структурообразование цементного камня в ранние сроки твердения / Труды Моск.хим.-технол.ин-т им. Д.И. Менделеева, 1969. вып. 59. С. 264-268.
- 94.Тимашев В.В., Сычева Л.И., Антоничева Н.Б. Композиционные вяжущие материалы, армированные волокнистыми кристаллами и стекловолокнами / Труды Моск.хим.-технол.ин-т. Д.И. Менделеева, 1982. вып. 123. С. 113-129.
- 95.Тимашев В.В., Сычева Л.И., Грибко В.Ф. Микроструктура цементного камня, упроченная волокнистыми кристаллами / Использование в народном хозяйстве цементного камня, армированного минеральными волокнами. Киев: изд. Знание, 1976. С. 18-21.

- 96.Тимашев В.В., Сычева Л.И., Нестерина Е.М. Синтез и исследование комплексных солей кальция / Труды Всесоюзного совещания по гидратации и твердению вяжущих. Львов, 1981. С. 49–52.
- 97.Антоничева Н.Б., Сычева Л.И., Соколов В.П., Тимашев В.В. Изучение влияния затравок кристаллизации на свойства портландцементного камня / Труды Моск.хим.-технол. ин-т им. Д.И. Менделеева, 1977. вып.98. С. 112-116.
- 98.Сычева Л.И., Антоничева Н.Б., Цепелева Б.О., Нестерина В.М. Исследование свойств монокристаллов натрий-кальциевого силиката / Труды Моск. хим.-технол.ин-т. Д.И. Менделеева, 1980. вып. 116. С. 115-117.
- 99.Улучшение качества и эффективности благодаря при менению ускорителя твердения. // СРІ Международное бетонное производство. 2011. № 1. С. 88–90.
- 100.Cement Mineralogy [Электронный ресурс] // F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, D. Jansen, S. Bergold and etc.: [сайт]. [21.01.2015]. URL: www.gzn.fau.de/en/applied-geosciences/applied-mineralogy/cement-mineralogy/
- 101.Влияние активного кремнезема на взаимодействие трехкальциевого алюмината с гипсом / Клявиньш З.Б., Алкснис Ф.Ф., Кауке А.К., Бауманис О.Ф. / Неорганические стекла, покрытия, материалы. Рига, 1979. №4. С. 117-124.
- 102.Гидратационное легирование цементов крентами / Дмитриева А.М., Кузнецова Т.В. Юдович Б.Э., Запольский А.Ю. / Тезисы докладов на 6 Всесоюзном научно-техническом совещании по химии и технологии цемента. М.: ВНТТЭСМ, 1982. С. 94-98.
- 103.Развитие проблемы регулирования свойств цементов с помощью комплексных сульфатолуросиликатных добавок / Холодина А.Г., Доленова Г.В., Пономарев И.Ф., Тимофеева В.И. / Тезисы докладов 6 Всесоюзного

- научно-технического совещания по химии и технологии цемента. М.: ВНИИЭСМ, 1982. С. 139-140.
104. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Гамалий Е.А., Черных Т.Н., Зимич В.В. Модификаторы цементных бетонов и растворов (технические характеристики и механизм действия). / Челябинск: ООО «Искра Профи», 2012. 202 с.
105. Копаница Н.О., Саркисов Ю.С., Демьяненко О.В. Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2016. № 5 (58). С. 140-150.
106. Нефедьев А.П., Кривобородов Ю.Р., Коссов Д.Ю. Использование метакаолина при производстве цемента / Тр. III Международной конференции по бетону и железобетону. М.: МГСУ. 2014. Т. IV. С. 122-128.
107. Mansour M., Abadla M., Jauberthie R., Messaoudene I. Metakaolin as a pozzolan for high performance mortar // Cement, Wapno, Beton. 2012. № 2. P. 102–108.
108. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1986. 208 с.
109. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Мороз М.Н., Троянов И.Ю., Володин В.М., Суздальцев О.В. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов. Строительные материалы. 2014. № 5. С. 88–92
110. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1973. 235 с.
111. Соловьева Б.С., Сегалова Б.Б. Исследование кинетики пересыщения в водных суспензиях C_3A и определение его метастабильной растворимости. // Коллоидный журнал. 1961. №3(23). С. 306-309.
112. Малинин Ю.С., Батугина Л.С., Клишалис Н.О. Метод интенсификации процесса твердения цемента путем предварительной поверхностной гидратации / Физико-химические исследования клинкеров и цементов. М., 1979. С. 123-140.

113. Isozaki K., Nakagawa Kojf, Watarabe Yoshiharu. Studies on the strength of high ettringitic cement stones steam cured at normal pressure / 32nd Gen. Nect. C Cem. Assec. Sap. Techn. Sess., Tokyo, 1978. P.42-43.
114. Гуюмджян П.П., Калашникова М.Л., Кулигина Т.Н. Использование отходов асбестоцементной промышленности // Строительные материалы. 2006. №9. С. 20-21.
115. Способ изготовления бетонов и растворов / Гранковский И.Г пат. 681012. СССР 2609708/29-33; завл. 06.03.78. Бюл. № 31. 3с.
116. Матвиенко В.Л. Манцевич О.Я., Самарская Г.В. Влияние предварительного насыщения воды затворения на фазовый состав цементного камня. ВНИИЭСМ. Макеевский инж.строит.инст-т., 1980. 5 с.
117. Баженов Ю.М. Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: АСВ, 2006. 368 с.
118. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С. Новые модифицированные бетоны. М.: ООО «Предприятие Мастер Бетон», 2010. 258 с.
119. Вовк А. И. Гидратация трехкальциевого алюмината C_3A и смесей C_3A –гипс в присутствии ПАВ: адсорбция или поверхностное фазообразование // Колл. журнал. 2000. т. 62. № 1. С. 31–38.
120. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Батраков В.Г. Комплексный модификатор бетона марки МБ-01// Бетон и железобетон. 1997. №5. С. 38- 41
121. Ludwig, H.-M.; Neumann, Th.; Rothenbacher, W.: Eigenschaften und Anwendung eines Schnellzementes für konstruktive Bauteile, in: Beton 2008. No. 1. P.10–17.
122. Пенетрон Адмикс [Электронный ресурс] // ГК «Пенетрон-Россия»: [сайт]. [2010]. URL: <http://penetron.ru/> (дата обращения 21.12.2016).
123. Master X-Seed 100 [Электронный ресурс] // Уникальный ускоритель твердения бетона: [сайт]. [2012]. URL: <https://www.master-builders->

- solutions.basf.ru/ru-cis/products/master-x-seed/1710 (дата обращения 21.02.2016).
- 124.Каприелов С.С., Шейнфельд А.В. Влияние состава органо-минеральных модификаторов бетона серии «МБ» на их эффективность. // Бетон и железобетон. 2001. №5. С. 11-15
- 125.Структура и свойства высокопрочных бетонов, содержащих комплексный органо-минеральный модификатор Эмбэлит // II Международная конференция по бетону и железобетону «Бетон и железобетон – пути развития». М. 2005. Т.3. С. 657-671.
- 126.Denka Company Limited [Электронный ресурс] // Denka CSA-20: [сайт]. [2016]. URL: <http://www.denka.co.jp> / (дата обращения 1.02.2016).
- 127.Красильников К.Г., Никитина Л.В., Лапшина А.И. Расширяющийся портландцемент с добавкой СаО. / Физико-химические исследования цементного камня и бетона. НИИЖБ. М., 1972. вып. 7. С. 4-30.
- 128.Гридчина А.А., Титова Л.А. Перспективы применения бетонов на основе расширяющих добавок в современном монолитном строительстве // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. 2014. № 21. С. 17–19.
- 129.Mehta P. Expensive characteristics of sulfoaluminate hydrates. // Am., Cer.Soc.. 1980. Vol.11. P. 583.
- 130.Авдюков В.И., Кузнецова Т.В. Векишева К.К. Получение расширяющих добавок из отходов углеобогащения алунитов // Цемент. 1982. №8. С.12- 14.
- 131.Кузнецова Т.В. Производство и применение сульфоалюминатных цементов // Строительные материалы. 2010. №3. С. 29-32
- 132.Ларионова З.М., Никитина Л.В., Гарашин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. М.: Стройиздат, 1977. 262 с.

133. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. Пособие / Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. М.: Высш.школа, 1981. 335 с.
134. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства / М.: МИКХиС, 2007. 304 с.
135. Электронная микроскопия [Электронный ресурс] // JEOL 1610LV сканирующий электронный микроскоп Токио Бозки: [сайт]. [2016]. URL: <http://emicroscope.ru/microscopes/rastr/termo/jsm-6510>. (дата обращения 2.04.2016).
136. Malvern Instruments Ltd - Spectris компания [Электронный ресурс] // Лазерный микроанализатор MASTERSIZER: [сайт]. [2016]. URL: <http://www.malvern.com/> (дата обращения 3.03.2016).
137. Экситон Аналитик [Электронный ресурс] // Лазерный микроанализатор MASTERSIZER: [сайт]. [2016]. URL <http://www.exiton-analytic.ru/> (дата обращения 3.03.2016).
138. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. Учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
139. Любартович С.А., Третьяков О.Б., Ганиев Р.Ф. Использование волновых эффектов для интенсификации химических и фазовых превращений в многофазных системах // Теоретические основы химической технологии. 1998. Т.22. № 4. С.560 – 564.
140. Карпачева С.М., Рябчиков Б.Е. Пульсационная аппаратура в химической технологии. М.: Химия, 2003. 224 с.
141. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. М.: Госстройиздат, 1961. 646 с.
142. Хаук Х. Г., Кёниг Р. C-S-H: современный подход к ускорению // СРІ Международное бетонное производство. 2013 №2. С. 26-30.



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

"ПОДОЛЬСК – ЦЕМЕНТ"

142101, Московская область, г. Подольск, ул. Плещеевская, д. 15.
Тел./факс (495) 502-79-35, 502-79-34, (4967) 65-08-98, 65-09-00 (02)

www.podolsk-cement.ru, E-mail: cmt_7@mail.ru, info@podolsk-cement.ru

ОГРН 1025004708288, ИНН 5036013250, КПП 503601001



УТВЕРЖДАЮ

Коммерческий директор
АО «ПОДОЛЬСК-ЦЕМЕНТ»
Т.А. Рязанцева Т.А. Рязанцева
«___» _____ 2016 г

АКТ

о внедрении результатов
кандидатской диссертационной работы
Еленовой Аурики Алмазовны

Комиссия в составе председателя Бурлова И.Ю. – технического директора АО «Подольск-Цемент» и членов комиссии: нач. лаборатории Т.А. Малофеевой, инженера-аналитика Гутенёвой Л.Ч. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Еленовой Аурики Алмазовны использованы в деятельности АО «Подольск-Цемент» при разработке методов повышения прочности товарного бетона и напрягающего цемента с применением микродисперсных добавок, полученных гидродинамической активацией сульфоалюминатного клинкера в следующем виде:

1. Технология получения суспензий микродисперсных добавок на основе сульфоалюминатного клинкера с использованием метода механоактивации материалов в роторно-пульсационном аппарате;
2. Экспериментальные данные по оптимизации составов вяжущих с добавками этtringитового и гидросиликатного типа при производстве бетонных смесей для повышения ранней прочности бетона;
3. Рекомендации по применению микродисперсных добавок кристаллогидратов в технологии напрягающего цемента с меньшим количеством расширяющегося компонента и требуемыми техническими характеристиками продукции.

Использование указанных результатов позволяет повысить прочность материалов на основе цементных вяжущих и снизить себестоимость их производства.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

От АО «Подольск-Цемент»

А.А. Еленова А.А. Еленова
И.Ю. Бурлов И.Ю. Бурлов
Т.А. Малофеева Т.А. Малофеева
Л.Ч. Гутенёва Л.Ч. Гутенёва



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

"ПОДОЛЬСК – ЦЕМЕНТ"

142101, Московская область, г. Подольск, ул. Плещеевская, д.15.
Тел./факс (495) 502-79-35, 502-79-34, (4967) 65-08-98, 65-09-00 (02)

www.podolsk-cement.ru, E-mail: cmt_7@mail.ru, info@podolsk-cement.ru

ОГРН 1025004708288, ИНН 5036013250, КПП 503601001



АКТ

о промышленном испытании расширяющей микродисперсной добавки кристаллогидратов в производстве напрягающегося цемента НЦ-30 на ПАО «Подольск-Цемент».

Комиссия в составе председателя Бурлова И.Ю. и членов комиссии нач. лаборатории Т.А. Малофеевой, инженера-аналитика Гутенёвой Л.Ч. и представителей РХТУ им. Д.И.Менделеева Кривобородова Ю.Р., Еленовой А.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Еленовой А.А, использованы в производстве НЦ-30 на АО «Подольск-Цемент». Выпущена опытно-промышленная партия напрягающегося цемента общим объемом 50 т.

Расход материала на 1т НЦ-30 представлен в таблице 1.

Таблица 1

Расход материалов на 1 т НЦ

Составы	Портландцементный клинкер рядовой, кг	Сульфоалюминатный клинкер, кг	Гипс, кг	Добавка, кг
Заводской	720	150	130	-
Опытно-промышленный	880	50	60	10

Разработанную добавку вводили при производстве НЦ к остальным компонентам при помоле.

Прочность и расширение цементного камня определяли на образцах-призмах размерами 4x4x16см, в соответствии с ГОСТ Р 56727-2015.

Применение разработанной добавки кристаллогидратов позволило получить следующие результаты, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

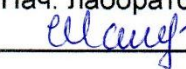
Результаты испытания напрягающего цемента


Составы	2 сут.		28 сут.	
	Расширение, %	Прочность при сжатии, МПа	Расширение, %	Прочность при сжатии, МПа
Заводской	0,144	17	0,235	36,6
Опытно- промышленный	0,158	17,3	0,220	42,1

Разработанная добавка позволяет снизить себестоимость производства НЦ-30 за счет снижения расхода расширяющего компонента и при этом повысить технические характеристики напрягающего цемента.


От АО «Подольск-Цемент»


Технический директор, к.т.н.,
 И.Ю. Бурлов

Нач. лаборатории
 Т.А. Малофеева

Инженер-аналитик
 Л.Ч. Гутенева

От РХТУ им. Д. И. Менделеева

Профессор кафедры ХТКиВМ, д.т.н.
 Ю.Р. Кривобородов

Аспирант  А.А. Еленова

УТВЕРЖДАЮ

Зам. генерального директора
по экономике АО "Подольск-Цемент" О. В. Петракова

" " 2016 г.

**РАСЧЁТ**экономической эффективности от использования микродисперсных добавок
при производстве напрягающего цемента**Исходные данные**

АО «Подольск-Цемент» производит напрягающий цемент НЦ-20 с использованием сульфоалюминатного клинкера в качестве расширяющегося компонента, другими материалами для изготовления НЦ являются – портландцементный клинкер, природный гипсовый камень.

Предлагаемый состав напрягающего цемента включает те же компоненты и микродисперсную добавку кристаллогидратов, получаемую гидродинамической обработкой сульфоалюминатного клинкера. Использование добавки кристаллогидратов позволяет уменьшить количество расширяющегося компонента в составе напрягающего цемента.

Расчет эффективности предлагаемого состава проводился по изменяющимся статьям себестоимости продукции (табл.)

– Прямые затраты на изготовление НЦ с добавкой кристаллогидратов за год

Прямые затраты	До внедрения		После внедрения	
	на 1 т, руб	в год, руб	на 1 т, руб	в год, руб
Материалы на изготовление продукции	1718,91	51567,3	1606,2	48186
Электроэнергия на помол	88,07	2642,1	88,07	2642,1
ФОТ	151,85	4555,5	151,85	4555,5
В т.ч. заработная плата	105,16	3154,8	105,16	3154,8
Отчисления на социальные нужды	46,69	1400,7	46,69	1400,7
Налоги включенные в Се	235,37	7061,1	235,37	7061,1
Общепроизводственные расходы	1837,42	55122,6	1837,42	55122,6
Производственная себестоимость	4031,62	120948,6	3918,91	117567,3
Общехозяйственные расходы	2355,68	70670,4	2355,68	70670,4
Коммерческие расходы	195,75	5872,5	195,75	5872,5
Полная себестоимость	6583,05	197491,5	6470,34	194110,2

Расчет прибыли

Годовая прибыль от реализации предлагаемой технологии определяется:

$$ПР = [(Ц - Св) - (Ц - Сз)] \cdot В$$

где: ПР – прибыль, руб;

Ц – отпускная цена напрягающего цемента (без НДС) – 7203,79 руб/т;

Сз – себестоимость цемента до внедрения, руб;

Св – себестоимость цемента после внедрения, руб;

В – годовой выпуск цемента, тонн

$$ПР = [(7203,79 - 6470,34) - (7203,79 - 6583,05)] \cdot 30000 = 3381300 \text{ руб}$$

или 112,71 руб/т напрягающего цемента.

От АО "Подольск-Цемент":

технический директор, к.т.н.



Бурлов И. Ю.

От РХТУ им. Д. И. Менделеева:

профессор, д.т.н.

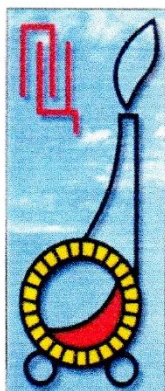


Кривобородов Ю.Р.

аспирант



Еленова А.А.



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

"ПОДОЛЬСК – ЦЕМЕНТ"

142101, Московская область, г. Подольск, ул. Плещеевская, д. 15.
Тел./факс (495) 502-79-35, 502-79-34, (4967) 65-08-98, 65-09-00 (02)

www.podolsk-cement.ru, E-mail: cmt_7@mail.ru, info@podolsk-cement.ru

ОГРН 1025004708288, ИНН 5036013250, КПП 503601001



АКТ

о промышленном испытании технологии приготовления товарной бетонной смеси с использованием микродисперсной добавки кристаллогидратов

Комиссия в составе председателя Бурлова И.Ю. и членов комиссии нач. лаборатории Т.А. Малофеевой, инженера-аналитика Гутенёвой Л.Ч. и представителей РХТУ им. Д.И.Менделеева Кривобородова Ю.Р., Еленовой А.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Еленовой А.А, использованы в производстве товарного бетона с применением добавки кристаллогидратов САК в условиях заводской технологии.

Выпущена опытно-промышленная партия товарного бетона общим объемом 15 м³.

Расход материала на 1м³ бетонной смеси соответствующий классу прочности бетона В25 (М350) представлен в таблице 1.

Таблица 1

Расход материалов на 1 м³ бетонной смеси

Составы	Цемент М500-Д0, кг	Песок, кг	Щебень, кг	Вода, л	Добавка, кг
Заводской	454	706	1000	200	-
Опытно-промышленный	454	706	1000	196	4,54

Разработанную добавку вводили при приготовлении бетонной смеси и перемешивали с остальными компонентами в бетономешалке.

Прочность бетона определяли на образцах кубиках размерами 10x10x10см, которые твердели при нормальных условиях по ГОСТ 10180-2012.

Применение разработанной добавки кристаллогидратов позволило получить следующие результаты, приведенные в таблице 2.


Таблица 2

Результаты испытания бетона

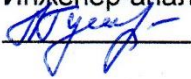
Составы	1 сут.		28 сут.	
	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа
Заводской	2389	7,28	2398	38,7
Опытно-промышленный	2408	8,61	2400	43,1

Применение разработанной добавки кристаллогидратов САК при приготовлении товарной бетонной смеси позволило повысить прочность бетона при сжатии на 18% - 1 сут. и на 11% - 28 сут. по сравнению с прочностью заводского состава при нормальных условиях твердения.


От АО «Подольск-Цемент»

Технический директор, к.т.н.,
 И.Ю. Бурлов

Нач. лаборатории
 Т.А. Малофеева

Инженер-аналитик
 Л.Ч. Гутенёва

От РХТУ им. Д. И. Менделеева

Профессор кафедры ХТКиВМ, д.т.н.
 Ю.Р. Кривобородов

Аспирант  А.А. Еленова