

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

На правах рукописи



**Урбанов Андрей Витальевич**

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

Специальность 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.т.н. профессор  
Потапова Екатерина Николаевна

**Москва – 2026**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                           | 3   |
| ГЛАВА 1. ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК<br>ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ДОБАВОК МОДИФИКАТОРОВ<br>.....    | 10  |
| 1.1 Пути повышения прочностных характеристик цемента и бетонов.....                                                      | 10  |
| 1.2 Применение различных минеральных добавок с целью улучшения<br>эксплуатационных характеристик цемента и бетонов.....  | 13  |
| 1.3 Влияние различных химических соединений на процессы гидратации цемента .                                             | 18  |
| 1.4 Выводы.....                                                                                                          | 29  |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....                                                                            | 31  |
| 2.1 Материалы исследования.....                                                                                          | 31  |
| 2.2 Физико-химические методы, используемые в работе.....                                                                 | 32  |
| 2.3 Физико-механические исследования .....                                                                               | 36  |
| ГЛАВА 3. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК.....                                                                       | 40  |
| НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТОВ.....                                                              | 40  |
| 3.1 Обоснование выбора химических добавок и различных цемента.....                                                       | 40  |
| 3.2 Изучение влияния триэтаноламина на свойства различных цемента .....                                                  | 42  |
| 3.3 Изучение влияния диэтанализопропаноламина на свойства различных цемента                                              | 57  |
| 3.4 Изучение влияния триизопропаноламина на свойства .....                                                               | 72  |
| различных цемента .....                                                                                                  | 72  |
| 3.5 Изучение влияния метилдиэтанолана на свойства различных цемента.....                                                 | 86  |
| 3.6 Изучение влияния мелассы на свойства различных цемента .....                                                         | 97  |
| 3.7 Изучение влияния тиоцианата натрия на свойства различных цемента.....                                                | 110 |
| 3.8 Влияние модифицирующих добавок на прочность цемента при длительной<br>гидратации .....                               | 118 |
| 3.9 Влияние модифицирующих добавок на прочностные показатели цемента в<br>зависимости от минералогического состава ..... | 123 |
| 3.10 Выводы.....                                                                                                         | 128 |
| ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ПРИ<br>ПОМОЩИ МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ТАГУЧИ .....          | 132 |
| 4.1 Комплексное изучение влияния добавок на свойства цемента с помощью метода<br>Тагучи.....                             | 132 |
| 4.2 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦО-0».....                                                            | 133 |
| 4.3 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦН-0».....                                                            | 137 |
| 4.4 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦФ-0» .....                                                           | 141 |

|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5 Установление закономерностей по влиянию добавок на свойства бездобавочных цементов.....                            | 145 |
| 4.6 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦФ-П/И».....                                                        | 147 |
| 4.7 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦФ-П/Ш».....                                                        | 151 |
| 4.8 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦФ-П/ШИ».....                                                       | 155 |
| 4.9 Установление закономерностей по влиянию химических добавок.....                                                    | 159 |
| на свойства цементов с минеральными добавками .....                                                                    | 159 |
| 4.10 Выводы.....                                                                                                       | 163 |
| ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ СОСТАВОВ БЕТОНА СО СНИЖЕННЫМ                                                                        |     |
| КОЛИЧЕСТВОМ ЦЕМЕНТА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК ...                                                              |     |
| 5.1 Изучение влияния вида и дозировок комплексных добавок на свойства бетонов на основе различных систем вяжущих ..... | 167 |
| 5.2 Изучение влияния вида минеральной добавки на свойства бетона в присутствии добавок модификаторов .....             | 180 |
| 5.3 Разработка состава бетона со сниженным количеством цемента в составе .....                                         | 186 |
| 5.4 Выводы.....                                                                                                        | 193 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....                                                                                                       | 195 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                                                | 199 |
| Приложение А .....                                                                                                     | 218 |
| Приложение Б.....                                                                                                      | 219 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Формирование ответственного производства и потребления, разработка и внедрение новых технологий, сокращение негативного воздействия на окружающую среду и снижение выбросов парниковых газов – это цели устойчивого развития, имеющие первоочередное значение для развития промышленности [1]. Актуальной задачей для многих промышленных объектов на сегодняшний день является снижение количества выбрасываемого в атмосферу углекислого газа. В Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года [2] производство цемента и бетона рассматривается в ряду отраслей, сокращение выбросов парниковых газов в которых необходимо обеспечить для реализации целевого (интенсивного) сценария Стратегии. Производство цемента включено и в перечень отраслей, для которых установлены критерии проектов устойчивого (в том числе зелёного) развития [3].

На сегодняшний день количество выбрасываемого в атмосферу  $\text{CO}_2$ , образующегося при производстве 1 т портландцементного клинкера, составляет порядка 900 кг углекислого газа. Растущая стоимость энергоносителей, а также электроэнергии вынуждает многих производителей задумываться о поисках новых, отчасти «зеленых» решений [4-5], одним из которых, наиболее легко осуществимых, является снижение клинкер-фактора системы. Уменьшение количества клинкера в составе цемента в основном достигается за счет применения минеральных добавок (МД), в качестве которых выступают как природные материалы, так и промышленные отходы: металлургические шлаки, золы-уноса, пуццоланы, микрокремнезем [6–8], а также различные виды известняков [9-13]. Механизм действия ряда минеральных добавок основан на взаимодействии аморфного или стекловидного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), содержащегося в МД, с портландитом  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образующимся при гидратации цемента. Продуктом этой реакции являются гидросиликаты кальция (C-S-H), обладающие более высокой прочностью по сравнению с исходным портландитом [14, 15]. Таким образом, введение МД не только способствует снижению количества отходов, но и способствует улучшению физико-механических характеристик цементного камня.

Другим не менее важным и перспективным способом повышения

эффективности цементных вяжущих является применение химических добавок модификаторов, которые могут вводиться как на стадии помола цемента, так и непосредственно в бетонную смесь. Принцип их действия направлен на увеличение степени гидратации цемента, что позволяет либо ускорить набор прочности, либо снизить расход вяжущего в бетонах без потери эксплуатационных характеристик [16–18]. Несмотря на наличие значительного числа работ, посвященных влиянию химических добавок на свойства цемента в процессе помола [19–22], сведения об их эффективности непосредственно в бетонных смесях остаются недостаточными. Отсутствует системный подход к выбору типа модификатора в зависимости от минералогии цемента и вида применяемой минеральной добавки. Это сдерживает внедрение данных соединений в широкую производственную практику.

**Степень разработанности темы.** Первые упоминания о модифицирующих добавках, влияющих на свойства цемента, относятся ко второй половине прошлого века. Исследования Ребиндера П.А, Саницкая М.А., Mansfield J., Edenhardt M. и Strasser J. были направлены на изучение влияния простых на тот момент химических соединений на процессы помола. Второстепенной же задачей было влияние данных соединений на характеристики цемента – прочность, сроки схватывания, процессы гидратации и т.п. В последнее время, с расширением портфолио выпускаемых цементов (применение различных минеральных добавок в их составе), возникла потребность в поиске новых решений, которые бы смогли улучшить характеристики цементов такого типа. Многие авторы, такие как Scrivener K.L., Gartner E., Myers D., Gonzales-Panicello L., Mishra R., Asaad J., Issa C., Newman J., Сивков С.П., Котов С.В., Зубехин Р.Ю., Бердова Г.И. и Башлыков Н.Ф. в настоящий момент занимаются изучением взаимодействия различных химических добавок с цементами. Однако на данный момент не существует единого мнения относительно действия алканоламинов. Одни считают, что введение ряда этаноламинов способствует увеличению отношения  $\text{Ca}/\text{Si}$  в гидросиликатах кальция, что приводит к более интенсивному набору прочности. В то же время другие считают, что алканоламины влияют только на ускорение гидратации  $\text{C}_3\text{S}$ . Авторы работ по изучению влияния изопропаноламинов на свойства вяжущих материалов считают, что применение такого рода добавок позволяет увеличить степень гидратации цемента в более поздние сроки твердения за счет образования большего количества продуктов реакции. А комплексное исследование

влияния химических и минеральных добавок на процессы гидратации и твердения цементов отсутствуют вообще.

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

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

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

#### **Научная новизна:**

Уточнен механизм действия добавок модификаторов – различных алканоломинов, карбогидратов и неорганических солей на процессы гидратации цементов разного минералогического и вещественного состава. В зависимости от типа алканоломинов ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , находящиеся в поровой жидкости гидратирующегося цемента, образуют различные хелатные комплексы с алканоломинами, что изменяет степень гидратации клинкерных минералов и повышает прочностные характеристики. В зависимости от молекулярного строения алканоломины селективно влияют на гидратацию  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  или  $\text{C}_2\text{S}$ . Тиоционат натрия ускоряет реакцию гидратации силикатов кальция, а меласса замедляет гидратацию  $\text{C}_3\text{A}$ , предотвращая преждевременное схватывание цементного теста, что приводит к более полной гидратации  $\text{C}_3\text{S}$ . Показано, что в зависимости от

минералогического состава цемента изученные добавки модификаторы вносят различный вклад в формирование прочности.

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

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

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

Обоснованы и экспериментально проверены механизмы действия шести химических добавок на процессы гидратации и структурообразования цементов. Установлено, что в зависимости от минералогического и вещественного состава цемента добавки модификаторы по-разному влияют на его структуру и свойства. Определено, что наибольший вклад в развитие ранней прочности (увеличение прочности на 30 % относительно бездобавочного состава) достигается путем введения в состав цемента триэтаноламина (ТЭА) или диэтанолизопропаноламина (ДЭИПА) в дозировке до 0,03 % от массы вяжущего при условии содержания  $C_3A$  в клинкере свыше 5 %. Для увеличения прочности в возрасте 28 сут следует использовать ДЭИПА и триизопропаноламин (ТИПА) в дозировке до 0,03 мас. %, при этом прирост прочности составляет до 20 % относительно контрольного состава.

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

Разработаны составы бетонов, в которых содержание цемента снижено на 10–

25 % без потери эксплуатационных характеристик. Применение модификаторов в составе такого бетона позволяет снизить себестоимость бетонной смеси, а также уменьшить клинкер-фактор системы, что положительно сказывается на экологической составляющей.

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

#### **Положения, выносимые на защиту:**

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

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

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

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

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

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

**Апробация работы.** Основные положения работы представлены на международных и российских конференциях: IV Всероссийской научной конференции «Строительное материаловедение: настоящее и будущее» (Москва, 2026); Всероссийской научной конференции «Инновационные материалы и технологии в промышленном и гражданском строительстве – 2026» (Санкт-Петербург, 2026); Международный семинар молодых ученых и аспирантов (Москва, 2025); Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2025); Международном конгрессе по химии и химической технологии (Москва, 2023, 2024, 2025); Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 2023, 2024); III-Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов» (Ташкент, 2024); Международной конференции по строительству и материалам (ICCBM) (Владивосток, 2024).

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

#### **Соответствие содержания диссертации паспорту специальности**

В соответствии с паспортом специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, согласно п.2 направлений исследований «Физико-химические принципы технологии материалов и изделий из SiТНМ,

включают стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, формования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературных процессов, обработки материалов и изделий для придания им требуемых свойств, формы и размеров. Конструирование изделий и оснастки. Технологические схемы производства материалов и изделий. Ресурсо- и энергосбережение», в диссертационной работе рассмотрены вопросы и решены задачи, связанные с изучением механизма действия добавок модификаторов на процессы гидратации и структурообразования цементов и управлением свойствами цементов и бетонов при использовании добавок модификаторов:

- исследовано влияние четырех алканоламинов, отличающихся молекулярным строением, а также тиоционата натрия и мелассы на процессы гидратации цементов различного минералогического и вещественного составов;

- с помощью многофакторного метода планирования эксперимента Тагучи разработаны составы комплексов модификаторов, введение которых приводит к существенному увеличению прочностных характеристик цементов в зависимости от их типа и минералогического состава на всех этапах твердения;

- разработаны составы бетонов, в которых содержание цемента сокращено на 25 % без потери эксплуатационных характеристик, что позволяет снизить себестоимость бетонной смеси, а также уменьшить клинкер-фактор системы и положительно сказывается на экологической составляющей.

**Личный вклад автора** заключается в постановке целей и задач исследования, поиску методов и методик для обоснования теоретической части исследования на основании анализа литературных источников, разработке и формулировке гипотез, интерпретации и анализе результатов исследования, а также участия в проведении опытно-промышленных испытаний, подготовке статей и участии в конкурсах и конференциях.

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

# ГЛАВА 1. ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ДОБАВОК МОДИФИКАТОРОВ

## 1.1 Пути повышения прочностных характеристик цемента и бетонов

В настоящее время цемент является одним из самых массовых и распространенных строительных материалов. Его история начинается с изобретения в 1796 г. английским ученым Д. Паркером [23] технологии производства романцемента, который представляет собой продукт обжига и измельчения известняковых и магнезиальных мергелей, а также смесей различных обожжённых глин и известняков. Материалы на основе такого типа вяжущего характеризовались пониженными эксплуатационными характеристиками, именно поэтому во многих точках мира велись работы по поиску более совершенных и технологичных решений. Так, спустя практически 30 лет, 21 октября 1984 г. англичанин Д. Аспдин запатентовал совершенно новый вид строительного материала – портландцемент [24].

С тех пор многие ученые, работающие в области разработки и исследования вяжущих материалов, занимаются вопросом повышения эксплуатационных характеристик цемента и бетонов на его основе.

Портландцементный клинкер содержит четыре основных химических соединения, которые называются клинкерными минералами. Состав минералов и их процентное содержание в современных портландцементных клинкерах приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1 – Содержание клинкерных минералов современных цементах

| Условное обозначение | Химическая формула                 | Название минерала            | Содержание, % |
|----------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------|
| $C_3S$               | $3CaO \cdot SiO_2$                 | Алит                         | 45 – 70       |
| $C_2S$               | $2CaO \cdot SiO_2$                 | Белит                        | 15 – 40       |
| $C_3A$               | $3CaO \cdot Al_2O_3$               | Трехкальциевый алюминат      | 2 – 15        |
| $C_4AF$              | $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ | Четырехкальциевый алюмоферит | 10 – 20       |

Именно два минерала силиката кальция,  $C_3S$  и  $C_2S$ , в основном отвечают за развитие прочностных характеристик портландцемента. Однако, реакцию между  $CaO$  (известью из известняка) и  $SiO_2$  (кремнеземом из глин) очень трудно осуществить даже при высоких температурах обжига. Химическое взаимодействие значительно облегчается, если присутствуют небольшие количества глинозема и оксида железа

(обычно 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 3 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), так как они способствуют образованию расплава, через который известь и кремнезем способны частично растворяться, а затем вступать в реакцию с образованием  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ . Последовательность реакций, происходящих в печи, показана на рис. 1.1.

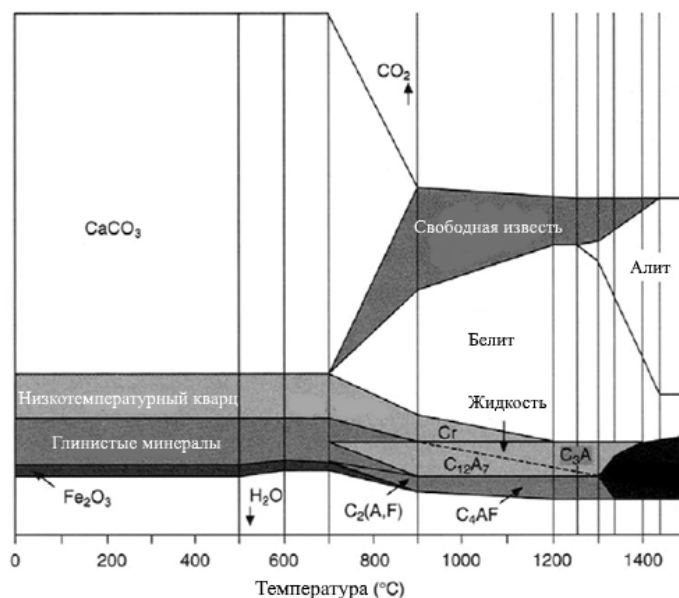


Рисунок 1.1 – Химические превращения, происходящие между сырьевыми материалами в цементной печи [25]

Перед тем, как определить влияние каждого клинкерного минерала на свойства портландцемента, необходимо понять процессы, которые происходят в результате гидратации цемента.

Гидратация портландцемента включает в себя реакцию безводного силиката кальция и алюминатной фаз с водой с образованием гидратированных фаз. Эти твердые гидраты занимают больше места, чем безводные фазы, и в результате образуется жесткий сцепленный между собой материал, пористость которой зависит от соотношения воды и цемента ( $\text{В/Ц}$ ) в исходной смеси. При условии, что смесь обладает достаточной пластичностью для полного уплотнения, выполняется следующее условие: чем ниже  $\text{В/Ц}$ , тем выше будет прочность на сжатие цементного камня/ раствора/ бетона и тем выше устойчивость к проникновению потенциально вредных веществ из окружающей среды.

Существует большое количество типов и классов цемента [26], однако в своей работе мы остановимся на классах ЦЕМ 0–ЦЕМ II с применением различных минеральных добавок, так как именно такие материалы используются для

производства товарного бетона, мостовых и дорожных покрытий, а также железобетонных изделий [27, 28].

Строительно-технические характеристики цемента в основном зависят от гидратации нескольких основных минералов в клинкере. В табл. 1.2 приведены обобщенные свойства, проявляющиеся в процессах гидратации клинкерных минералов.

Таблица 1.2 – Основные свойства клинкерных минералов

| Свойства                  | Клинкерные минералы |                                    |               |         |
|---------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------|---------|
|                           | $C_3S$              | $C_2S$                             | $C_3A$        | $C_4AF$ |
| Скорость гидратации       | Быстрая             | Медленная                          | Очень быстрая | Быстрая |
| Теплота гидратации 28 сут | Высокая             | Низкая                             | Очень высокое | Средняя |
| Прочность                 | Высокая             | Ранняя – низкая, поздняя – высокая | Низкая        | Низкая  |

Анализируя табл. 1.2 можно понять, что содержание различных минералов в клинкере определяет некоторые конкретные характеристики цемента. При изменении их содержания свойства цемента изменяются соответствующим образом. Например, увеличение содержания  $C_3S$  позволяет получить цемент с высокой прочностью; цемент с низкой теплотой гидратации может быть получен при уменьшении содержания  $C_3A$  и  $C_3S$  и увеличении содержания  $C_2S$  [29].

Рост прочности во времени различных минералов в цементном клинкере показан на рис. 1.2.

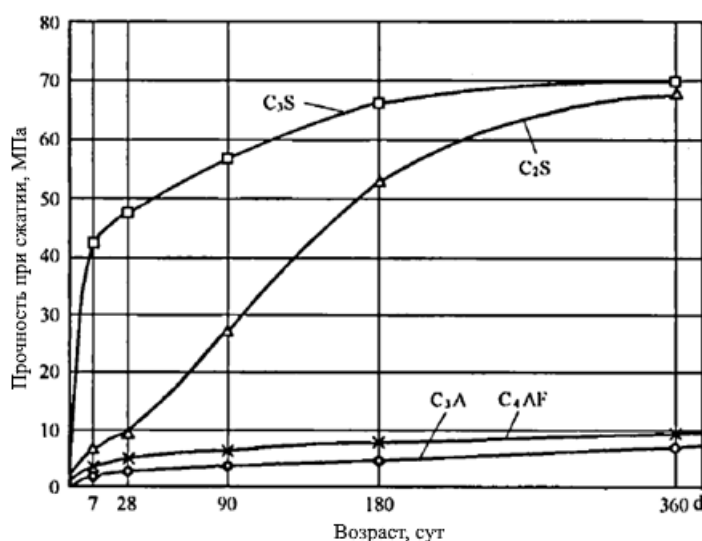


Рисунок 1.2 – Зависимость прочности клинкерных минералов от времени твердения [30]

Увеличение прочностных характеристик цементных растворов и бетонов стало возможным после разработки различных пластифицирующих добавок, которые призваны не только увеличивать пластичность и сохраняемость бетонных смесей, но и снижать водоцементное (В/Ц) отношение, тем самым повышая прочность изделий на основе цемента или бетона.

Первый пластификатор на основе отходов целлюлозно-бумажного производства был разработан в 1947 г. советским ученым Тринкером Д. Данные добавки носят название «лигносульфонаты», и они способствовали улучшению текучести и реологических свойств, снижали водопотребность бетонов на 15 % [31]. Основным механизмом был направлен на эффект электростатического отталкивания, возникающего на зернах цемента.

Следующим этапом является разработка добавок конденсированных формальдегидов (нафталинформальдегиды) в советском пространстве, а также меламина в европейских странах в период 1970–1990 гг. Данный тип добавок имеет принцип работы связанный с электростатическим эффектом, который позволяет расклинивать зерна цемента в водной среде, тем самым снижая водопотребность и увеличивая пластичность бетонных смесей на их основе до 20%, что позволяло получать высококачественные самоуплотняющиеся бетонные смеси [32].

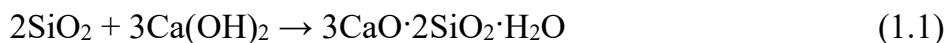
Третьим поколением пластификаторов (гиперпластификаторы) была разработка японскими учеными специально синтезированных добавок на основе поликарбоксилатных эфиров [33], которые работали на комбинированном принципе электростатического отталкивания и расклинивающим действием за счет стерического эффекта. На сегодняшний день ни одно строительство высокотехнологичных сооружений не обходится без применения этого типа добавок.

## **1.2 Применение различных минеральных добавок с целью улучшения эксплуатационных характеристик цемента и бетонов**

Наряду с клинкерными минералами существуют и другие материалы, которые способны вступать в химическую реакцию с водой с образованием гидратов силиката кальция и других продуктов гидратации. Добавки, которые обладают гидравлической активностью, принято называть минеральными добавками (МД). К основным

добавкам, на которых хотелось бы заострить свое внимание, являются золы-уноса, различные металлургические шлаки, микрокремнезем, а также пуццоланы.

Причина, по которой зола-уноса может выступать в качестве минеральной добавки, заключается в том, что стеклообразная фаза материала состоит в основном из оксидов алюминия и кремния. При гидратации портландцемента образуется гидроксид кальция ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), который будет реагировать с данными оксидами с образованием гидрата силиката кальция (CSH), аналогичному тому, который образуется при гидратации цемента. Отсюда следует, что количество золы, способной образовывать дополнительные гидратные фазы при гидратации цемента и, следовательно, повышать прочность бетона, ограничено наличием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и реакционной способностью компонентов золы [34]. Механизм действия пуццолановой реакции можно описать следующими уравнениями (1.1–1.2) [35]:



Применение золы-уноса нашло широкое применение при приготовлении высококачественных бетонных смесей, к которым применяются особые требования в первую очередь по прочностным характеристикам. Стоит отметить, что положительное влияние на прочность бетона (или цемента) начинается после 28 сут твердения в связи с низкой реакционной способностью добавки.

Так, автор Li G. [36] в своей работе изучал влияние золы-уноса с добавлением нанокремнезема на свойства бетона класса В60. Было установлено, что введение в состав комплексной минеральной добавки приводит к получению меньшей прочности на 28 сут по сравнению с контрольным составом на 13 %. Однако, после 112 сут твердения прочность выравнивается и уже спустя 2 года становится выше на 10 %.

Другие исследования показывают обратные результаты при применении ультрадисперсной золы уноса (УЗУ). Так, авторами Han X., Yang J., Chang P. и др. было определено, что наноразмерные частицы УЗУ могут компенсировать нехватку меньших частиц размером менее 10 мкм в цементе, чем самым обеспечивая лучшую гидратацию [37, 38]. На раннем этапе твердения частицы нанодисперсной золы-уноса играют роль зародышеобразователей (рис. 1.3), за счет чего увеличивается скорость гидратации и снижается тепловыделение по сравнению с классическими пастами на цементной основе. Применение УЗУ способствует уплотнению микроструктуры

цементного камня, снижая количество пор размером более 100 нм и увеличивая количество пор размером менее 45 нм [39].

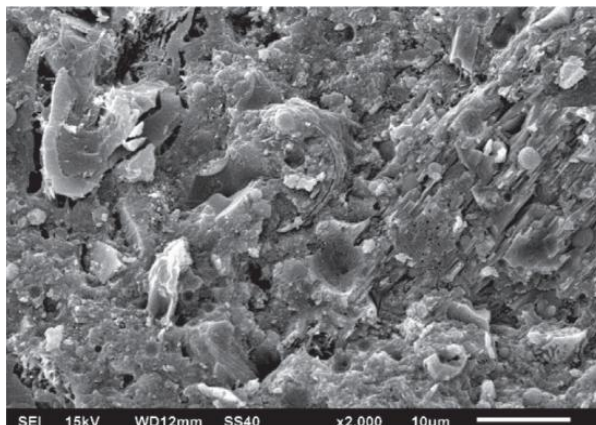


Рисунок 1.3 – Цементный камень в присутствии нанодисперсной золы уноса, твердевший 90 сут по [39]

Применение различных сталелитейных шлаков нашло более широкое применение в цементной промышленности за счет их большей распространенности и меньшей стоимости. В первую очередь это объясняется доступностью сырья: металлургические шлаки являются отходами, образующимися при сталевыплавке. Механизм реакции гидратации цемента со шлаком во многом схож с другими типами минеральных добавок, основными компонентами которых являются  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако, существуют некоторые особенности гидратации при применении кислых шлаков.

Так, авторами Zhuang S. и Wang. Q [40] было проведено исследование по влиянию сталелитейного шлака на замедление гидратации цемента на ранних этапах. На основании проведенной работы были сделаны выводы о том, что введение шлака значительно замедляет осаждение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  снижая значения pH в поровом пространстве, что приводит к пересыщению порового раствора в данной системе по отношению к гидроксиду кальция ниже критического уровня [41]. Данный процесс приводит к осаждению  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и замедлению формирования и роста C-S-Нгеля.

Помимо этого, введение в состав цемента сталелитейного шлака снижает растворение гипса, тем самым уменьшая количество сформированного этtringита, что приводит к повышению концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в поровом пространстве, что также объясняется более низким значением pH (обусловлено меньшим содержанием щелочных оксидов в шлаке по сравнению с цементом).

Решение данной проблемы было найдено авторами Fu J., Jones A., Bligh M. и др.

в своем исследовании [42]. Основной идеей было рассмотрение влияния  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на механизм гидратации цемента в присутствии шлака в соотношении 1:1. Было выдвинуто предположение, что введение сульфата натрия увеличивает прочность композиционного вяжущего за счет повышения реакционной способности алита и шлака, при этом увеличение активности гидратации алита связано с повышением ионной силы, а не с более низким содержанием ионов  $\text{Al}^{3+}$  в поровом пространстве [43]. Увеличенное связывание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  при образовании сульфоалюминатных минералов было обусловлено добавлением ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , что способствовало растворению шлака и высвобождению ионов алюминия для дальнейшего образования сульфоалюминатов [44]. Общий механизм действия добавки приведен на рис. 1.4.

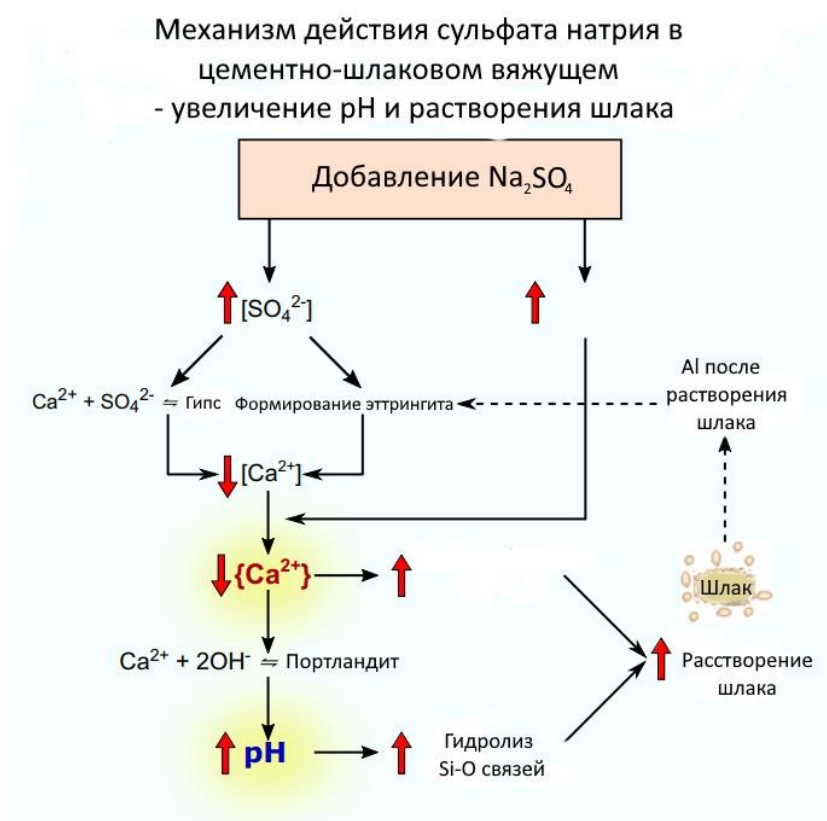


Рисунок 1.4 - Схема процессов, приводящих к повышению pH и увеличению растворению шлака в присутствии добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в исследованных шлакоцементных вяжущих по [42]

Еще одной активной минеральной добавкой, которой нашли широкое применение в цементной и бетонной промышленности, является микрокремнезем, который представляет собой наноразмерный сферический материал, получаемый в процессе газоочистки электродуговых печей при производстве кремния или ферросилиция [45]. Основа данной добавки – чистый аморфный  $\text{SiO}_2$ , который характеризуется высокой активностью [46]. Микрокремнезем вступает в реакцию с

гидроксидом кальция, образуя гидраты силиката кальция (C-S-H). Таким образом, количество вяжущего увеличивается, что одновременно повышает прочность и снижает проницаемость за счет уплотнения матрицы бетона. Поскольку микрокремнезем имеет очень большую площадь поверхности и высокое содержание химически активного диоксида кремния, он обладает большей реакционной способностью, чем другие вспомогательные материалы, такие как золы-уноса и металлургические шлаки [47, 48]. Некоторые исследователи обнаружили, что повышенная реакционная способность, по-видимому, приводит вначале к ускорению гидратации  $C_3S$  [49, 50] тем самым образуя большее количество  $Ca(OH)_2$ .

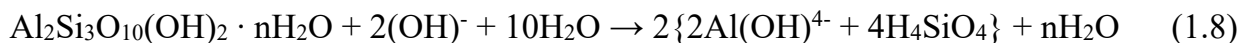
Последней активной минеральной добавкой, рассмотренной в данной главе, являются пуццоланы. Пуццолановые материалы использовались еще греками в строительстве с 2000 гг. до нашей эры [51] и в настоящее время по-прежнему являются важной составляющей производства цемента.

Все пуццоланы содержат меньше кальцийсодержащих компонентов, чем портландцемент, поэтому при смешивании с клинкером и  $CaSO_4$  продукты их совместной гидратации различаются, что влияет на формируемую микроструктуру [52]. Химический и минералогический составы являются основными характеристиками, которые обеспечивают связующую способность цементных материалов, но эта способность проявляется только при добавлении в систему воды. Вода необходима по двум основным причинам: стимулирование реакции и химическое соединение со связующим веществом в процессе, который включает растворение минеральных фаз с последующим образованием и осаждением продуктов гидратации, которые связывают соседние частицы [53, 54]; другая функция заключается в получении суспензии, пригодной для применения, в которой вода покрывает частицы, заполняет пористость упаковки и, при наличии достаточного количества, разделяет частицы, обеспечивая текучесть свежей системы.

Когда пуццолан вступает в реакцию с известью в присутствии воды, высвобождаются ионы  $OH^-$ , что приводит к повышению значения pH (приблизительно до 12,4). В этот момент происходят пуццолановые реакции, кремний и алюминий соединяются с доступным кальцием, образуя гидратные соединения, называемые гидратами силиката кальция (C-S-H) и алюмината кальция (C-A-H). Ниже в краткой форме представлены эти реакции (1.3–1.5) [55]:



Аналогичным образом, присутствие сульфата ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) в пуццоланах отрицательно сказывается на пуццолановых реакциях, поскольку образуется этtringит ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ). Условия для образования этtringита определяются присутствием растворимых ионов алюминия, кальция и сульфата, высоким значением pH и количеством воды. Кроме того, образование этtringита ускоряется под воздействием высоких температур и, в зависимости от условий окружающей среды, может образоваться за считанные секунды [56]. В описанных ниже реакциях можно видеть, что этtringит содержит около 32 молекул воды; это показывает, что соединение характеризуется высоким объемным расширением при образовании и, следовательно, может разрушать цементный камень, образующиеся в результате пуццолановых реакций (1.6–1.10) [57].



### 1.3 Влияние различных химических соединений на процессы гидратации цементов

Применение различных химических соединений берет свое начало из цементной промышленности, изначально, использование химических добавок (интенсификаторов помола) было обусловлено их влиянием на помол цемента, т. к. данный процесс является одним из самых энергозатратных в производстве цемента и составляет примерно 60–70 % от общего числа потребления энергии в производстве [58]. Основными принципами действия добавок являются компенсация электростатических зарядов, образующихся во время помола на частицах цемента, а также разрушение частиц, благодаря расклинивающему действию [59].

Основными компонентами, применяемыми в составах интенсификаторов помола, являются: алканол амины [60–62], спирты [63], водные полимеры [64, 65],

карбогидраты [66, 67] и неорганические соли. Алканол амины часто используются в процессе помола цемента из-за их роли в активации поверхности, то есть модификации поверхностных свойств частиц клинкера [68]. Тем временем, помимо интенсификации процесса помола, алканол амины на химическом уровне влияют на процессы гидратации клинкерных минералов в цементе. Самыми распространенными алканол аминами являются: триэтаноламин (ТЭА), триизопропаноламин (ТИПА), диэтанолизопропаноламин (ДЭИПА), этилдиизопропиламин (ЭДИПА), N,N,N',N'-тетрааксис-(2-гидроксиэтил)-этилендиамин (THEED) и N,N,N',N'-тетрааксис-(2-гидроксипропил)-этилендиамин (THPED) [69–71].

Безусловно, самым распространенным алканол амином на территории Российской Федерации является триэтаноламин, так как он используется и в других различных сферах применения. Ко второму по распространенности, но в гораздо меньшем объеме производства и потребления, относится триизопропаноламин. Остальные материалы стали разрабатываться, использоваться и внедряться лишь в последние десять лет, именно поэтому стоит начать с «родоначальника» добавок модификаторов гидратации цемента – ТЭА.

ТЭА используется в качестве ускорителя и может значительно сократить время схватывания и повысить прочность цементного камня на ранней стадии при низких дозировках [72]. Ramachandran V. [73] изучал влияние различного содержания триэтаноламина на гидратацию  $C_3A$ ,  $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $C_3S$ ,  $C_2S$  и портландцемента в целом. Было показано, что введение ТЭА позволяет ускорить гидратацию  $C_3A$  и  $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , одновременно продлевая индукционный период  $C_3S$ .

Дж. Перес обнаружил [74], что ТЭА обладает хорошим хелатообразующим потенциалом для ионов железа при высоком pH, что может ускорить гидратацию  $C_4AF$ . Yan-Rong J. [75] использовал ЯМР и УФ–визуализацию, чтобы продемонстрировать хелатирующий эффект между триэтаноламином и ионами  $Ca^{2+}$  посредством взаимодействия между атомами кальция и кислорода в молекуле ТЭА. Предполагается, что, образуя комплекс ТЭА- $Ca^{2+}$ , триэтаноламин может влиять на процесс кристаллизации СН-фазы и, таким образом, существенно изменять морфологию кристаллов портландита и даже степень его кристаллизации, что может объяснить снижение прочности цементного раствора при добавлении ТЭА.

Также было определено, что добавление ТЭА в цементные пасты приводит к заметному снижению содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и значительно изменяет морфологию кристаллов портландита: от крупных и расположенных параллельно пластинчатых форм до более мелких и искаженных актиноморфных (рис. 1.5).

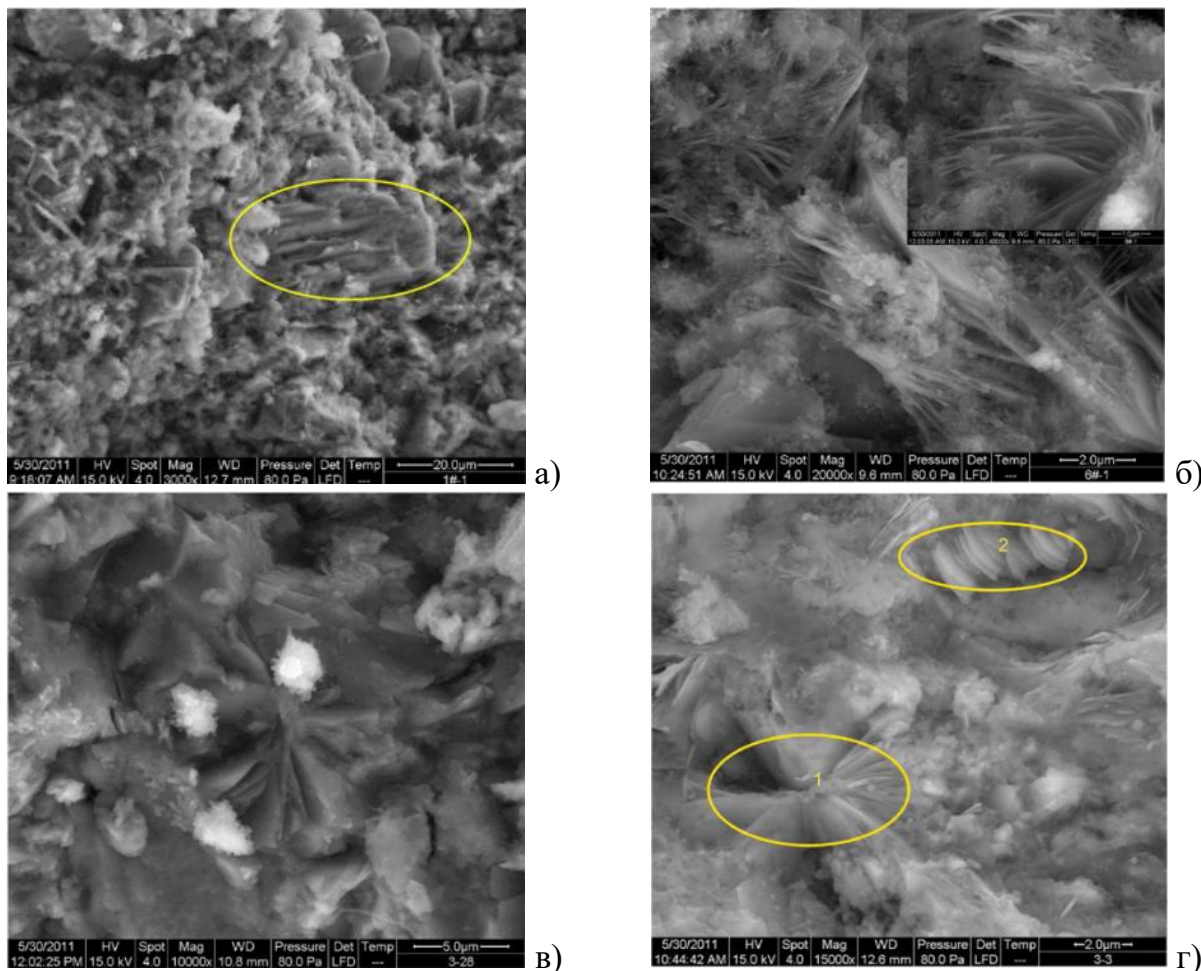
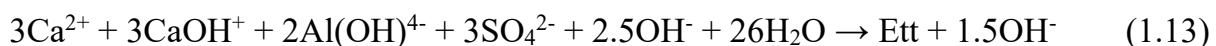
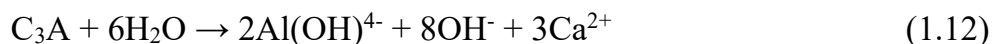


Рисунок 1.5 – Влияние ТЭА на морфологию портландита в цементном камне:  
а – цементный камень (1 сут), б – цементный камень + 1 % ТЭА (1 сут), в – цементный камень + 1 % ТЭА (3 сут), г – цементный камень + 1% ТЭА (28 сут) по [75]

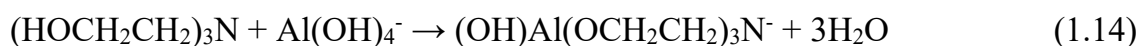
Одними из самых современных методов по изучению гидратации цемента являются методы атомистического моделирования, которые позволяют моделировать процессы, происходящие на наноуровне [76-78]. Среди них подход *ab initio*, который может быть использован для прогнозирования химических реакций на основе электронных конфигураций реагентов. В работе [79] авторы Yaphary Y., Yu Z. и др. использовали теорию функционала плотности (DFT) для оценки взаимодействия между растворенным  $\text{C}_3\text{A}$  и ТЭА.

В начале гидратации цемента происходят сложные химические реакции, в основном с участием  $\text{C}_3\text{A}$  и гипса. Гипс выделяет  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в соответствии с

уравнением (1.11) [80, 81].  $C_3A$  высвобождает  $Al(OH)_4^-$  и  $OH^-$  в результате реакции, описанной в формуле (1.12). После химических реакций растворенные ионы из гипса и  $C_3A$  выпадают в осадок с образованием этtringита, описанного в формуле (1.13).



Предполагается, что  $Al(OH)_4^-$  может вступать в реакцию с ТЭА с образованием ТЭА- $Al^{3+}$  комплекса  $(OH)Al(OCH_2CH_2)_3N$  в соответствии с уравнением (1.14) [82, 83], где химическая формула  $(HOCH_2CH_2)_3N$  принадлежит триэтаноламину.



Анализируя другие работы [84], можно также найти подтверждение тому, что в первую очередь ТЭА приводит к ускорению реакции  $C_3A$  с сульфатом кальция в портландцементе, и этот эффект усиливается с увеличением дозы ТЭА. В результате применения триэтаноламина может увеличиться скорость выделения тепла при гидратации в течение начального периода реакции, повыситься скорость образования этtringита (AFt) и скорость преобразования AFt в моноссульфоалюминат кальция (AFm), а также ускориться схватывание цемента.

В образце, содержащем ТЭА, после израсходования сульфата кальция AFt преобразуется в AFm, с аналогичным составом, что и в бездобавочном цементе. Однако, присутствие ТЭА может ускорить процесс превращения; таким образом, AFm может быть идентифицирован вскоре после начала гидратации при высокой дозировке.

Другими авторами [85] было показано, что введение ТЭА замедляет процесс гидратации  $C_3S$ , в результате чего может снижаться ранняя прочность цементного камня. Данный эффект усиливается с увеличением дозировки добавки. Влияние добавки на структуру пор цементного камня также зависит от применяемой дозировки: ТЭА может улучшить распределение пор по размерам при низком содержании (0,2 % ТЭА) и ухудшить распределение пор по размерам при высоком содержании (6 % ТЭА).

Таким образом, при использовании триэтаноламина в составе портландцемента следует соблюдать баланс, учитывая его ускоряющий эффект на  $C_3A$  и замедляющий эффект на  $C_3S$ .

На втором месте по популярности алканоломинов стоит триизопропаноламин (ТИПА). Данный алканололамин был открыт в 1990 г. и, в отличие от ТЭА, ТИПА, нашел

свое применение исключительно в цементной и бетонной промышленности как эффективный интенсификатор помола, а также добавка, повышающая прочность цементного камня в поздние сроки твердения [86, 87]. Многими учеными [88-90] было определено, что применение ТИПА значительно увеличивает прочностные показатели уже спустя 3–7 сут после начала процессов гидратации (рис. 1.6).

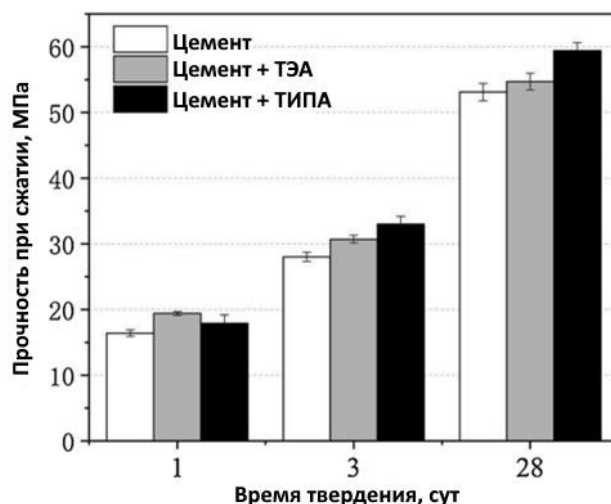


Рисунок 1.6 - Прочность цементной пасты в присутствии различных алканоламинов по [88]

Gartner E. и Myers D. сделали предположение, что введение триизопропаноламина каким-то образом приводит к его взаимодействию с фазами  $C_3A$  и  $C_4AF$ , тем самым ускоряя их гидратацию в системе цемент-вода [91]. Соответственно, механизм действия добавки ТИПА можно описать следующим образом:

1) Адсорбция и комплексообразование. Молекула ТИПА, содержащая один атом азота и три гидроксильные группы  $OH^-$ , адсорбируются на поверхности частиц цемента, в первую очередь на фазах, содержащих железо и алюминий ( $C_4AF$  и  $C_3A$ ). Атом азота в ТИПА является сильным хелатирующим агентом (комплексообразователем). Он образует прочные хелатные комплексы с катионами  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  (рис. 1.7), которые входят в кристаллическую решетку  $C_4AF$  и  $C_3A$  [92, 93].

2) Разрушение пассивирующего слоя и ускорение растворения минералов. Образование этих растворимых комплексов (например,  $[Fe(ТИПА)]^{3+}$  или  $[Al(ТИПА)]^{3+}$ ) приводит к дестабилизации и разрушению защитного слоя гидратных фаз (таких как этtringит или моносulфоалюминат), который образуется на поверхности  $C_3A$  и  $C_4AF$  на ранних стадиях гидратации [94]. Это разрушение позволяет воде непрерывно атаковать непрореагировавшее ядро частицы (рис. 1.7), поддерживая

кинетику реакции на высоком уровне, а не переходя в диффузионно-контролируемый режим. Фактически, ТИПА "снимает тормоза" с гидратации алюминатной и ферритной фаз [95].

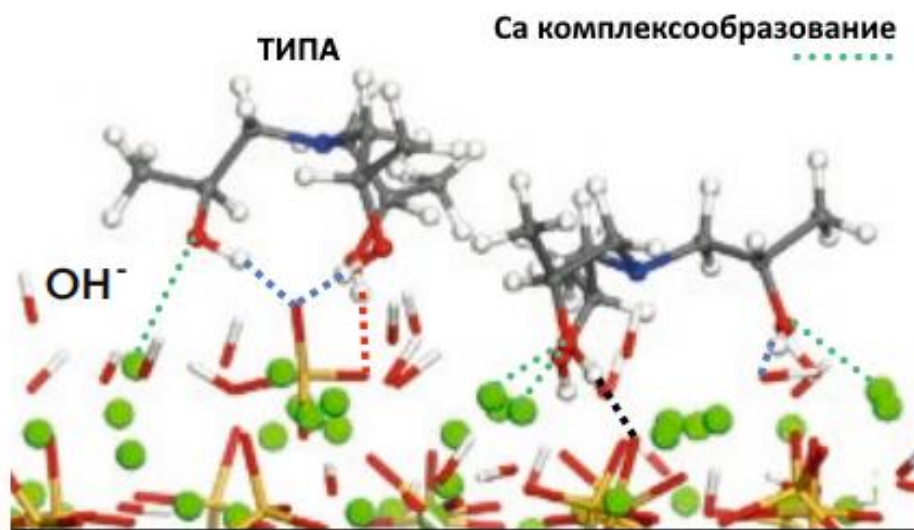


Рисунок 1.7 – Взаимодействие ТИПА с клинкерными минералами по [91]

3) Косвенное воздействие на  $C_3S$  и  $C_2S$ . Ускоряя гидратацию  $C_3A$  и  $C_4AF$ , ТИПА влияет на баланс сульфатов в системе. Гипс ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) добавляется в цемент для контроля схватывания  $C_3A$ . При ускоренной гидратации  $C_3A$  и  $C_4AF$  под действием ТИПА, сульфат-ионы ( $SO_4^{2-}$ ) из гипса расходуются быстрее. Когда гипс истощается, эттрингит начинает превращаться в моносulфоалюминат. Это преобразование высвобождает в раствор ионы  $Ca^{2+}$ . Повышенная концентрация ионов  $Ca^{2+}$  в растворе резко сдвигает равновесие в сторону осаждения  $Ca(OH)_2$  и, что особенно важно, ускоряет гидратацию силикатных фаз  $C_3S$  и  $C_2S$ . Таким образом, ТИПА не ускоряет  $C_2S$  напрямую, а делает это косвенно, через ускорение гидратации алюминатных фаз и изменение химического состава порового раствора. На поверхности  $C_2S$  уже в начале гидратации образуется слой продуктов гидратации, включающий не только C-S-H, но и фазы, содержащие алюминий и железо. ТИПА проникает через этот слой и образует комплексы с ионами  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , входящими в его состав.

Авторами Xia-ling L., Hong H. и др. [95] было изучено влияние триизопропаноламина на степень гидратации цементных фаз (рис. 1.8). Было определено, что применение ТИПА увеличивает степень гидратации цемента на всех этапах твердения в среднем на 10 %. Основной вклад в увеличение степени гидратации, как уже говорилось ранее, вносят два минерала:  $C_3A$  – степень гидратации на 1 и 28 сут

увеличилась на 30 и 15 % соответственно;  $C_4AF$  – степень гидратации на 1 и 28 сут увеличилась на 15 и 30 % соответственно. Помимо этого, наблюдается увеличение степени гидратации силикатов кальция, начиная с 7 сут твердения.

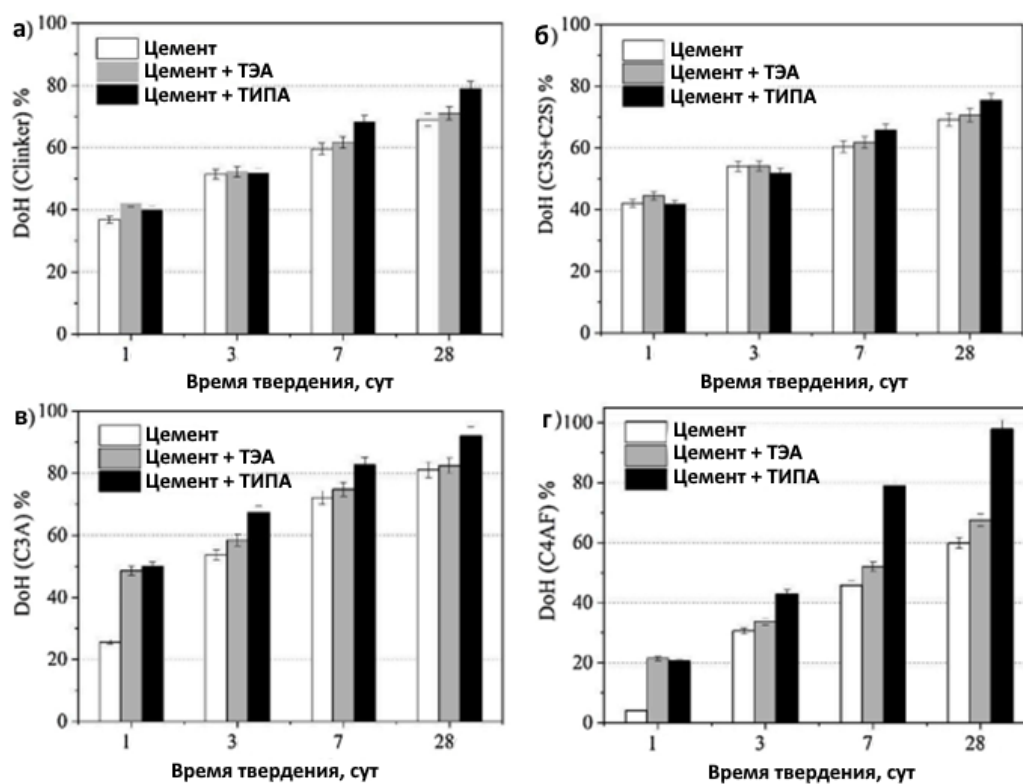


Рисунок 1.8 – Степени гидратации различных цементных фаз:  
а – клинкер, б –  $C_3S$  и  $C_2S$ , в –  $C_3A$ , г –  $C_4AF$  по [95]

Помимо этого, применение ТИПА положительно влияет на морфологию и структуру продуктов гидратации. Так, введение триизопропаноламина влияет на формирование С-С-Н геля: образуется более плотная и однородная микроструктура с меньшей пористостью, что напрямую увеличивает прочность цементного камня [96]. Также образуются более мелкие и равномерно распределенные кристаллы портландита ( $Ca(OH)_2$ ), а не крупные и хрупкие скопления. Это также улучшает механические свойства цементного камня [97].

Диэтанализопропаноламин (ДЭИПА) – это широко используемый интенсификатор помола, а также модификатор прочности, применяемый в производстве цемента. Его химическая формула –  $C_7H_{17}NO_3$ . Он относится к классу алканоломинов и является более эффективным агентом по сравнению с традиционным триэтанололамином (ТЭА).

Чтобы понять роль ДЭИПА, как модифицирующей добавки для цемента,

необходимо вспомнить ключевые стадии, происходящие при гидратации вяжущего:

- 1) Начальная гидратация: Растворение ионов с поверхности частиц цемента, образование этtringита на поверхности  $C_3A$ .
- 2) Индукционный - период: Замедление реакции из-за образования начальных гидратных пленок.
- 3) Период ускорения: Разрушение защитных пленок и бурный рост фазы C-S-H и  $Ca(OH)_2$ , особенно из  $C_3S$ .
- 4) Период замедления: Реакция продолжается, контролируясь диффузией через слой продуктов гидратации.

ДЭИПА влияет преимущественно на стадии 1, 2 и 3, но его механизм воздействия различен для разных фаз цемента.

Диэтанализопропаноламин, как и другие алканол амины, является сильным комплексообразующим агентом. Он образует устойчивые хелатные комплексы с катионами  $Fe^{3+}$  (из  $C_4AF$ ) и  $Al^{3+}$  (из  $C_3A$ ), которые имеют высокую растворимость [98].

Образование этих растворимых комплексов  $[Fe(ДЭИПА)]^{3+}$  и  $[Al(ДЭИПА)]^{3+}$  приводит к разрушению плотного слоя гидратных продуктов (этtringита, моносulьфоалюмината), который образуется на поверхности частиц  $C_4AF$  и  $C_3A$ . Этот слой в обычных условиях замедляет дальнейшую гидратацию [99].

Разрушение защитного слоя позволяет воде непрерывно атаковать непрореагировавшее ядро частицы. В результате чего гидратация алюминатной и, что особенно важно, ферритной ( $C_4AF$ ) фаз проходит более быстро и полно [100].

Помимо этого, применение ДЭИПА оказывает влияние на сульфатный баланс, тем самым косвенно ускоряя гидратацию силикатных фаз. Ускоренная гидратация  $3A$  и  $C_4AF$  приводит к более быстрому потреблению сульфат-ионов ( $SO_4^{2-}$ ) из гипса. После истощения гипса  $C_3A$  начинает гидратироваться с образованием моносulьфоалюмината кальция (рис. 1.9) [101]. При этом преобразовании в раствор высвобождаются ионы  $Ca^{2+}$ .

Повышенная концентрация ионов  $Ca^{2+}$  в поровом растворе сдвигает термодинамическое равновесие и ускоряет осаждение  $Ca(OH)_2$  и, что особенно важно, гидратацию силикатных фаз  $C_3S$  и  $C_2S$ . Введение ДЭИПА оказывает сильное влияние на гидратацию  $C_2S$  (белита), что приводит к значительному росту прочности на поздних сроках твердения (28 и более суток).

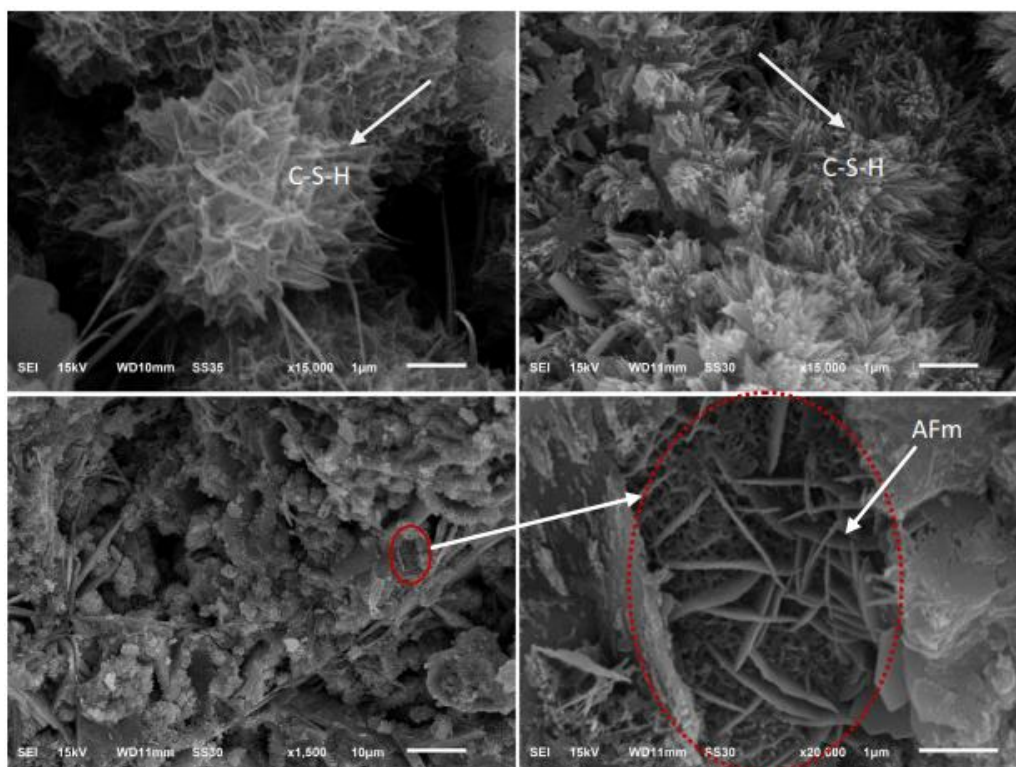
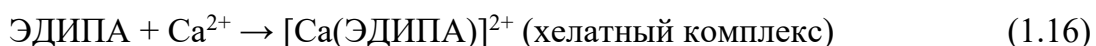
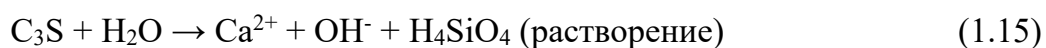


Рисунок 1.9 – Морфология цементного камня в присутствии 0,05 % ДЭИПА по [101]

К тому же, в отличие от ТЭА, который при высоких дозировках образует непроницаемый адсорбционный слой на поверхности  $C_3S$  и замедляет гидратацию, ДЭИПА обладает более сбалансированной адсорбцией, благодаря которой не происходит сильного замедления гидратации  $C_3S$ , что благоприятно сказывается на наборе ранней прочности.

Существует еще несколько различных алканоломинов, свойства которых начинают исследовать в разрезе цементной промышленности. В связи с недостаточным количеством информации, касаемой влияния на процессы гидратации цемента и их высокой стоимости, широкого распространения и применения они еще не получили. Речь идет о двух новых соединениях: этанолдиизопропаноламин (ЭДИПА) и метилдиэтанолламин (МДЭА).

ЭДИПА занимает промежуточное по своим свойства положение между ДЭИПА и ТИПА. Механизм гидратации цемента в присутствии данной добавки схож с рассмотренными ранее случаями и схематически может быть представлен следующим образом (1.15–1.17) [102]:



ЭДИПА высвобождается и участвует в новом цикле (каталитический характер).

Помимо этого, ЭДИПА также взаимодействует с ионами алюминия ( $Al^{3+}$ ), высвобождающимися при гидратации  $C_3A$ , за счет чего происходит образование комплексов  $[Al(ЭДИПА)]^{3+}$ , которые влияют на кинетику реакции  $C_3A$  с гипсом ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Гидратация алюминатной фазы протекает более контролируемо и упорядоченно, что способствует формированию более мелких и равномерно распределенных кристаллов этtringита, а также стабилизации системы и предотвращению потенциального «ложного» или «быстрого» схватывания [103].

Как и в случае применения ТИПА и ДЭИПА, введение ЭДИПА увеличивает степень гидратации  $C_4AF$  (рис 1.10) за счет образования растворимых комплексов  $[Fe(ЭДИПА)]^{3+}$ , которые дают доступ воде для дальнейшей гидратации зерен [104].

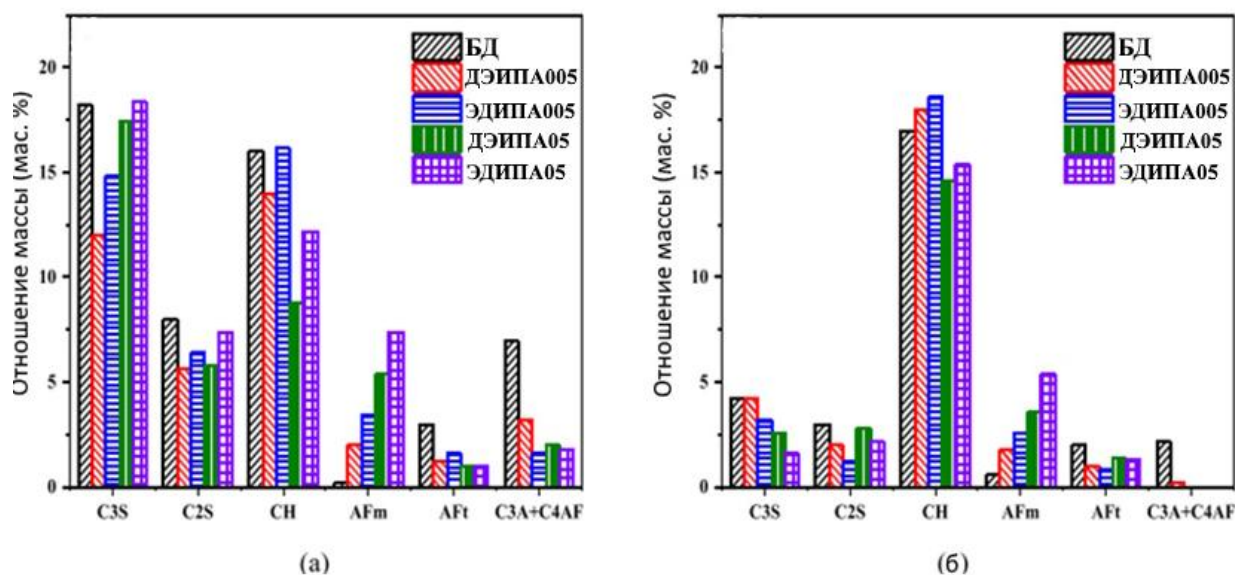


Рисунок 1.10 – Степень гидратации различных фаз в зависимости от применяемой добавки в возрасте 3 (а) и 28 (б) сут по [104]

Влияние МДЭА на процессы гидратации схожи с воздействием ТЭА на клинкерные минералы. По своей структуре это третичный амин, которые имеет три функциональные группы: один метил радикал и два радикала этанола.

Основное воздействие МДЭА оказывает на ускорение гидратации  $C_3A$ , однако, в связи с тем, что молекула метилдиэтанолamina меньше, чем молекула триэтанолamina – воздействие более выражено. При сравнении влияния добавок в одинаковой концентрации количество молекул МДЭА на единицу массы получается выше – фактически больше молекул участвуют в процессах комплексообразования.

К сожалению, это вносит и негативные последствия: молекула МДЭА обладает

меньшим пространственным эффектом (за счет меньшей длины радикалов), что дает возможность создавать более плотный адсорбционный слой на минерале  $C_3S$ , таким образом, замедляя его гидратацию.

Так, в работе Yang S., Wang J. др. [105] приведены сравнительные испытания по влиянию различных алканоламинов на процессы гидратации цемента в присутствии шлака. Были сделаны выводы о том, что применение МДЭА наряду с ДЭИПА способствует уменьшению количества тепла, выделяемого при гидратации, при этом было установлено, что применение добавок повышает степень гидратации клинкерных минералов, как следствие, прочностные характеристики цементов. Однако эти данные утверждения не согласуются с другими работами [82, 92, 98], в которых утверждалось обратное: уменьшение размера молекулы приводит к снижению основной прочности цемента за счет адсорбции соединений на силикатных минералах, которое приводило к снижению степени гидратации.

Большинство работ, в которых есть упоминание по использованию МДЭА в качестве добавок для цемента, относится к сфере «зеленого производства» [106, 107]. Ученые установили, что применение данного химического соединения увеличивает поглощение  $CO_2$  бетонной смесью [108]. При этом авторы утверждали, что введение МДЭА (состав М2) повышает прочностные показатели цемента на всех этапах твердения по сравнению с контрольным (X) составом (рис. 1.11).

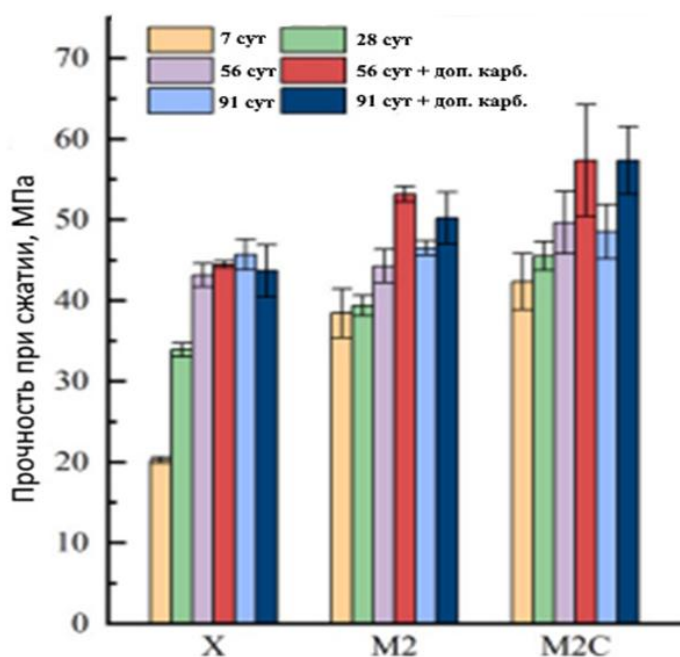


Рисунок 1.11 – Прочностные характеристики цемента, твердевшего в различных условиях.  
 X – контрольный образец; M2 – контрольный образец + 1 % МДЭА; M2C – контрольный образец + 1% МДЭА + введенный  $CO_2$

Также были проведены сравнительные испытания при введении  $\text{CO}_2$  в состав цемента (состав М2С). Результаты показывают, что МДЭА действительно способствует поглощению  $\text{CO}_2$  и увеличению прочности. Однако, авторами не представлены результаты по введению  $\text{CO}_2$  в контрольный образец без участия метилдиэтанолamina, что делает данные сравнения некорректными.

#### 1.4 Выводы

1. Цементный клинкер по своему составу состоит из четырех различных минералов, которые в ходе процесса гидратации, взаимодействуют с водой, образуя различные гидратные образования. Самым первым этапом процесса гидратации является взаимодействие  $\text{C}_3\text{A}$  с водой. В ходе химических реакций образуются различные гидроалюминаты кальция или эттрингит (гидратация в присутствии двуводного гипса), который в последствии превращается в моносulfат. Вторым по скорости гидратации является процесс взаимодействия  $\text{C}_4\text{AF}$  с водой с последующим образованием железамещенного эттрингита и последующего его превращения в железозамещенный моносulfат. Обе реакции характеризуются слабым влиянием на прочность цементного камня. Гидратация  $\text{C}_3\text{S}$  является средней по скорости проведения химической реакции, и именно она определяет прочность цементного камня в возрасте 1–28 сут. Гидратация  $\text{C}_2\text{S}$  протекает медленнее, чем  $\text{C}_3\text{S}$  и определяет прочность цементного камня в возрасте, превышающем 28 сут.

2. Основными минеральными добавками, использующимися в цементной промышленности, являются различные промышленные отходы и материалы природного происхождения. Наиболее распространенными добавками в Российской Федерации являются различные металлургические шлаки и известняки. Также используются пуццоланы и золы-уноса. При применении минеральных добавок, которые содержат оксид кремния, происходит химическое связывание портландита, образующегося в качестве продукта гидратации клинкерных минералов, в более прочные гидросиликаты кальция. Такой тип реакции получил название «пуццолановая реакция».

3. Существует множество работ по влиянию различных химических соединений на интенсификацию процесса помола цемента, описаны закономерности по влиянию этих соединений на различные свойства цемента (прочностные характеристики,

реологические свойства, показатели сохраняемости и т. д.). Однако, до конца не описан в полной мере механизм того, как именно химические вещества влияют на процессы твердения цемента и бетона на его основе. Показано, что применение триэтаноламина за счет образования хелатных комплексов с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  влияет на процессы гидратации цемента, позволяет сократить сроки схватывания и увеличить его раннюю прочность цемента (в дозировках до 0,05 %) за счет ускорения гидратации трехкальциевого алюмината, однако при этом наблюдается снижение прочности в возрасте 28 сут по сравнению с бездобавочным составом. Данный негативный эффект связан с адсорбцией молекул ТЕА на минерале  $\text{C}_3\text{S}$ , что приводит к перекрытию активных центров зерен трехкальциевого силиката для последующей гидратации. Применение триизопропаноламина не влияет на ускорение гидратации в ранние сроки твердения, но повышает прочность в возрасте 28 сут за счет увеличения степени гидратации  $\text{C}_2\text{S}$  (результат образования растворимых комплексов между ТИПА и ионами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ), а также уплотнения пористой структуры цементного камня продуктами гидратации железосодержащих компонентов. Диэтанолизопропаноламин за счет наличия двух этильных радикалов, а также одной изопропиловой группы обладает комплексным действием, влияя не только на ускорение процессов гидратации  $\text{C}_3\text{A}$ , но и способствует увеличению степени гидратации  $\text{C}_4\text{AF}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ . Этанолдиизопропаноламин и метилдиэтаноламин характеризуются высокой стоимостью. Сведения об их влиянии на процессы гидратации и свойства цемента не многочисленны и носят противоречивый характер.

4. На основании проведенного анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что введенные при помоле химические соединения выступают не только как высокоэффективные интенсификаторы помола цемента, но в последующем принимают участие в процессах гидратации цемента. В зависимости от типа цемента (химического и минералогического состава, наличия в составе различных минеральных добавок) процессы гидратации и твердения происходят по-разному. Имеющиеся сведения носят противоречивый характер. И до настоящего времени не изучено влияние данного типа добавок на свойства бетонов различных класса и состава.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы исследования

В работе использовали различные клинкера и цементы, отличающиеся химическим и минералогическим составом:

- ООО «Хайдельбергцемент» Новогуровский ЦЕМ I 52,5 Н (далее, Цемент 1);
- АО «Газметаллпроект» Пролетарий ЦЕМ I 42,5 Н (далее, Цемент 2);
- ООО «Цементум Центр» Ферзиково ЦЕМ II/A-И 42,5 Б (далее, Цемент 3);
- АО «ЦЕМРОС» клинкер Осколцемент (далее, Клинкер 1);
- АО «ЦЕМРОС» клинкер Невьянский (далее, Клинкер 2);
- ООО «Цементум Центр» клинкер Ферзиково (далее, Клинкер 3).

Для модификации составов в работе применяли три различные минеральные добавки: тонкомолотый металлургический шлак производства НЛМК (далее, ТМШ «НЛМК»), тонкомолотый металлургический шлак производства Мечел (далее, ТМШ «Мечел») и зола-уноса (далее, «Рефтинская»).

Химический и фазовый состав цементов и минеральных добавок представлены в табл. 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Химический состав цементов и минеральных вяжущих, используемых в работе

| Материал     | Химический состав, мас. % |                  |                                |                                |      |                  |                 |                   |        |
|--------------|---------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-----------------|-------------------|--------|
|              | CaO                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | R <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | CaO <sub>св</sub> | п.п.п. |
| Цемент 1     | 63,3                      | 21,2             | 4,9                            | 3,3                            | 1,8  | 0,7              | 3,2             | 0,6               | 1,7    |
| Цемент 2     | 64,5                      | 20,2             | 4,6                            | 4,3                            | 1,0  | 0,8              | 2,9             | -                 | 1,0    |
| Цемент 3     | 67,0                      | 20,8             | 5,1                            | 3,5                            | 1,1  | 0,5              | 0,7             | 1,6               | 0,4    |
| «ЛЦН-0»      | 65,5                      | 21,8             | 5,7                            | 4,7                            | 1,5  | 0,7              | 0,2             | 0,7               | -      |
| «ЛЦО-0»      | 65,8                      | 20,8             | 5,6                            | 4,7                            | 0,9  | 0,9              | 0,7             | -                 | -      |
| ТМШ «НЛМК»   | 40,0                      | 37,9             | 7,2                            | 0,6                            | 10,8 | 0,9              | 2,2             | -                 | 0,7    |
| ТМШ «Мечел»  | 33,3                      | 37,3             | 12,6                           | 0,3                            | 12,8 | 0,11             | 0,6             | -                 | 1,5    |
| «Рефтинская» | 15,1                      | 41,9             | 21,4                           | 8,1                            | 2,3  | 1,8              | 0,9             | -                 | 5,3    |

Таблица 2.2 – Расчетный минералогический состав цементов, используемых в работе

| Цемент        | Минералогический состав, мас. % |                  |                  |                   |
|---------------|---------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
|               | C <sub>3</sub> S                | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
| Цемент 1      | 71,9                            | 7,3              | 3,9              | 11,8              |
| Цемент 2      | 65,3                            | 13,2             | 5,0              | 13,4              |
| Цемент 3      | 68,5                            | 8,1              | 7,5              | 10,7              |
| «Невьянский»  | 59,9                            | 14,8             | 7,3              | 14,2              |
| «Осколцемент» | 63,5                            | 11,8             | 7,0              | 14,2              |

В качестве песка, используемого для приготовления цементно-песчаного раствора для определения активности цементов применяли полифракционный песок

по ГОСТ 6139–2004 [109].

Основными минеральными заполнителями для приготовления бетонных смесей были: карьерный песок «Богаевский» и щебень гранитный фракции 5–20 мм «Большой массив».

В качестве пластифицирующей добавки для приготовления бетонных смесей использовали суперпластификатор производства компании ООО «Зика» ViscoCrete-3300 на базе поликарбоксилатных эфиров с различной длинной скелета и боковых цепей в молекуле. Данная добавка была рекомендована производителем, в связи с тем, что используется для приготовления товарных бетонов класса В25-В80, характеризуется высокой водоредуцирующей способностью, а также показателями сохраняемости бетонной смеси.

Для изучения влияния добавок на процессы гидратации и характеристики цементов (и бетонов на их основе) были выбраны следующие:

- Триэтаноламин марка Б (ТЭА) – производства компании ООО «Синтез Ока» (Россия). Представлен в виде раствора, содержащего 85 % основного вещества и 15 % воды;

- Диэтанолизопропаноламин (ДЭИПА) – производство LLC Hong Bao Li (Китай). Представлен в виде раствора, содержащего 85 % основного вещества и 15 % воды;

- Триизопропаноламин (ТИПА) – производство LLC Hong Bao Li LL(Китай). Представлен в виде раствора, содержащего 85 % активного компонента и 15 % воды;

- Метилдиэтаноламин (МДЭА) – производства компании ООО «Синтез Ока» (Россия). Представлен в виде жидкости, содержащей 100 % основного компонента;

- Тиоционат натрия (NaSCN) – производство LLC Shandong (Китай). Представлен в виде порошка без примесей;

- Меласса кормовая (Меласса) – производство компании Каргилл (Россия). Представлен в виде раствора, содержащего 80 % активного компонента и 20 % воды.

В качестве пеногасителя, вводимого совместно с исследуемыми добавками, а также в состав комплексных модификаторов использовали триизобутилфосфат (TiBP) – производство Onbiron (Турция).

## **2.2 Физико-химические методы, используемые в работе**

### **Определение истинной плотности образцов**

Определение истинной плотности гидратированных цементов проводили с помощью метода гелевой пикнометрии на базе ЦКП им. Д. И. Менделеева.

### **Определение фазового состава образцов и степени гидратации цементов методом РФА**

Качественный анализ исходных материалов и гидратированного цементного камня проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, а также с помощью рентгеновского дифрактометра (DX-2700BH, Китай) в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Количественный рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре (D2 Phaser, Германия), минимальный шаг сканирования которого составляет  $0,01^\circ$ , что позволило установить минералогический состав материалов, а также на рентгенофлуоресцентном спектрометре (S8 Tiger, Германия), что дало возможность проанализировать химический состав вещества, включая содержание хлор-иона.

Для расчета степени гидратации клинкерных минералов (цемента) получали рентенограммы исходных цементов, а также гидратированных образцов в возрасте 1 и 28 сут. Далее проводили расчет по формуле 2.1.

$$\alpha = 1 - \frac{I_{\text{гидр}}}{I_{\text{исх}}}, \quad (2.1)$$

где  $I_{\text{гидр}}$  – интенсивность гидратированных компонента,  $I_{\text{исх}}$  – интенсивность исходных компонентов.

### **Определение морфологии цементного камня методом СЭМ**

Структуру цементного камня исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6510LV (JEOL, Япония) в ЦКП РХТУ им. Д. И. Менделеева.

### **Определение водородного показателя раствора и количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося при гидратации цемента**

После изготовления образцов-балочек их помещали в индивидуальные емкости объемом 2000 мл, которые заполняли дистиллированной водой с  $\text{pH} = 5,12$ . Для каждого контрольного срока (1, 3, 7, 28 и 90 сут) производили измерения уровня водородного показателя с помощью рН метра (Mettler Toledo, Швейцария) и производили отбор пробы воды в количестве 20 мл, которую затем титровали с

помощью 0,1 М р-ра HCl. Полученные данные пересчитывали и интерпретировали в виде графиков зависимости концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  от времени твердения.

### **Определение структуры веществ с помощью ИК-спектроскопии**

Для подтверждения образования хелатных комплексов между алканолaminaми и катионами  $\text{Ca}^{2+}$  в работе использовали ИК-спектрометр Фурье (Bruker, США). Идентификация комплексов осуществлялась путем анализа полученных спектров с целью определения образования отражения на диаграммах новых хелатных связей.

### **Определение электропроводности растворов с помощью кондуктометрического метода**

Кондуктометрический метод направлен на изучение электропроводимости раствора в зависимости от происходящих в нем процессов. Для подтверждения образования хелатных комплексов между алканолaminaми и ионами  $\text{Ca}^{2+}$  приготавливали три раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  различной концентрации (0,83 г/л, 1,66 г/л и 8,3 г/л). Концентрация 1,66 г/л соответствует насыщенному раствору гидроксида кальция, дальнейшее увеличение содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приводит к образованию пересыщенного раствора. Затем вводили алканолaminaми в раствор в следующих мольных отношениях (алканолaмин :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  = 0,5; 1; 2; 4; 8). Определяли показания электропроводности и уровня pH на основании которых строили графики в виде зависимости электропроводности/pH от мольного отношения алканолaмин :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### **Идентификация образования хелатных комплексов «алканолaмин – ион металла» с помощью метода прямого и обратного титрования**

Образование хелатных комплексов между алканолaminaми и ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  определяли с помощью методов прямого и обратного потенциометрического титрования на модельных водных растворах. Готовили 0,01М растворы  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , а также растворы алканолaминов с концентрациями 0,02 М и 0,05 М. В качестве титранта использовали 0,1М NaOH.

**Прямое титрование** моделирует рост pH жидкой фазы цемента от начального контакта с водой до сильнощелочной среды. Смесь 50 мл 0,01М р-ра соли металла и 50 мл р-ра алканолaмина титровали с помощью 0,1М NaOH, регистрируя изменения pH.

Визуально фиксировали изменение цвета или агрегатного состояния в растворе. В качестве контрольного состава выступало титрование соли металла без алканламина.

**Обратное титрование** моделирует поведение алканламинов в поровой жидкости цемента (рН 11–13). Раствор алканламина (0,05 М, 50 мл) предварительно доводили до рН=11,50 добавлением 1М NaOH. Затем порционно вводили 0,01 М раствор соли металла, корректируя значения водородного показателя обратно до рН=11,50. Регистрировали объём NaOH, затраченный на корректировку, а также визуально определялся момент появления устойчивого осадка.

По полученным данным строили кривые титрования  $\text{pH} = f(V(\text{NaOH}))$  для прямого титрования и определяли смещение рН начала осаждения относительно контрольного состава; наличие и ширину буферного плато; предельное мольное отношение алканламин : металл, при котором раствор сохраняет прозрачность при обратном титровании; расход NaOH на корректировку значений рН.

#### **Определение концентрации ионов в поровом растворе с помощью метода оптико-эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы**

Изменение концентрации различных элементов (Ca, Fe, Al, S, Si) в зависимости от времени твердения проводили с помощью масс-спектроскопии индуктивно связанной плазмой (Thermo Fisher, США).

Для получения поровой жидкости предварительно готовили цементные пасты необходимого состава с В/Ц отношением равным 0,6. Затем смесь медленно перемешивали и гомогенизировали в герметичной емкости с помощью лабораторной мешалки. Через определенное время (5 мин, 30 мин, 1, 4 и 8 ч) отбирали порцию свежей цементной массы и немедленно центрифугировали при 3000 об/мин в течение 10 мин для получения необходимой поровой жидкости.

Исследования проводили на оборудовании ЦКП им. Д. И. Менделеева.

#### **Определение максимальной температуры и характера ее изменения при гидратации образцов**

Максимальную температуру и характер ее изменения при гидратации определяли на термогигрометре (ИВТМ-7, Россия). Подготовка образцов происходила следующим образом:

- 1) Брали навеску цемента массой 200 г и помещали ее в чашку затворения;
- 2) К цементу добавляли 60 мл воды (при расчете на В/Ц = 0,3). Химическую добавку вводили вместе с водой затворения, предварительно взвесив ее на аналитических весах с точностью 0,005 г;
- 3) Производили интенсивное перемешивание в течение 120 с;
- 4) Получившуюся цементную пасту помещали в стакан объемом 200 мл и ставили в ячейку прибора.
- 5) Полученные данные интерпретировали в виде графиков зависимости температуры от времени.

### **Определение удельной поверхности по БЭТ**

Удельная поверхность и характеристики пористой структуры полученных цементов рассчитывали на основании данных по адсорбции. Измерения проводили на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini VII Micrometrics. В качестве адсорбата использовали азот, измерения проводили при температуре 77 К. Расчет удельной поверхности осуществляли методом БЭТ. Исследования проводили на оборудовании ЦКП им. Д. И. Менделеева.

### **Определение распределения частиц по размерам**

Распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц Nanotracs Ultra 253 фирмы Microtrac. Исследования проводили на оборудовании ЦКП им. Д. И. Менделеева.

## **2.3 Физико-механические исследования**

### **Приготовление цементно-песчаного раствора и определение его характеристик**

Приготовление цементно–песчаного раствора осуществляли в соответствии с п.8 ГОСТ 30744–2001 [110].

Плотность цементно-песчаного раствора определяли в соответствии с п.6 ГОСТ 5802–2024 [111].

Основными прочностными показателями качества полученных образцов является прочность на изгиб и сжатие в соответствии с ГОСТ 30744–2001 [110].

Образцы испытывают в виде призм 40x40x160 мм. Образцы в формах хранят  $24 \pm 2$  ч в воздушно-влажных условиях, затем форму расформовывают и хранят во влажных условиях. Испытания проводят через 1, 7, 28 сут (в некоторых случаях испытания проводили на 2, 56 и 90 сут). Прочность образцов на изгиб и сжатие определяли на прессе марки Controls Automax 5.

### **Определение плотности полученных образцов**

Плотность образцов определяли в возрасте 28 сут. Замеряют массу образца, затем с помощью штангенциркуля измеряют высоту образца в трех местах.

Расчет проводится по следующей формуле (2.2):

$$\rho = \frac{m}{(0,16 \times 0,04 \times (\frac{h_1 + h_2 + h_3}{3}))}, \quad (2.2)$$

где  $h_1$ ,  $h_2$  и  $h_3$  – высоты образца в трех точках,  $m$  – масса образца

### **Получение лабораторных образцов цемента**

Для возможности проводить сравнительные испытания все клинкера проходили подготовку для измельчения в лабораторной мельнице. Для этого клинкера предварительно дробили на лабораторной щековой дробилке ДЩ-6S производства НПК «Механобр-техника» (рис. 2.1) с простым движением щеки с размером выходного отверстия до 1 мм.

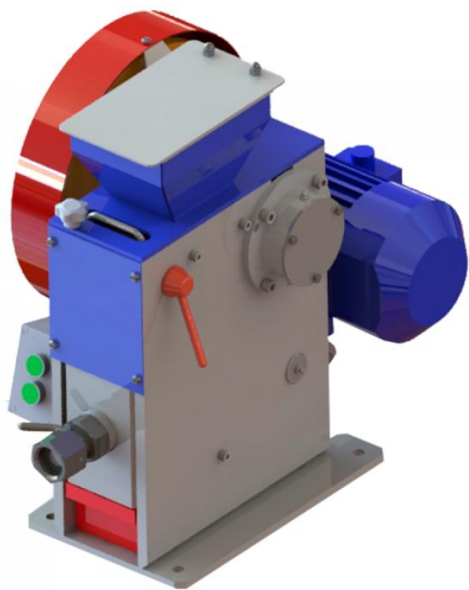


Рисунок 2.1 – Щековая дробилка ДЩ-6S

Материал после прохождения через дробилку подвергали ситовому анализу путем отсева на полной колонне сит.

Цементы готовили совместным помолем в лабораторной барабанной мельнице ШЛМ-50 производства АО «АПМ» объемом 50 л клинкера (рис 2.2). Мелющими телами служили стальные тела диаметром от 15 до 50 мм, состав мелющих тел подбирался экспериментально.



Рисунок 2.2 – Шаровая мельница ШЛМ-50

Соотношение измельчаемого материала и стальных мелющих тел составляло 1:3. Масса материала, загружаемого в мельницу, составляла 10 кг. Помол проводили до остатка на сите № 008 5–6 мас. %.

### **Приготовление растворов затворения**

Предварительно, с помощью ПО Minitab 22 была построена матрица планирования эксперимента по методу Тагути. На основании данной таблицы были приготовлены образцы затворения из расчета В/Ц = 0,5 (тест на активность цемента).

- 1) Брали 1 л деионизированной воды;
- 2) На основании матрицы планирования в воду добавляли различные химические соединения;
- 3) Во избежания порчи образцов, внутрь вводили 0,1 % биоцидной добавки;
- 4) Тщательно гомогенизировали растворы и помещали храниться в холодильную камеру при температуре +5 °С;

### **Приготовление бетонных смесей**

Для приготовления бетонных смесей использовали только высушенные материалы с остаточной влажностью менее 0,1 %. В зависимости от состава бетонной

смеси производили взвешивание необходимых компонентов на лабораторных весах. Для инертных заполнителей (песок и щебень) использовали весы с точностью до 5 г, для цемента, минеральных добавок и воды – точность составляла 1 г, и наконец для взвешивания химических добавок и пластификаторов использовали аналитические весы с точностью до 0,01 г.

Общий объем бетонной смеси для одного замеса составлял 7 л. Необходимое количество материала помещали в лабораторный бетоносмеситель, где производили приготовление бетонной смеси по следующей схеме:

- 1) Гомогенизирование песка и щебня – 15 с;
- 2) Добавление половины воды затворения и добавление цемента – 15 с;
- 3) Добавление оставшейся воды, пластификатора и изучаемых химических добавок (при необходимости). Перемешивание в течение 1 мин;
- 4) Остановка бетоносмесителя на 1 мин;
- 5) Повторное перемешивание смеси в течение 1 мин.

### **Определение характеристик бетонных смесей и прочности бетона**

Основными характеристиками бетонных смесей, определяемыми в ходе работы, выступали: удобоукладываемость и средняя плотность. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 10181–2014 [112].

Прочность бетона определяли в соответствии с ГОСТ 18105–2018 [113].

### **Определение морозостойкости и водонепроницаемости бетона**

В качестве основных параметров, по которым оценивалась долговечность получаемого бетона, выступали следующие характеристики:

- Морозостойкость бетона по ускоренному третьему методу определяли в соответствии с п. 6.2 ГОСТ 10060-2012 [114];
- Водонепроницаемость бетона по методу мокрого пятна определяли в соответствии с п.4 ГОСТ 12730.5-2018 [115].

## **ГЛАВА 3. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТОВ**

### **3.1 Обоснование выбора химических добавок и различных цементов**

Одним из основных направлений исследования в работе является изучение влияния различных химических соединений (которые нашли широкое применение в составе интенсификаторов помола) в качестве модифицирующих добавки, вводимых вместе с водой затворения, на свойства цемента. Зачастую, сырьевая база для производства интенсификаторов помола представлена различными высокополярными соединениями, которые направлены на компенсирование электростатических зарядов, образующихся во время помола, а также на увеличение действия расклинивающего давления, возникающего при раскрытии трещины в клинкерном зерне.

Как было сказано ранее, в качестве основных соединений применяют производные этаноламина, алкилэтанолamina и изопропанолamina. Основными представителями этого класса соединений являются: триэтаноламин, диэтанолпропаноламин, триизопропаноламин и метилдиэтаноламин.

Второй значимой группой химических соединений, применяемых в качестве добавок для помола цемента, являются, как и различные гликоли (моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль), так и многоатомные спирты. Однако, данные соединения не влияют непосредственно на процессы гидратации и структурообразования цементного камня. Их основная задача сводится только к процессу интенсификации процесса и изменению гранулометрических характеристик полученных цементов, поэтому в рамках данной работы ни один из представителей данного класса добавок не был рассмотрен.

К третьей группе добавок стоит отнести различные неорганические соли, а также карбогидраты. Первые позволяют ускорить процесс твердения цемента в основном за счет процессов массопереноса. Вторые, наоборот, за счет перекрытия центров гидратации замедляют процессы твердения на ранних этапах, что приводит к увеличению сроков схватывания цемента и как следствие улучшению сохраняемости бетона на его основе.

Для изучения влияния и уточнения механизма действия химических добавок на свойства цемента были выбраны следующие соединения: ТЭА, ДЭИПА, ТИПА,

МДЭА, меласса и NaSCN. Выбор данных добавок обусловлено их широким применением в качестве компонентов для изготовления интенсификаторов помола, введение которых направлено на улучшение процессов, происходящих при измельчении клинкера и дополнительных материалов. Однако, сведения о применении данных добавок в растворах и бетонах весьма ограничены. Наиболее интересными для изучения являются алканоламины, так как они способны непосредственно влиять на процессы, происходящие при гидратации цемента. Ниже представлены структурные формулы указанных добавок (рис. 3.1).

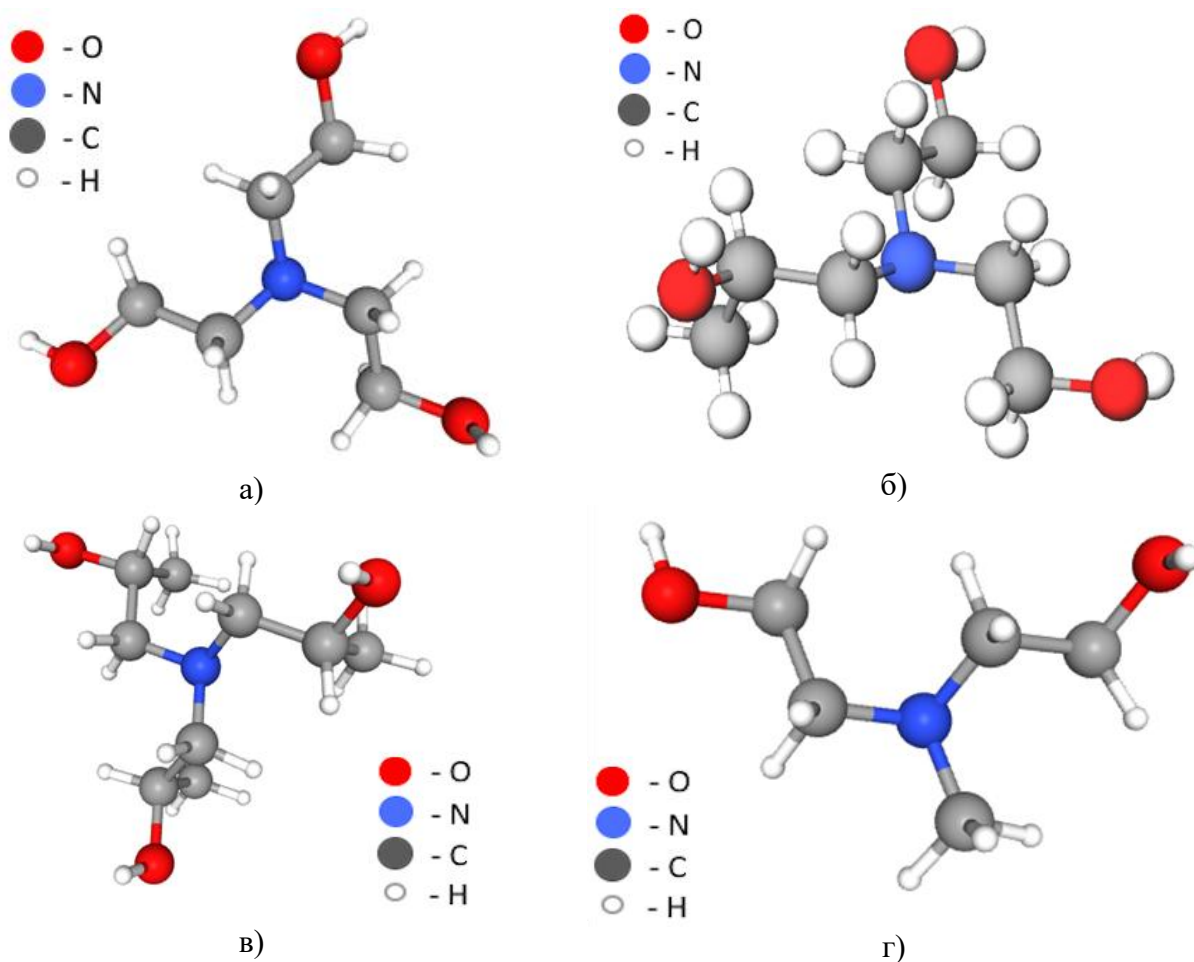


Рисунок 3.1 – Структурные формулы используемых алканоламинов:  
а – ТЭА, б – ДЭИПА, в – ТИПА, г - МДЭА

Помимо этого, предполагается, что изучаемые добавки будут по-разному влиять на процессы гидратации цементов в зависимости от их минералогического и вещественного состава. В связи с чем в данной главе были использованы два Цемент 1 и Цемент 2, а также для получения системы вяжущего, содержащую минеральную добавку, был выбран ТМШ «НЛМК». Отличительной особенностью используемых цементов является различное содержание таких минералов как  $C_2S$ ,  $C_3A$  и  $C_4AF$  в

составе (табл. 2.2). Обоснованием выбора цементов является утверждение о различных механизмах действия химических добавок на процессы гидратации клинкерных минералов.

### 3.2 Изучение влияния триэтаноламина на свойства различных цементов

Изучение влияния триэтаноламина и других последующих химических соединений проводилось на трех различных системах: составы на основе Цемент 1 Цемент 2 и Цемент 2 + ТМШ «НЛМК». По различным литературным данным [82-85], химическое взаимодействие ТЭА с минералами цементного камня связано с образованием хелатных комплексов с основными катионами металлов, такими как  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , благодаря которым происходят изменения в процессах гидратации цемента.

Для подтверждения образования комплексов между ТЭА и ионами кальция в работе использовали различные химические методы анализа. Образование нового соединения можно подтвердить с помощью ИК-спектроскопии за счет смещения положения интенсивности пиков, которые характеризуют электронные связи (рис. 3.2).

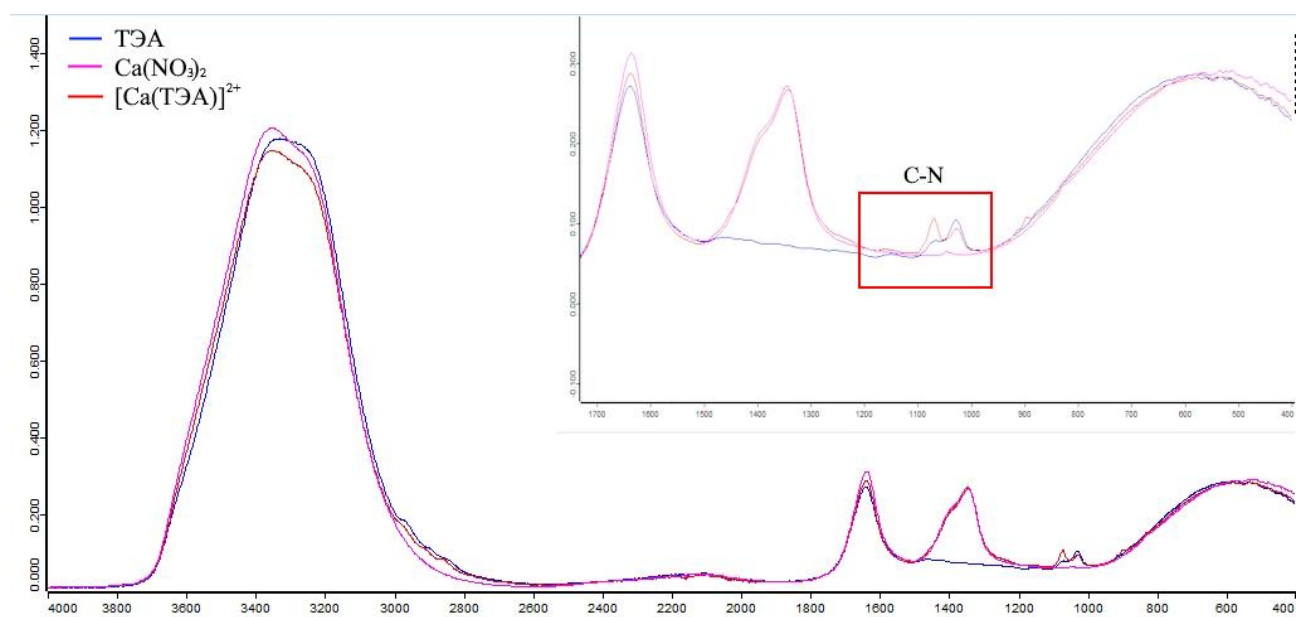


Рисунок 3.2 – ИК спектр 1М р-ров ТЭА, нитрата кальция и комплекса  $[\text{Ca}(\text{ТЭА})]^{2+}$

В качестве источников ионов  $\text{Ca}^{2+}$  выступал 1М р-р нитрата кальция. Для подтверждения образования хелатного комплекса между ТЭА и ионами  $\text{Ca}^{2+}$  проводили смешение 1М р-ра ТЭА и 1М р-ра  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в области  $3600 - 3000 \text{ см}^{-1}$  происходит снижение интенсивности пика полученного соединения относительно ИК спектра 1М

ТЭА, помимо этого, в области  $1200 - 1000 \text{ см}^{-1}$  наблюдали появление дополнительного пика интенсивности ( $I = 1080 \text{ см}^{-1}$ ), который свидетельствует об образовании новой электронной связи.

Для подтверждения образования хелатного комплекса  $[\text{Ca}(\text{ТЭА})]^{2+}$  проводили исследования водных растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (различной концентрации) в присутствии ТЭА путем измерения электропроводности и рН в зависимости от мольного соотношения ТЭА :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 3.3).

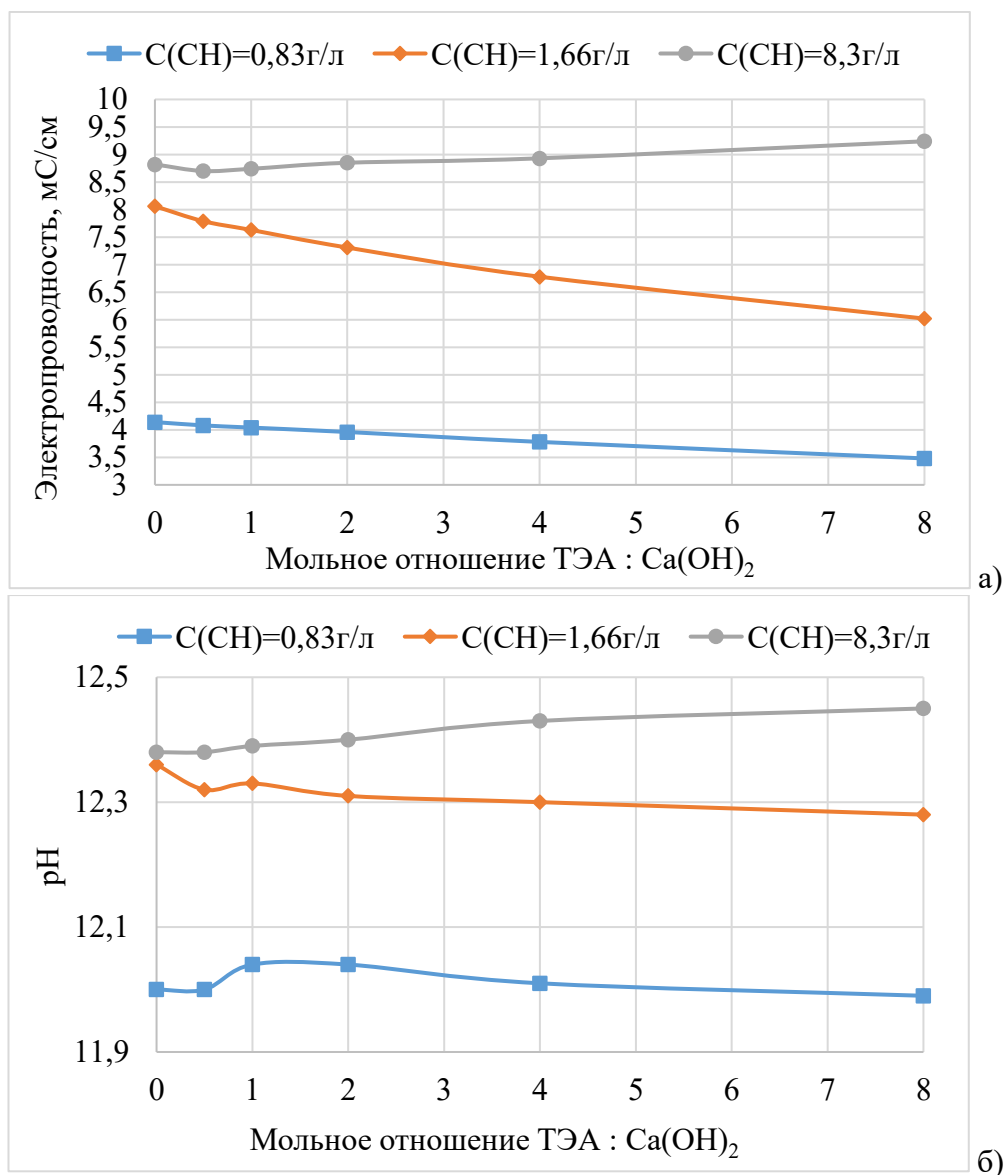


Рисунок 3.3 – Влияние ТЭА на электропроводность (а) и уровень рН (б) в зависимости от концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Использовали три различных раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , отличающихся концентрацией: 0,83 г/л – половина от предельной растворимости гидроксида кальция в воде при  $20^\circ\text{C}$ ; 1,66 г/л – насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в воде при  $20^\circ\text{C}$ ; 8,3 г/л – заведомо

пересыщенный раствор. Введение ТЭА в растворы с концентрацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0,83 г/л и 1,66 г/л приводит к заметному снижению электропроводности (рис. 3.3, а), в то время как значения pH практически не изменяются (рис. 3.3, б). Известно, что электропроводность раствора зависит от концентрации и подвижности ионов, находящихся в нем. При образовании комплекса  $[\text{Ca}(\text{ТЭА})]^{2+}$  подвижность комплексного иона кальция должна быть ниже, чем у свободного  $\text{Ca}^{2+}$ . Соответственно, снижение электропроводности связано с образованием хелатного комплекса. Помимо этого, процесс комплексообразования не влияет на количество  $\text{OH}^-$  групп в растворе, и как следствие не происходит изменение уровня pH в растворе.

При использовании пересыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  введение ТЭА приводит к увеличению значений электропроводности и уровня pH в системе. Это также соответствует описанному выше явлению образования хелатного комплекса  $[\text{Ca}(\text{ТЭА})]^{2+}$ . Образование комплекса способствует дальнейшему растворению твердого  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в результате чего концентрация  $\text{OH}^-$  увеличивается при добавлении ТЭА. Помимо этого, растворение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приводит к снижению его концентрации в растворе, тем самым увеличивается его растворимость и как следствие высвобождаются свободные ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , благодаря которым происходит увеличение электропроводности.

Подтверждение образования хелатных комплексов не только между ТЭА и  $\text{Ca}^{2+}$ , но и ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  проводили с помощью титрования солей железа и алюминия в присутствии ТЭА гидроксидом натрия в кислой (рис. 3.4) и щелочной (рис. 3.5) (моделирование поровой жидкости цемента) средах. Процесс хелатообразования доказывается за счет смещения точки начала выпадения гидроксидов металлов (Me) в область более высоких значений pH. Были приготовлены два вида растворов с соотношением ТЭА:Me 2:1 и 5:1. Для определения образования хелатных комплексов с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  использовали  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в то время как для идентификации комплексов с ионами  $\text{Al}^{3+}$  применяли  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Использование двух солей обусловлено тем, что при образовании хелатного комплекса между  $\text{Fe}^{3+}$  и алканоламином в присутствии хлорид ионов  $\text{Cl}^-$  наблюдается резкое изменение цвета с желтоватого, на прозрачный, которое связано с вытеснением хлорид-ионов из координационной сферы  $\text{Fe}^{3+}$ , а в случае идентификации при помощи солей, содержащих ион  $\text{NO}_3^-$  происходит образование рубинового прозрачного раствора, что

является визуальным подтверждением образования хелатного комплекса.

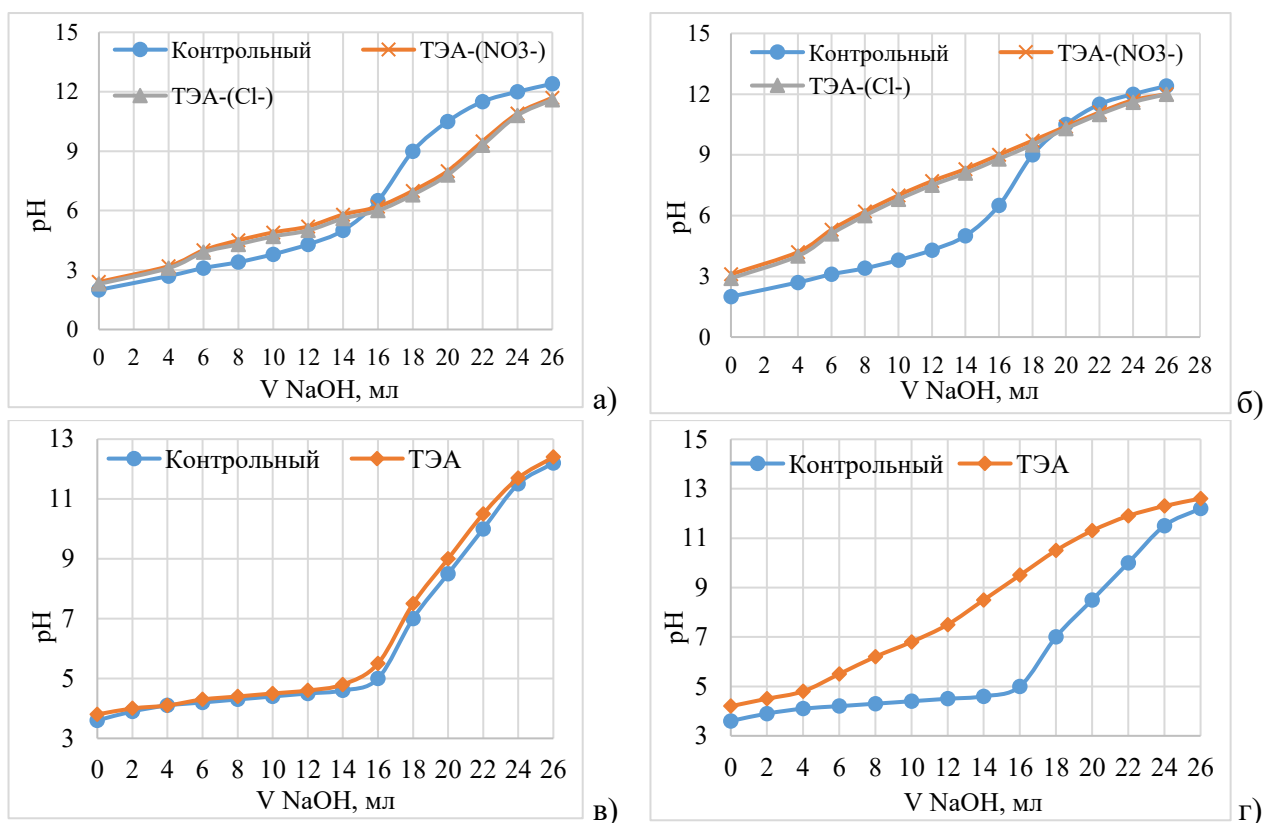
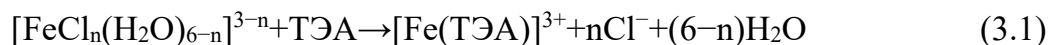


Рисунок 3.4 – Кривые титрования р-ров солей железа (а, б) и алюминия (в, г) в присутствии различного содержания ТЭА: а, в – ТЭА:Me=2:1; б, г – ТЭА:Me=5:1

Проведение прямого титрования для солей  $\text{Fe}^{3+}$  показывает, что при мольном соотношении 2:1 образование осадка происходит практически одновременно с контрольным образцом (титрование солей  $\text{Fe}^{3+}$  0,01М гидроксидом натрия без применения триэаноламина), который не растворяется. При увеличении мольного отношения до 5:1 образование осадка происходит при более высоком значении  $\text{pH}=5,3$ , что указывает на частичное связывание ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , однако образующийся осадок не растворяется. Отсутствие плато на кривых титрования также является индикатором слабого хелатообразования ТЭА к ионам  $\text{Fe}^{3+}$ . Это может служить главным признаком того, что ТЭА не образует прочного комплекса с  $\text{Fe}^{3+}$ , который способен быть стабильным при повышении  $\text{pH}$ . Изменение положения кривой титрования говорит о частичном комплексообразовании.

К тому же добавление ТЭА к раствору нитрата железа полностью не обесцвечивает раствор, что говорит об образовании нестабильного комплекса. Замена солей нитрата на хлорид железа практически не меняет данные по  $\text{pH}$ , но даёт прямое спектроскопическое доказательство образования комплексов аминспиртов с  $\text{Fe}^{3+}$  по

исчезновению характерной жёлтой окраски хлоридных комплексов за счет реакции лигандного обмена (3.1).



При проведении прямого титрования солей алюминия в соотношении ТЭА:Ме 2:1 кривая титрования располагается максимально близко к контрольному образцу, что говорит о слабом связывании ионов  $\text{Al}^{3+}$  (рис. 3.4, б). При увеличении отношения до 5:1 наблюдается заметное смещение вправо (образование осадка происходит при  $\text{pH}=5,1$  вместо  $\text{pH}=4,1$  – у контрольного образца). Предполагается, что этот эффект связан с образованием нестабильного комплекса  $[\text{Al}(\text{ТЭА})]^{3+}$ , который разрушается при увеличении значений  $\text{pH}$ .

Моделирование цементной системы за счет титрования ТЭА с доведенным  $\text{pH}$  до значений 11-12 при помощи 0,01М р-ром  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  позволяет оценить влияние добавки в щелочной среде. При добавлении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  к щелочному раствору ТЭА при мольном соотношении  $\text{Fe}:\text{ТЭА}=0,008$  ( $\text{ТЭА}:\text{Ме}=125:1$ ) происходит незамедлительное помутнение раствора (рис. 3.5, а). Дальнейшее увеличение концентрации ионов железа приводит к образованию нерастворимого желто-бурого осадка.

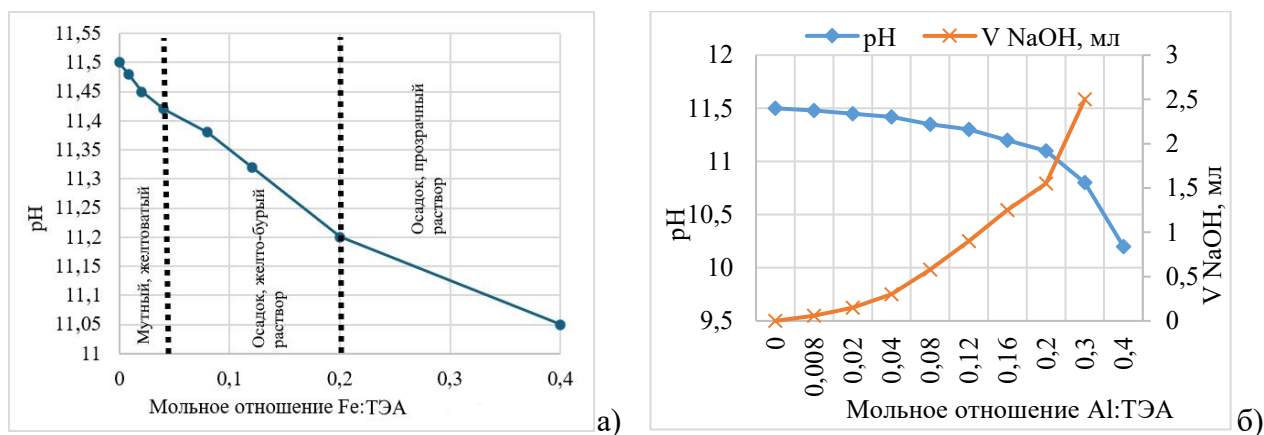


Рисунок 3.5 – Кривые титрования солей железа (а) и алюминия (б) при моделировании цементной системы в присутствии ТЭА

Для ионов  $\text{Al}^{3+}$  легкая опалесценция начинает появляться при мольном отношении 0,04, а осадок выпадает при 0,08, что говорит о нестабильности комплексов при высоких значениях  $\text{pH}$ . При  $\text{pH}=11,5$   $\text{Al}^{3+}$  немедленно реагирует с  $\text{OH}^-$  и не связывается с ТЭА в устойчивый хелатный комплекс. Высокий расход  $\text{NaOH}$  на компенсацию  $\text{pH}$  указывает на то, что ион  $\text{Al}^{3+}$  потребляет  $\text{OH}^-$ , а не координируется лигандом.

Можно предположить, что образование нестабильных комплексов ТЭА с

ионами  $Al^{3+}$  позволяет ему действовать в качестве катализатора: за счет связывания иона алюминия с поверхности  $C_3A$ , происходит перенос этих ионов в раствор, где происходит разрушение комплекса с образованием молекулы ТЭА, которая снова адсорбируется на поверхности минерала и связывает ион  $Al^{3+}$ .

Подтверждением вышеизложенного механизма является анализ состава поровой жидкости цементной суспензии в зависимости от времени (рис. 3.6).

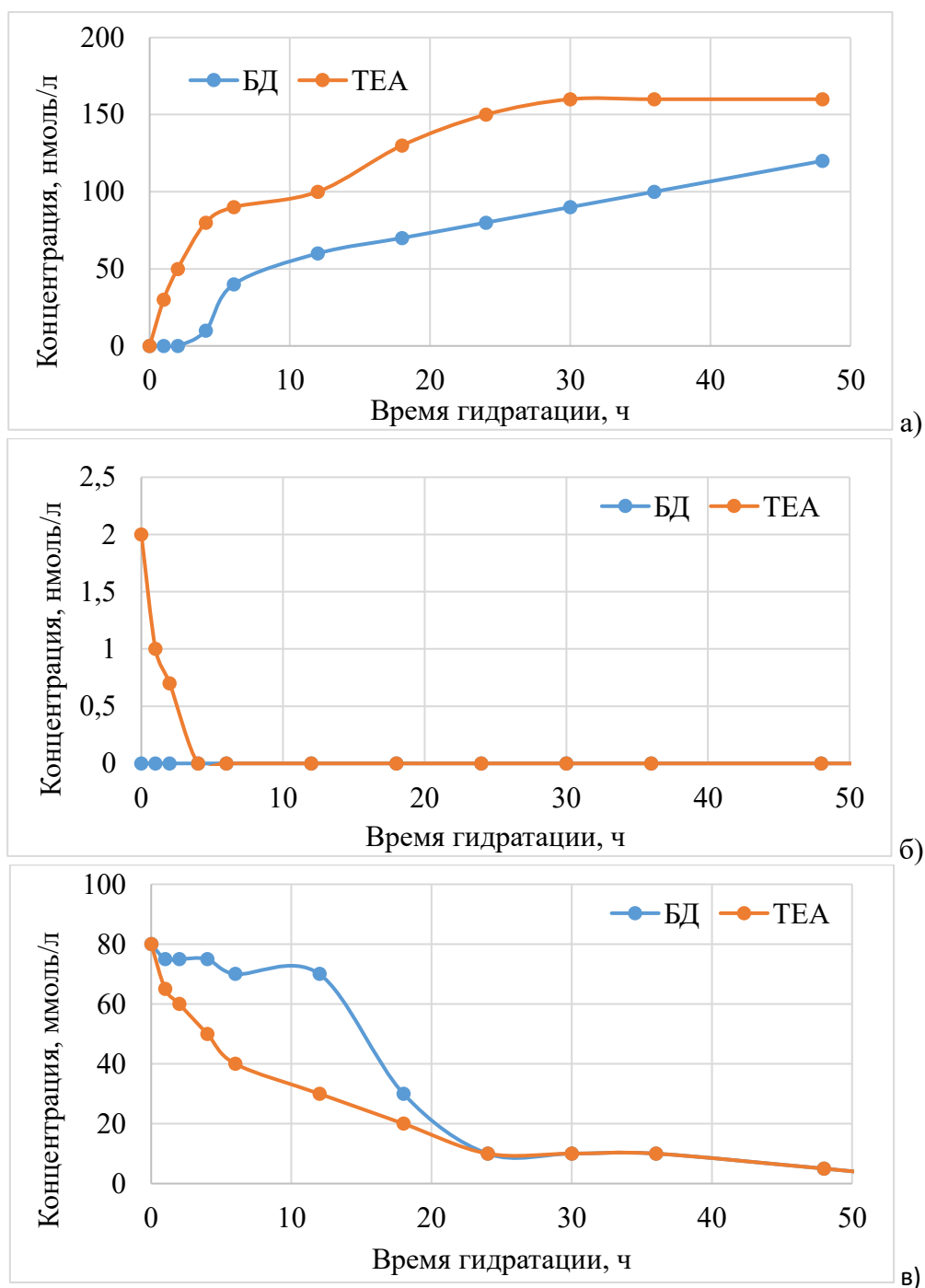


Рисунок 3.6 – Изменение концентрации  $Al^{3+}$  (а),  $Fe^{3+}$  (б),  $SO_4^{2-}$  (в) в поровой жидкости Цемента 2 в присутствии 0,03 % ТЭА

Так, введение в состав Цемент 2 0,03 % ТЭА увеличивает количество ионов  $Al^{3+}$  в поровом растворе (рис. 3.6, а), что подтверждает утверждение о взаимодействии молекулы ТЭА с алюминатной составляющей клинкера (в первую очередь  $C_3A$ ), которое также было показано в работе Gartner и Myers [91].

Наблюдали резкое снижение количества сульфат ионов в системе при введении триэтаноламина, что может быть объяснено тем, что в процессе гидратации происходит резкое снижение концентрации гипса в системе, предположительно затрачивающееся на образование этtringита. Ионы  $Fe^{3+}$  в поровом растворе были обнаружены только в начальный период гидратации до 4-х ч (рис. 3.6, б), после чего их концентрация снизилась до нуля.

Предполагается, что могут образовываться нерастворимые комплексы типа  $[Fe(ТЭА)]^{3+}$  которые связывают триэтаноламин, не позволяя ему участвовать в дальнейшей реакции. К тому же содержание ионов кальция и алюминия превалирует в поровом растворе, следовательно в первую очередь, он расходуется на образование комплексов  $[Ca(ТЭА)]^{2+}$  и  $[Al(ТЭА)]^{3+}$ .

Для оценки влияния ТЭА на характеристики цементов различного состава были заформованы образцы с различным содержанием добавки. Диапазон содержания варьировался от 0,02 до 0,2 % и был выбран на основании анализа литературных данных [60, 62, 69, 73, 91], а также практического применения ТЭА в цементной промышленности.

Все исследования по влиянию химических добавок на прочностные характеристики цементов проводило согласно методике по определению активности цементов с использованием полифракционного песка [110]. Добавку вводили совместно с водой затворения при приготовлении цементно-песчаного раствора.

Полученные результаты представлены в виде графиков зависимости прочности при сжатии от времени твердения (рис. 3.7).

Полученные данные показывают, что в возрасте 1 сут бездобавочные составы характеризуются следующими значениями по прочности: Цемент 1  $R_{сж1} = 15,3$  МПа, Цемент 2  $R_{сж1} = 12,6$  МПа, Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»  $R_{сж1} = 8,4$  МПа. Введение триэтаноламина приводит к росту прочности. При этом тенденция изменения прочностных показателей для всех систем остается одинаковой.

Так, при добавлении 0,02–0,05 % ТЭА к системе Цемент 1 происходит

увеличение прочности в диапазоне 17,0–17,3 МПа в зависимости от дозировки (рис. 3.5, а). Дальнейшее повышение содержания добавки приводит к небольшому снижению прочностных характеристик.

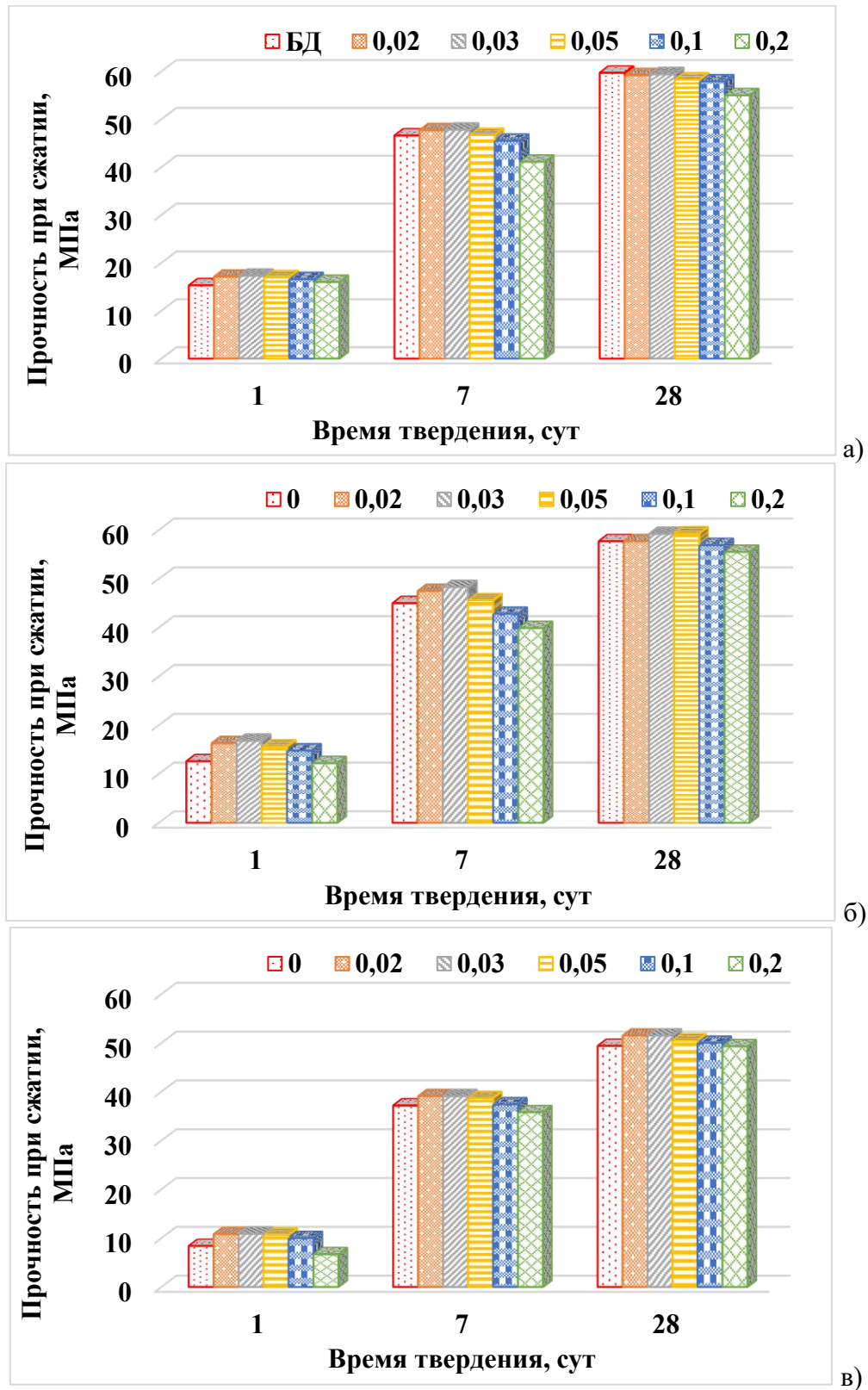


Рисунок 3.7 – Влияние ТЭА на прочность при сжатии цементов с различным содержанием добавки: а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

Введение 0,02–0,03 % триэтаноламина к Цементу 2 позволяет увеличить прочность с 12,6 до 16,8 МПа (рис. 3.7, б), при этом дальнейшее увеличение дозировки также приводит к снижению прочности относительно состава с содержанием 0,03 % ТЭА (до 12,2 МПа, что сопоставимо с контрольным составом). Аналогичным образом ведет себя система Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» (максимальное  $R_{сж1} = 10,9$  МПа), однако при добавлении 0,2 % ТЭА происходит снижение прочности до 6,7 МПа, что ниже показаний контрольного образца (рис. 3.7, в).

В возрасте 7 сут твердения для всех изученных систем вяжущих наблюдается схожая картина по влиянию триэтаноламина: превышение дозировки 0,03 % от массы вяжущих приводит к снижению прочности, причем для образцов Цемент 1 и Цемент 2 данный эффект становится более явным.

В возрасте 28 сут контрольные образцы имели следующую прочность: Цемент 1  $R_{сж28} = 59,7$  МПа, Цемент 2  $R_{сж28} = 57,7$  МПа и Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»  $R_{сж28} = 49,4$  МПа. Для образцов на основе Цемента 1 увеличение содержания ТЭА в составе приводит к линейному снижению прочности относительно контрольного состава до 55,0 МПа (рис. 3.7, а). При рассмотрении системы Цемента 2 введение до 0,05 % ТЭА позволяет незначительно увеличить прочность цементного камня на 1,5 МПа до значений  $R_{сж28} = 59,9$  МПа (рис. 3.7, б). Дальнейшее увеличение содержания добавки так же, как и в случае с Цементом 1 приводит к снижению прочности относительно бездобавочного состава. При рассмотрении системы Цемента 2 введение до 0,05 % ТЭА позволяет незначительно увеличить прочность цементного камня на 1,5 МПа до значений  $R_{сж28} = 59,9$  МПа (рис. 3.7, б). Дальнейшее увеличение содержания добавки так же, как и в случае с Цементом 1 приводит к снижению прочности относительно бездобавочного состава. Для образцов Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» введение до 0,03 % также приводит к небольшому увеличению прочности. Однако, дальнейшее увеличение содержания триэтаноламина хоть и снижает прочность, но не меньше значений контрольного образца (рис. 3.7, в).

Полученные результаты коррелируют с данными Ramachandran [73], в которых говорится, что повышение содержания ТЭА в составе бетона приводит к снижению степени гидратации цемента в возрасте 28 сут за счет того, что молекулы триэтаноламина, адсорбируясь на частицах  $C_3S$ , перекрывают поверхность минерала для доступа воды, необходимой для твердения цементного камня.

Для более наглядной интерпретации результатов были построены зависимости процентного прироста прочности от дозировки добавок для каждого цемента по отдельности (рис. 3.8), которые наглядно показывают тенденции в изменении прочности.

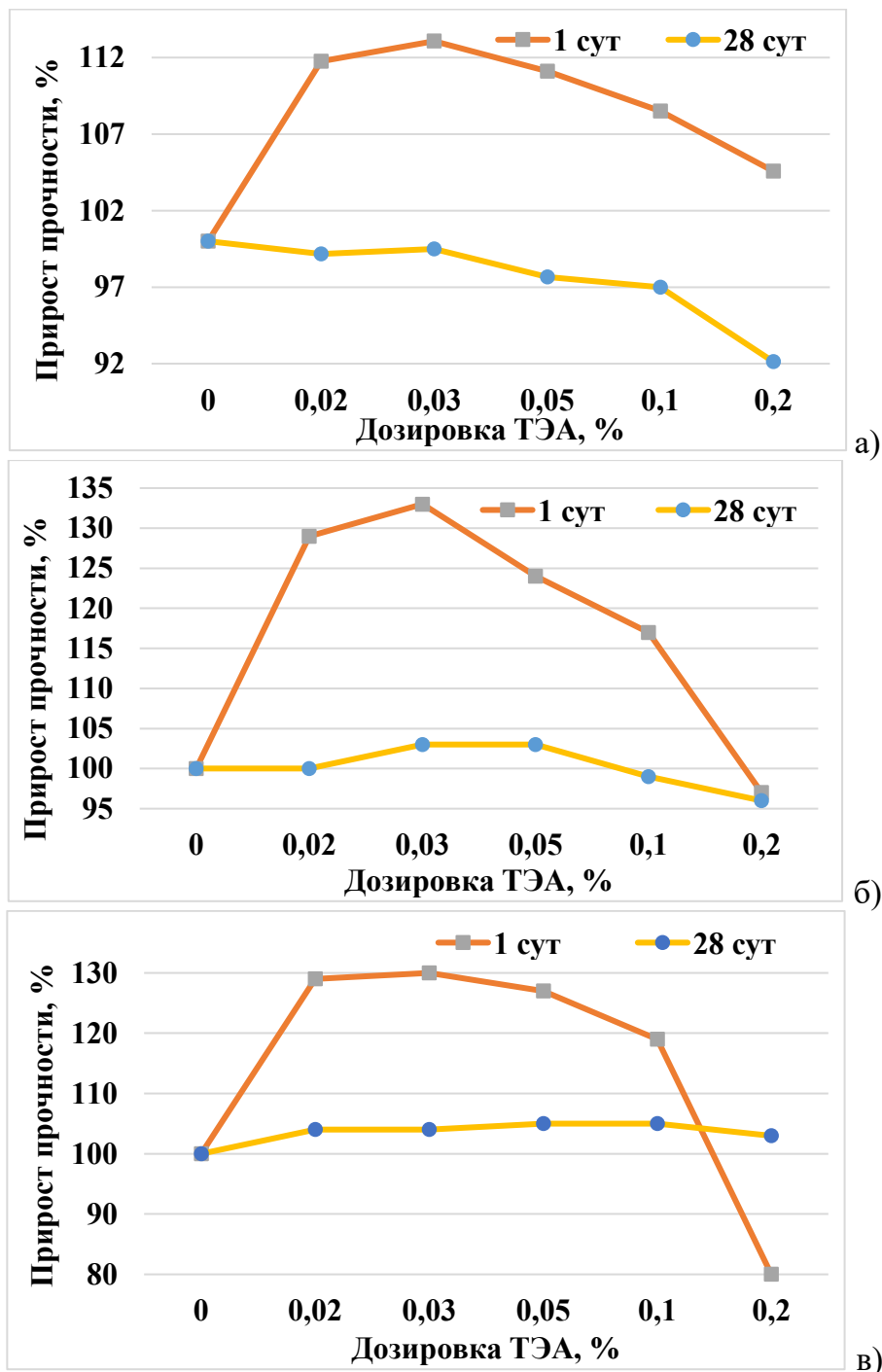


Рисунок 3.8 – Изменение прочности образцов цементов в зависимости от дозировки ТЭА:  
а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

Помимо этого, стоит учитывать плотность полученных образцов в возрасте 28 сут (табл. 3.1), т. к. в зависимости от структуры применяемых химических добавок могут наблюдаться различия в плотностях, связанные с разным воздухововлечением.

Таблица 3.1 – Плотность образцов различных цементов в возрасте 28 сут в зависимости от содержания триэтаноламина

| Состав                | Плотность образцов, кг/м <sup>3</sup> , при содержании ТЭА, % |      |      |      |      |      |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                       | 0                                                             | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
| Цемент 1              | 2280                                                          | 2280 | 2285 | 2270 | 2250 | 2250 |
| Цемент 2              | 2275                                                          | 2275 | 2280 | 2290 | 2280 | 2270 |
| Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» | 2260                                                          | 2260 | 2270 | 2265 | 2250 | 2250 |

Анализируя полученные данные, можно отметить, что с увеличением содержания триэтаноламина в составе цемента, наблюдается сначала небольшое повышение плотности, затем ее снижение. Данный эффект можно объяснить с физической точки зрения: с увеличением содержания добавки происходит повышение воздухоовлечения в смесь за счет захвата воздуха молекулами ТЭА. Данный воздух остается внутри цементного камня, снижая общую пористость.

Известно, что процесс гидратации цемента в начальные сроки твердения происходит с выделением тепла. Введение ТЭА изменяет ход процесса гидратации. Это демонстрируют термограммы, полученные при введении в цемент «Пролетарий» различного содержания триэтаноламина (рис. 3.9).

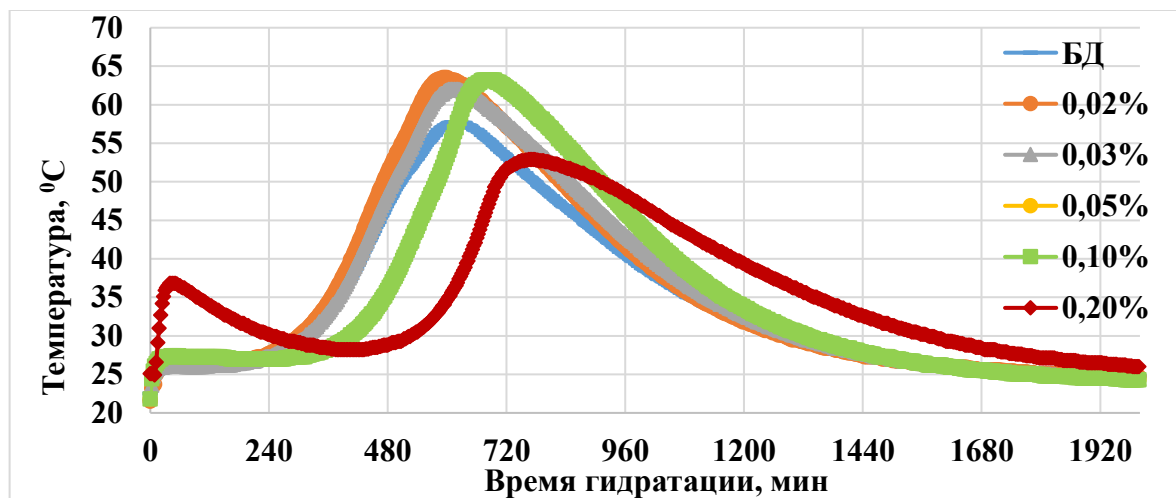


Рисунок 3.9 – Термограммы твердения Цемента 2 в присутствии триэтаноламина

Как видно из полученных данных, увеличение содержания триэтаноламина в составе цемента от 0,02 до 0,10 % приводит к увеличению температуры гидратации. К тому же, при высоком содержании добавки (более 0,1 % от массы цемента) наблюдается температурный пик в районе 10 мин, что может свидетельствовать о быстрой реакции между  $C_3A$  и гипсом [95]. Также стоит отметить, что основной пик гидратации при содержании свыше 0,05 % смещается вправо, что свидетельствует об

увеличении сроков схватывания цемента (снижение процесса начала активной гидратации  $C_3S$ ). Увеличение прочности цемента в присутствии ТЭА также подтверждается полученными данными РФА (рис. 3.10–3.11).

Полученные результаты показывают, что при введении в состав цемента 0,02 % ТЕА (рисунок 3.10, б) происходит увеличение содержания портландита  $Ca(OH)_2$  и уменьшение количества минералов силикатов кальция ( $C_3S + C_2S$ ), к тому же увеличивается количество С-С-Н геля, что также свидетельствует об ускорении процессов гидратации при введении химической добавки, и как следствие – увеличение начальной прочности в возрасте 1 сут.

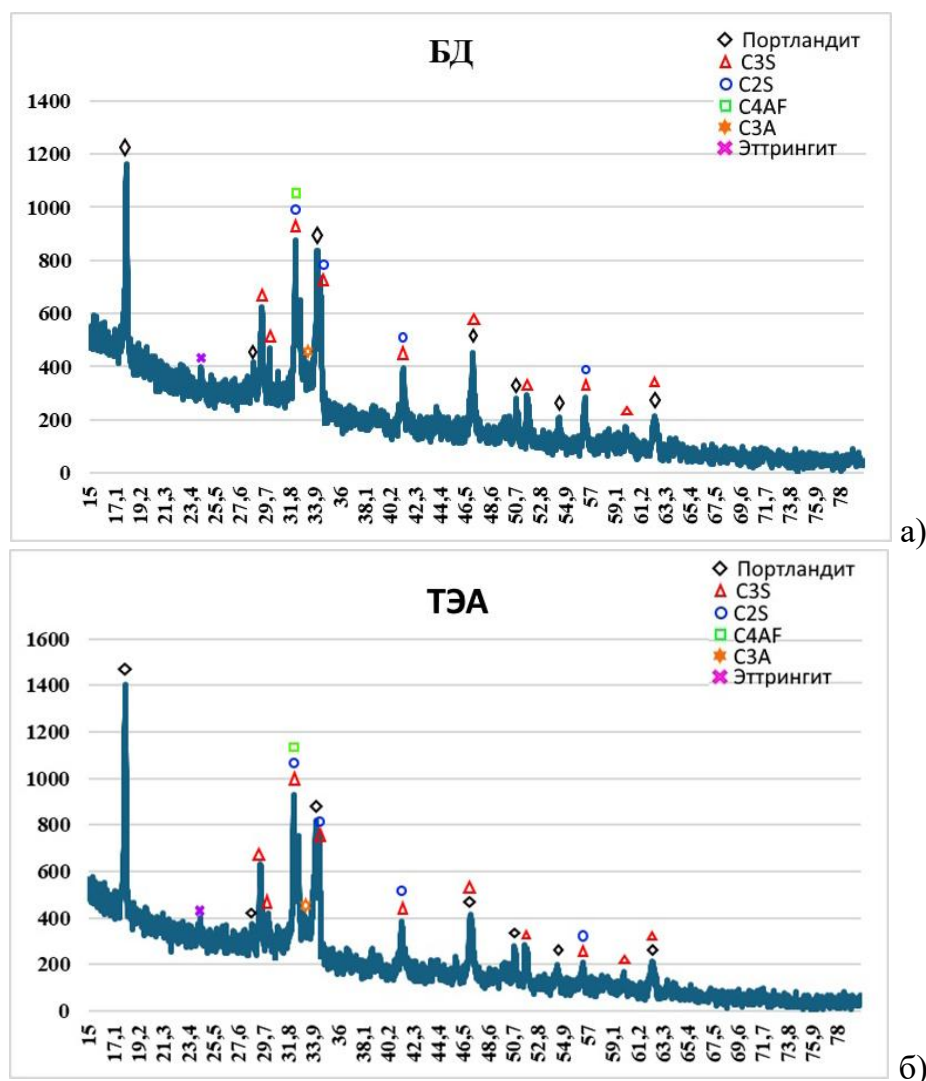


Рисунок 3.10 - Рентгенограммы цементных образцов Цемент 2, твердевших 1 сут: а – бездобавочный цемент; б – цемент в присутствии 0,03 % ТЕА

Обратная ситуация наблюдается в возрасте 28 сут (рис. 3.11): при добавлении триэтаноламина наблюдается снижение количества портландита, а также увеличение количества непрореагировавших минералов  $C_3S$  и  $C_2S$ , что еще раз подтверждает

негативный эффект от применения ТЭА за счет адсорбции молекул на силикатных минералах [116]<sup>1</sup>.

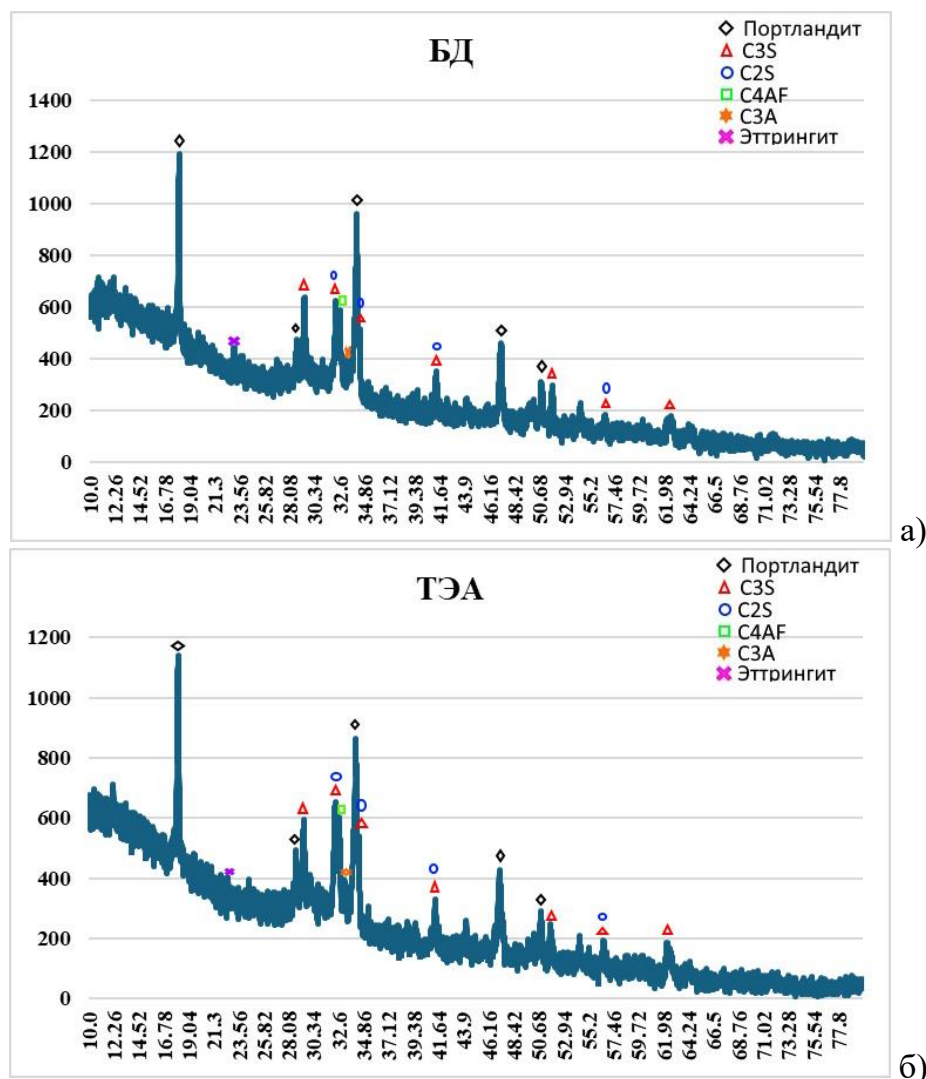


Рисунок 3.11 - Рентгенограммы цементных образцов «Пролетарий», твердевших 28 сут:  
а – бездобавочный цемент; б – цемент в присутствии 0,03 % ТЕА

На основе данных рентгенофазового анализа была посчитана степень гидратации цемента «Пролетарий» в возрасте 1 и 28 сут. Так, бездобавочный состав в возрасте 1 сут характеризуется степенью гидратации ( $\alpha$ ), равной  $\alpha=26\%$ , в то время как при добавлении ТЭА в количестве 0,02 % степень гидратации возросла до  $\alpha=32\%$ . Однако в возрасте 28 сут бездобавочный состав характеризовался степенью гидратации  $\alpha=81\%$ , а при добавлении 0,02 % триэтаноламина –  $\alpha=76\%$ .

Полученные результаты подтверждаются данными электронно-микроскопического анализа (рис. 3.12). Образец контрольного состава (рис. 3.12, а)

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

характеризуется пористой структурой, в которой начинается процесс роста С-S-H фазы с включениями этtringита. При введении 0,02 % ТЭА наблюдается снижение количество игольчатых кристаллов (рисунок 3.12, в, г), это подтверждает тот факт, что при добавлении алканоламина происходит перекристаллизация этtringита. При дальнейшем наблюдении в цементных пастах в ранние этапы гидратации замечено большее количество С-S-H фазы (рис. 3.12, в), что также коррелируют с результатами РФА об увеличении степени гидратации цемента. В возрасте 28 сут бездобавочный состав (рис. 3.12, б) характеризуется наличием хорошо сформированного С-S-H геля с включением этtringита, также обнаружены различные гексагональные кристаллы различной морфологии и размеров, что соответствует наличию портландита в системе. В образцах с ТЭА из структуры С-S-H выросли сложенные гексагональные пластины.

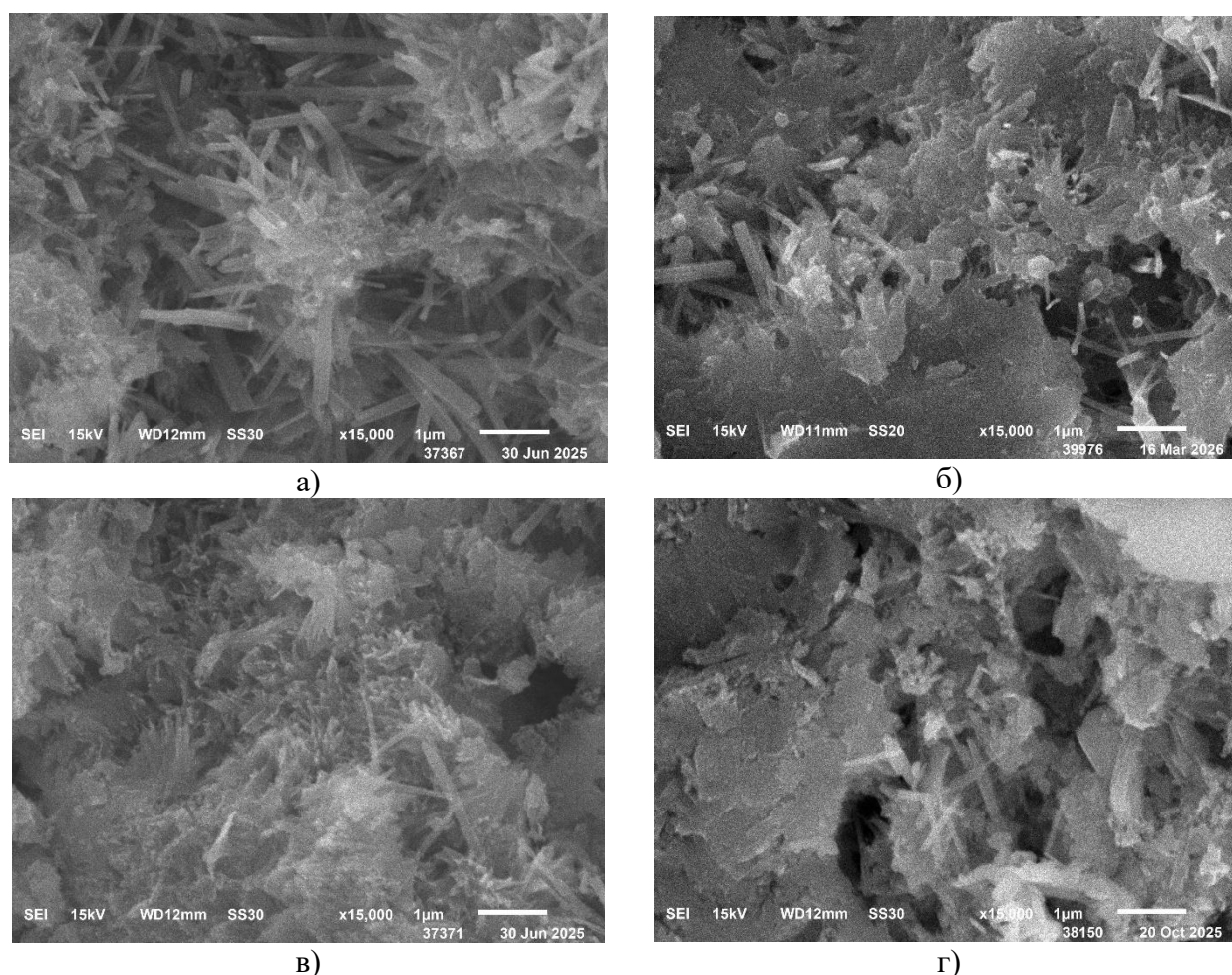


Рисунок 3.12 – Структура цементного камня бездобавочного цемента (а, б) и цемента с 0,02 % ТЭА (в, г) в возрасте 1 (а, в) и 28 (б, г) сут

Применение триэтаноламина ускоряет процесс превращения двуводного гипса в этtringит (резкое изменение содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  ионов в поровом растворе (рис. 3.6, б)), что приводит к его перекристаллизации в моносulfат кальция. Данное явление также

подтверждается результатами по определению температуры гидратации: с повышением дозировки ТЭА в составе цемента наблюдали увеличение интенсивности пика тепловыделения в период 0-30 мин, что свидетельствует о гидратации  $C_3A$ . Такие превращения приводят к изменению объема внутри цементного камня (снижение плотности образцов при высоких дозировках), а также наблюдается снижение стойкости к химическому воздействию в связи с большей реакционной способностью моносulfата.

Данный процесс можно описать следующими уравнениями реакции (3.2 и 3.3).



При недостатке  $SO_4^{2-}$  в поровом пространстве:



Предполагается, что образование комплексов  $[Ca(TЭА)]^{2+}$  и  $[Al(TЭА)]^{3+}$ , с одной стороны, может ускорять процессы твердения цемента за счет растворения эттрингита на поверхности зерен  $C_3A$  (рис. 3.13), что дает больше центров для дальнейшей гидратации [117]<sup>2</sup>.

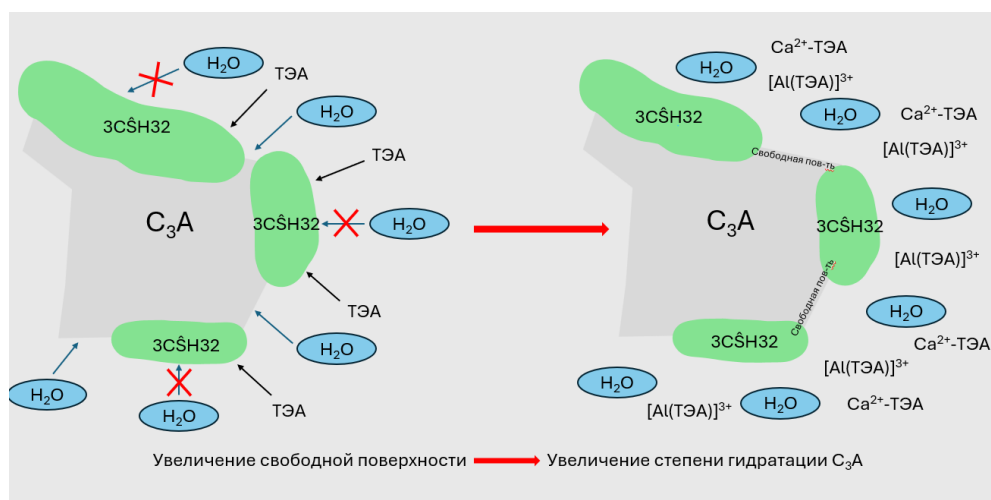


Рисунок 3.13 – Образование  $[Ca(TЭА)]^{2+}$  и  $[Al(TЭА)]^{3+}$  комплексов в поровом пространстве цементного камня

С другой стороны, предполагается, что молекулы ТЭА очень быстро адсорбируются на поверхности зерен  $C_3S$  (рис. 3.14). При увеличении дозировки происходит перекрытия свободной поверхности зерен  $C_3S$ : доступ свободной воды для дальнейшей гидратации ограничивается, следовательно происходит замедление процессов твердения (и, как итог, снижение прочности). Это также подтверждается

<sup>2</sup> Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Снижение углеродного следа в бетоне при использовании добавок модификаторов // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси. – 2025. – Т. 80. – № 3–4. – С.78-87.

данными по прочностным характеристикам и РФА, а также результатами по измерению температуры гидратации: при введении 0,2 % ТЭА происходит наименьший разогрев системы, что может косвенно свидетельствовать о снижении главного пика интенсивности, связанного с гидратацией  $C_3S$  (рис. 3.9). Именно поэтому интервал допустимых (эффективных) дозировок ТЭА находится в довольно узком диапазоне (0,01–0,05 % от массы вяжущего).

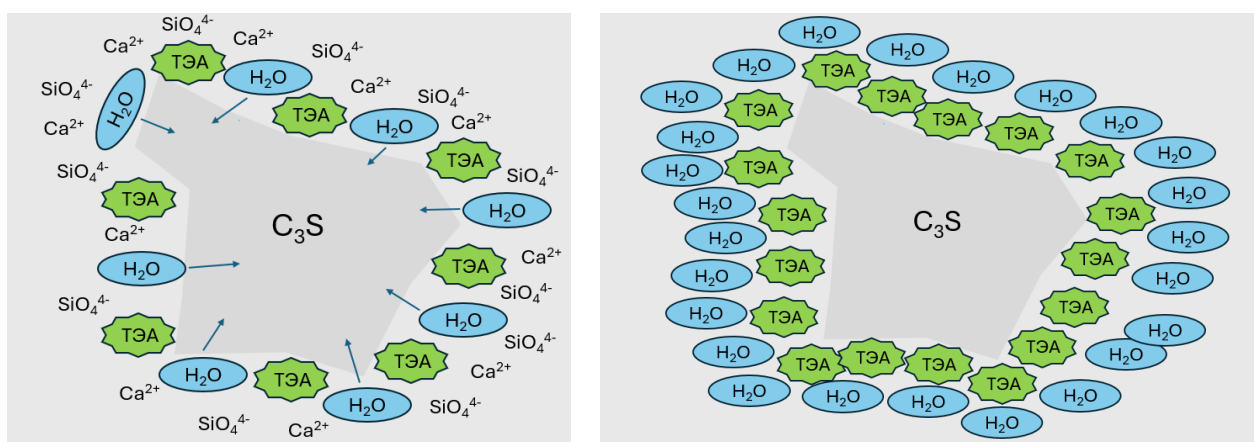


Рисунок 3.14 – Адсорбция молекул ТЭА на поверхности  $C_3S$ :  
а – эффективный диапазон дозировок добавки; б – дозировка добавки,  
при которой образуется мономолекулярный слой на поверхности  $C_3S$

Таким образом, введение в состав цемента триэтаноламина приводит к образованию хелатных комплексов с ионами кальция и алюминия, благодаря чему ускоряется гидратация  $C_3A$  (превращение в этtringит). Помимо этого, при превышении дозировки ТЭА возможен переход этtringита в моносulfат за счет быстрого расходования анионов  $SO_4^{2-}$ , а также замедление твердения цемента за счет адсорбции ТЭА на силикатах кальция и перекрытию активных центров для дальнейшей гидратации.

### 3.3 Изучение влияния диэтанолизопропаноламина на свойства различных цементов

Диэтанолизопропаноламин – представитель третичных аминов, получил не такое широкое применение в цементной и бетонной промышленности, как триэтаноламин. В первую очередь это связано с тем, что данное вещество используется только в химии цемента, в то время как ТЭА является веществом двойного назначения. Молекула ДЭИПА имеет в своей структуре одну изопропиловую группу (рис. 3.1, б), благодаря которой данное вещество способно образовывать хелатные комплексы не

только с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , но и с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  [99]. Можно предположить, что данное явление объясняется различием в строении молекул: наличие в структуре ДЭИПА более крупной и стерически разветвленной изопропиловой группы ( $-\text{CH}_2-\text{CHON}-\text{CH}_3$ ) позволяет ей эффективнее образовывать стабильные комплексы с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  за счет большей селективности [118]. В связи с тем, что ион  $\text{Ca}^{2+}$  обладает большим ионным радиусом  $r_i \sim 0,104$  нм, чем  $\text{Al}^{3+}$  ( $r_i = 0,057$  нм) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r_i = 0,064$  нм), ему сложнее связываться с молекулой ДЭИПА, так как у второго атома углерода, несущего  $\text{OH}^-$  группу, находится объемная метильная группа ( $-\text{CH}_3$ ), которая создает сильное стерическое препятствие вокруг донорных атомов кислорода и азота, мешая им одновременно подойти к иону  $\text{Ca}^{2+}$  на необходимое расстояние. Предполагается, что хелатные комплексы  $[\text{Fe}(\text{ДЭИПА})]^{3+}$  характеризуются высокой устойчивостью, что позволяет им активнее извлекать железо из  $\text{C}_4\text{AF}$ , тем самым ускоряя ее растворение.

Для подтверждения образования хелатных комплексов типа  $[\text{Ca}(\text{ДЭИПА})]^{2+}$  были получены ИК спектры 1М р-ра ДЭИПА, 1М р-ра  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (источник ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ) и образца спектра хелатного комплекса (рис. 3.15).

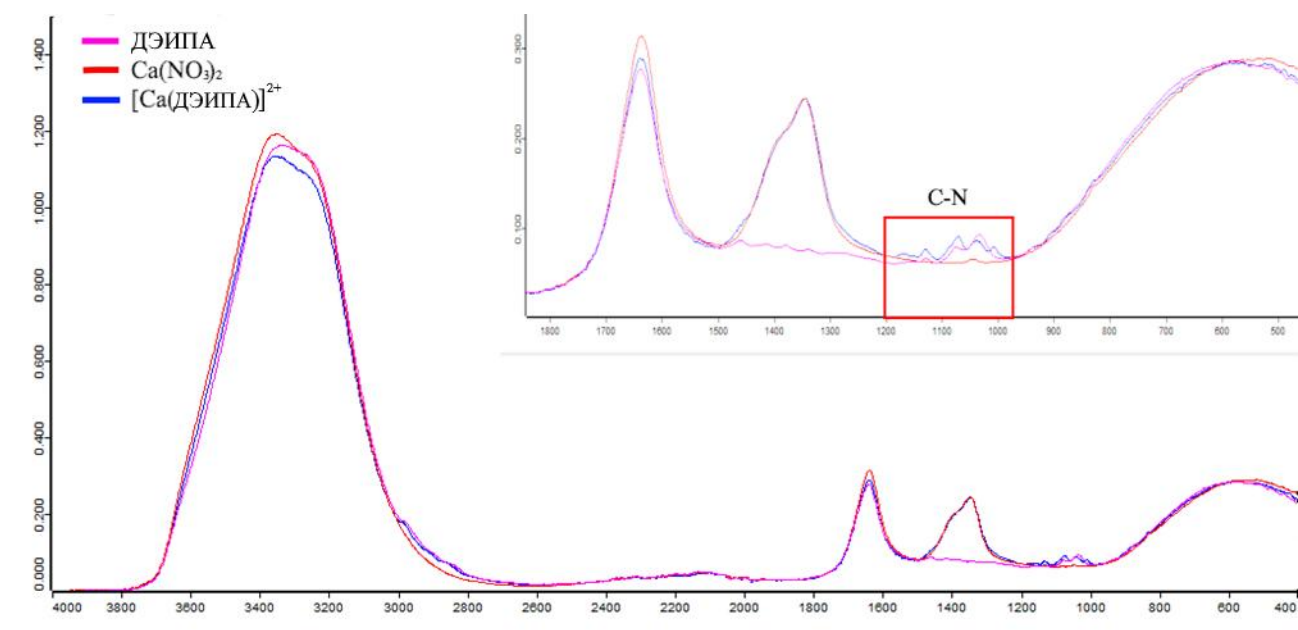


Рисунок 3.15 – ИК спектр 1М р-ров ДЭИПА, нитрата кальция и комплекса  $[\text{Ca}(\text{ДЭИПА})]^{2+}$

Как видно из полученных данных, в основной области  $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , отвечающей за электронную связь  $\text{OH}$ , происходит снижение интенсивности, а также в диапазоне  $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  наблюдали образование дополнительного пика интенсивности, что также подтверждает образование новой связи и смещение электронной плотности в молекуле ДЭИПА.

Образование хелатного комплекса  $[\text{Ca}(\text{ДЭИПА})]^{2+}$  также подтверждается исследованиями по влиянию электропроводности и уровня pH растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в зависимости от мольного отношения ДЭИПА :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 3.16).

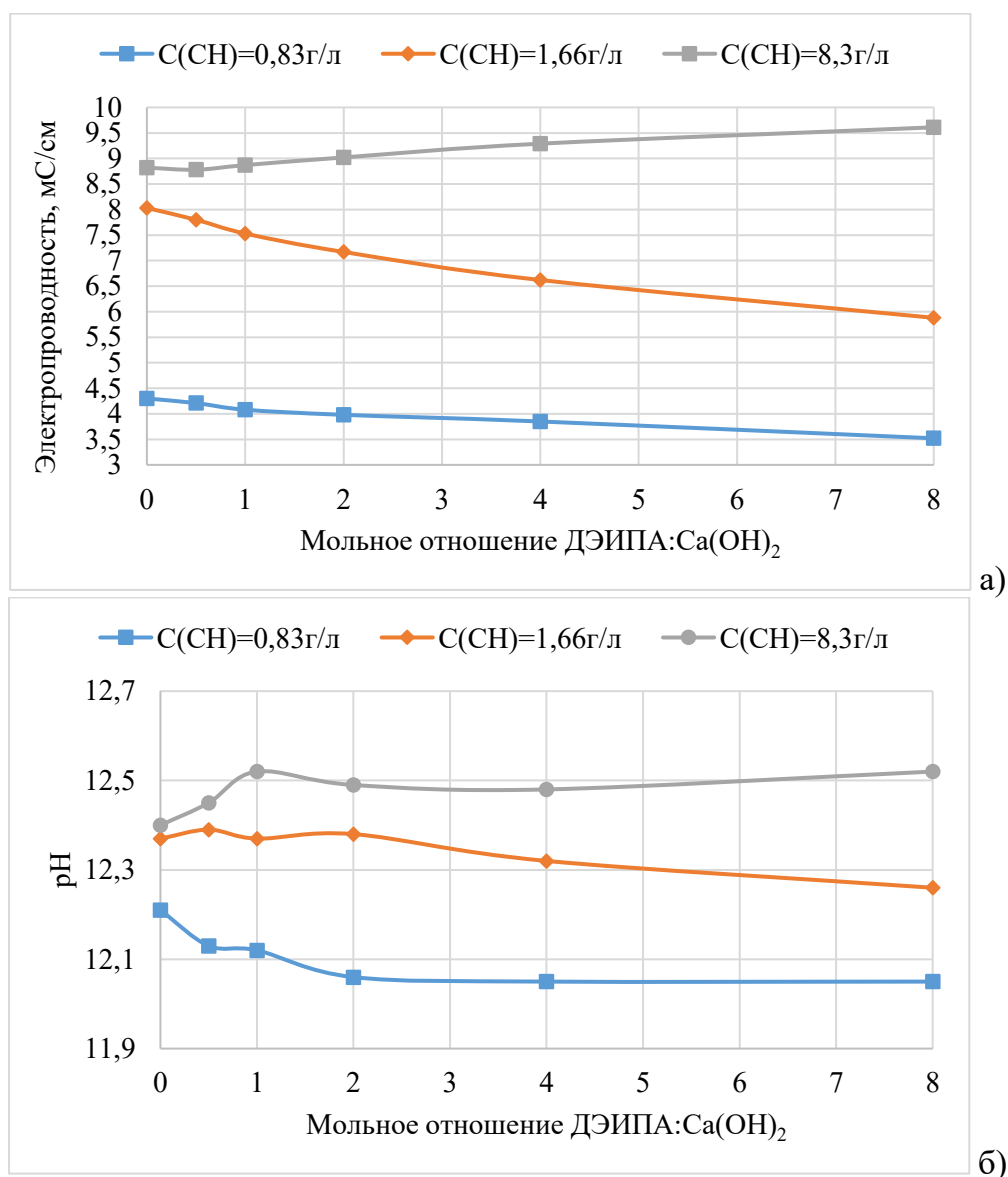


Рисунок 3.16 – Влияние ДЭИПА на электропроводность (а) и уровень pH (б) в зависимости от концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Введение в растворы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (концентрации 0,83 г/л и 1,66 г/л) ДЭИПА приводит к снижению значений электропроводности при увеличении отношения ДЭИПА :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 3.16, а), причем наибольшее снижение наблюдали для насыщенного раствора гидроксида кальция в системе. При этом увеличение содержания ДЭИПА в растворе незначительно снижало показатель pH, что может быть объяснено тем, что при формировании хелатного комплекса  $[\text{Ca}(\text{ДЭИПА})]^{2+}$

образуется еще 3 молекулы воды (рис. 3.17), что приводит к разбавлению системы и снижению уровня pH.

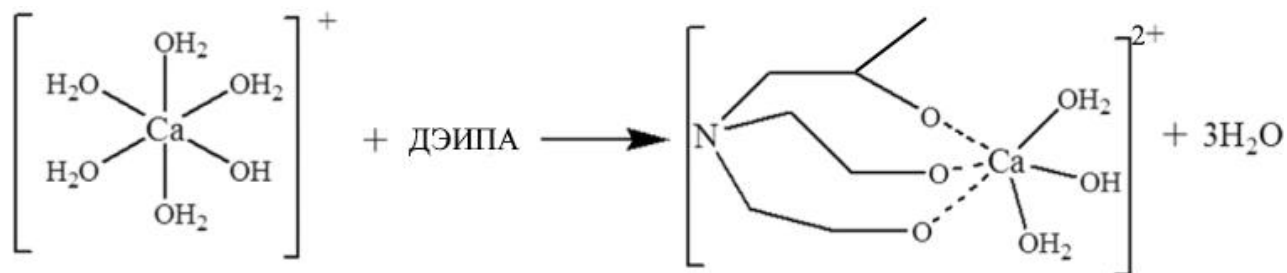


Рисунок 3.17 – Схематическое образование хелатного комплекса  $[\text{Ca}(\text{ДЭИПА})]^{2+}$

При переходе на пересыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  введение ДЭИПА приводит к увеличению значений электропроводности и показателя pH, что также подтверждает факт образования хелатного комплекса между ДЭИПА и ионами  $\text{Ca}^{2+}$ : образование  $[\text{Ca}(\text{ДЭИПА})]^{2+}$  из пересыщенного раствора гидроксида кальция приводит к разбавлению системы по отношению к  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что приводит к увеличению его растворимости и как следствие появлению ионов кальция в растворе, что влияет на показатель электропроводности.

Идентификацию образования хелатных комплексов между ДЭИПА и ионами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  проводили при помощи титрования растворов солей алюминия и железа (как и в случае с ТЭА).

ДЭИПА демонстрирует способность к комплексообразованию с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , которая принципиально отличается от поведения при использовании ТЭА. При добавлении NaOH к 0,01M раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и 0,02M ДЭИПА (мольное отношение ДЭИПА:Me=2:1) в области низких значений pH (2,4-4,2) раствор остается прозрачным, при этом значения pH увеличивается быстрее, чем при титровании нитрата железа гидроксидом натрия (рис. 3,18, а). Это указывает на начальное связывание  $\text{Fe}^{3+}$  лигандом и частичное подавление гидролиза. Увеличение значения pH до 4,2 приводит к формированию коллоидного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , но медленнее, чем при контрольном титровании, что свидетельствует о замедлении осаждения гидроксида железа за счет связывания части ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с помощью ДЭИПА. В области значений pH 6,8÷7,4 наблюдается растворение осадка, что свидетельствует об образовании хелатного комплекса  $[\text{Fe}(\text{ДЭИПА})]^{3+}$ . При дальнейшем повышении значений pH часть комплексов  $[\text{Fe}(\text{ДЭИПА})]^{3+}$  разрушается под действием  $\text{OH}^-$  ионов. Высвободившееся железо снова образует коллоидный  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

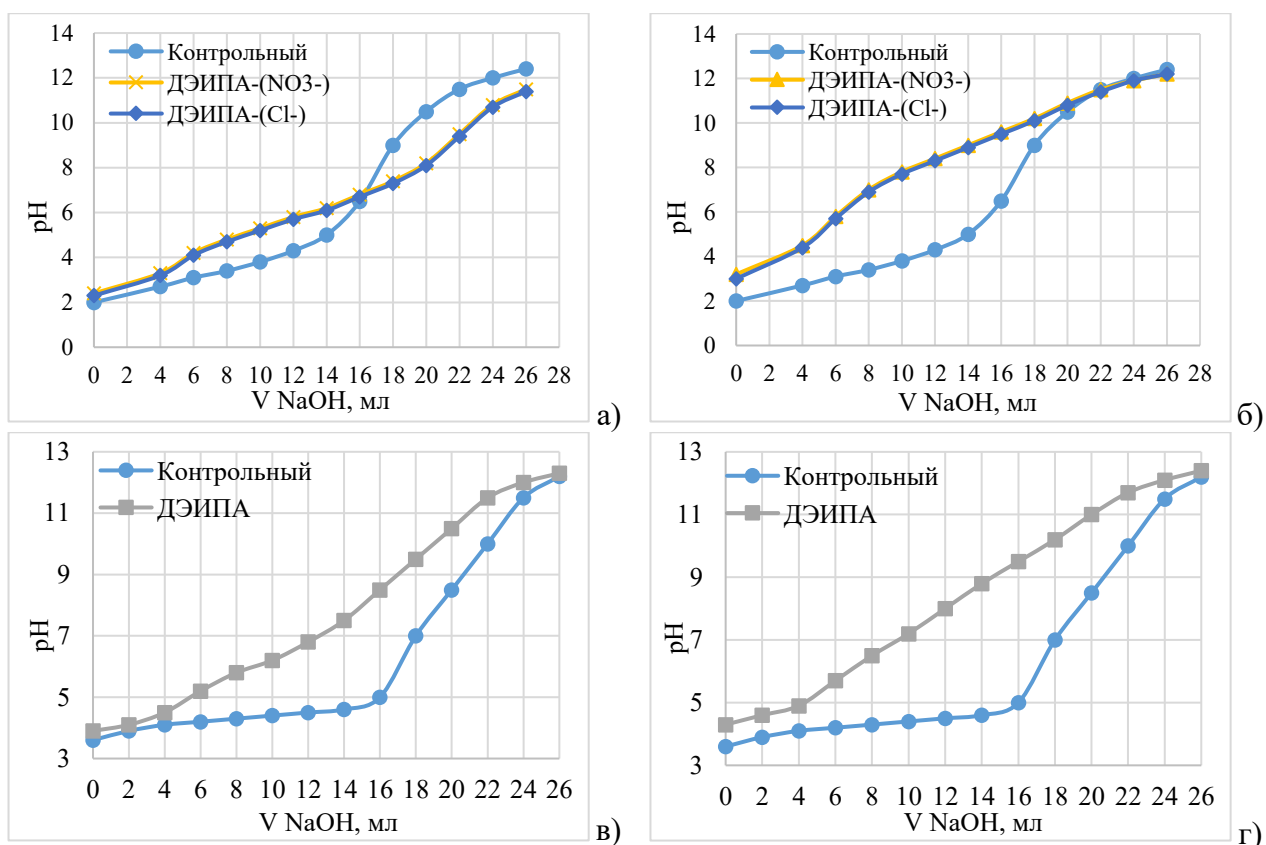


Рисунок 3.18 – Кривые титрования р-ров солей железа (а, б) и алюминия (в, г) в присутствии различного содержания ДЭИПА: а, в – ДЭИПА:Ме=2:1; б, г – ДЭИПА:Ме=5:1

При изменении мольного отношения на 5:1 в диапазоне значений pH 2÷12,5 не наблюдается образование  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , что говорит об формировании более устойчивых хелатных комплексов в щелочной среде (рис. 3.18, б).

Анализ результатов определения образования хелатных комплексов  $[\text{Al}(\text{ДЭИПА})]^{3+}$  показывает, что при концентрации 0,02М ДЭИПА происходит заметное смещение осаждения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в область более высоких значений pH (5,2 вместо 4,1 при контрольном титровании), что свидетельствует о связывании ионов  $\text{Al}^{3+}$  в комплексы, затрудняя его гидролиз (рис. 3.18, в). В диапазоне значений pH 5,2÷8,5 наблюдается видимая помутнение раствора с последующим обесцвечиванием. Ширина зоны опалесценции значительно меньше, чем у ТЭА, что указывает на более прочное связывание ионов  $\text{Al}^{3+}$ . При увеличении мольного отношения ДЭИПА:Ме=5:1 во всем диапазоне pH=3,6÷12,5 при титровании не наблюдается опалесценции раствора, что говорит о полном связывании ионов  $\text{Al}^{3+}$  в хелатные комплексы с ДЭИПА (рис. 3.18, г). В отличие от данных по ТЭА и контрольному титрованию, где наблюдалось осаждение и последующего растворение осадка, в присутствии 0,05М ДЭИПА алюминий входит в состав комплекса, что также подтверждает образование прочного

комплекса.

Моделирование поровой жидкости при титровании 0,05М ДЭИПА с  $\text{pH}=11,5$  0,01м р-ром  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и корректировкой значений  $\text{pH}$  при помощи 0,1М р-ра  $\text{NaOH}$  показывает, что при введении  $\text{Fe}^{3+}$  к щелочному раствору ДЭИПА раствор остаётся прозрачным вплоть до мольного отношения ДЭИПА: $\text{Fe}=4:1$ , что свидетельствует о том, что один моль ДЭИПА способен удержать около 0,25 моль  $\text{Fe}^{3+}$  в растворённом состоянии при данном  $\text{pH}$  (рис. 3.19, а). При увеличении мольного отношения происходит опалесценция раствора, которая быстро переходит в плотный осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Переход происходит в узком диапазоне, что характерно для стехиометрического хелатирующего агента: пока есть свободный лиганд — ионы  $\text{Fe}^{3+}$  связаны; как только лиганд насыщен — избыток ионов  $\text{Fe}^{3+}$  немедленно связывается в нерастворимый гидроксид железа. При этом, в сравнении с ТЭА, ДЭИПА требует заметно меньшее количество  $\text{NaOH}$  для поддержания необходимого значения  $\text{pH}$  при добавлении  $\text{Fe}^{3+}$ , что указывает на то, что большая часть  $\text{Fe}^{3+}$  связывается в комплекс, а не реагирует с  $\text{OH}^-$  с последующим образованием  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

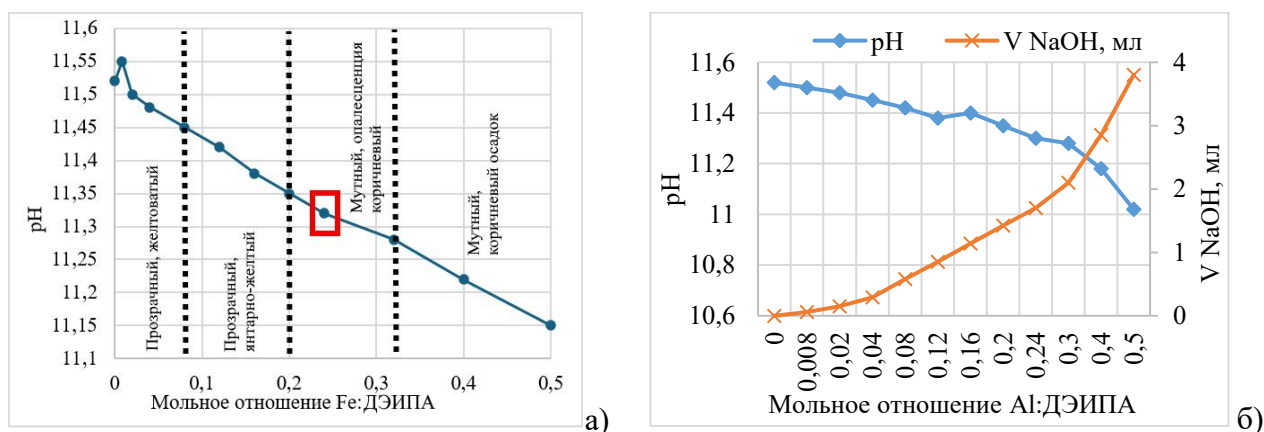


Рисунок 3.19 – Кривые титрования солей железа (а) и алюминия (б) при моделировании цементной системы в присутствии ДЭИПА

Данные, полученные при титровании 0,05М ДЭИПА с  $\text{pH}=11,5$  при помощи 0,01М р-ра  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  показывают, что при мольном отношении ДЭИПА: $\text{Al}=4:1$ , ДЭИПА удерживает ионы алюминия в растворе, что говорит о схожем механизме связывания для обоих трехвалентных металлов (рис. 3.19, б). При превышении данного соотношения в диапазоне 4:1 до 2:1 характеризуется наличием опалесценции в растворе, что указывает на постепенное насыщение лиганда и переход от полного связывания к частичному. Количество  $\text{NaOH}$ , необходимое для корректирования значений  $\text{pH}$  также требуется в меньшем количестве, по сравнению с ТЭА.

Для подтверждения образования комплексов  $[\text{Al}(\text{ДЭИПА})]^{3+}$  и  $[\text{Fe}(\text{ДЭИПА})]^{3+}$  были проведены дополнительные исследования по составу поровой жидкости на предмет наличия ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 3.20).

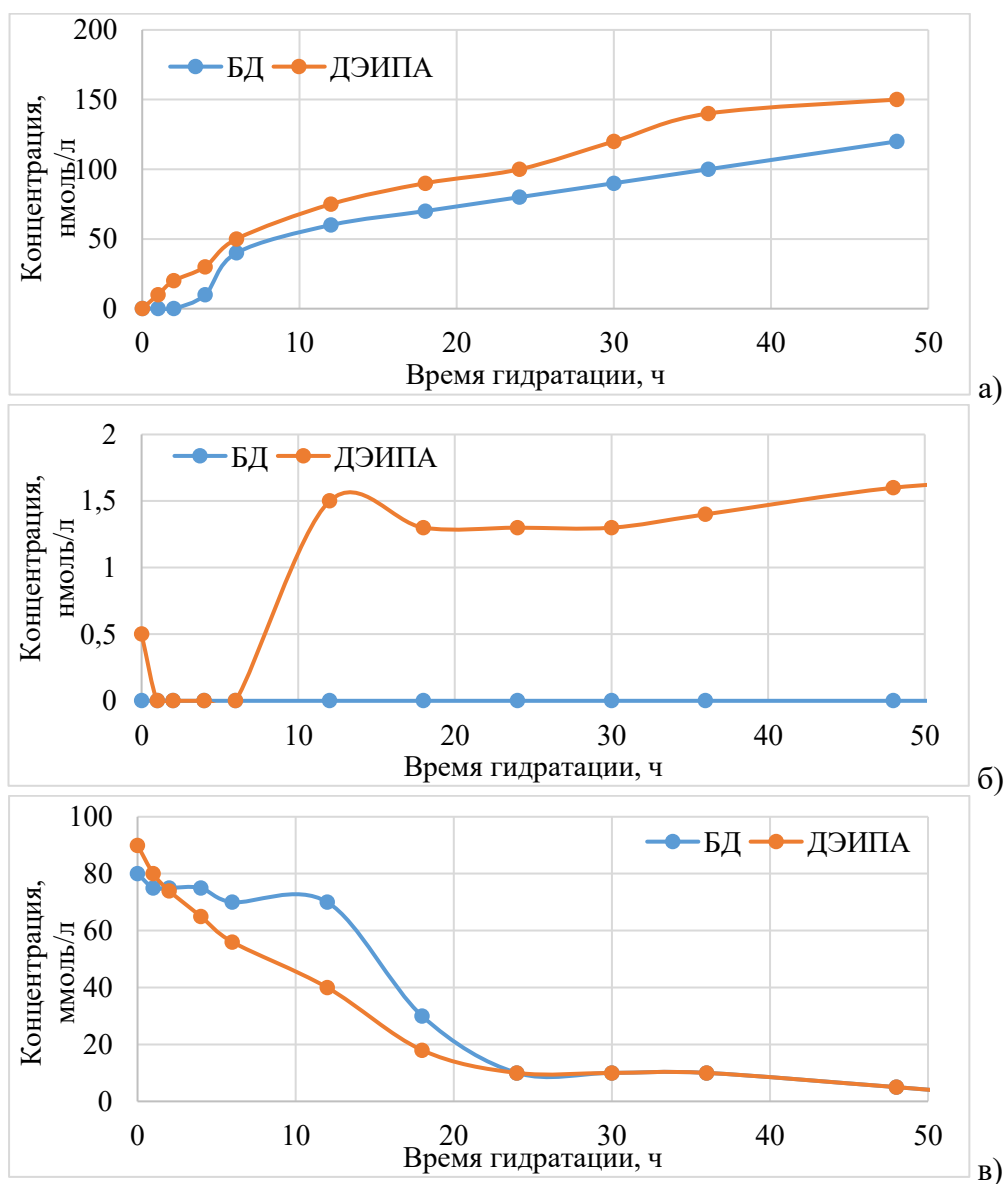


Рисунок 3.20 – Изменение концентрации  $\text{Al}^{3+}$  (а),  $\text{Fe}^{3+}$  (б),  $\text{SO}_4^{2-}$  (в) в поровой жидкости цемента «Пролетарий» в присутствии 0,03 % ДЭИПА

Так, введение в состав Цемента 2 с водой затворения 0,03 % ДЭИПА приводит к увеличению количества ионов  $\text{Al}^{3+}$  относительно контрольного состава (рис. 3.20, а). Однако, количество ионов алюминия в поровом растворе меньше, чем при использовании ТЭА (рис. 3.6, а), что свидетельствует о том, что ДЭИПА образует менее устойчивые комплексы  $[\text{Al}(\text{ДЭИПА})]^{3+}$ , чем триэтаноламин ( $[\text{Al}(\text{ТЭА})]^{3+}$ ). В отличие от ТЭА, где концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  резко снижалась за 2 ч, введение ДЭИПА увеличивает количество ионов в поровом растворе, что также свидетельствует о

протекании реакции между диэтанализопропаноламином и  $C_4AF$ . Также наблюдали снижение концентрации сульфат ионов  $SO_4^{2-}$  в системе, но в меньшей степени, чем при применении ТЭА. Следовательно, при применении ДЭИПА наблюдалась меньшая скорость снижения концентрации гипса в системе, что предотвращает быстрый переход  $Af_t$  в  $Af_m$ .

Для определения влияния ДЭИПА на свойства цементов были заформованы образцы с различным содержанием добавки, диапазон концентраций был выбран аналогичным, как и с ТЭА (0,02–0,2 % от массы вяжущего), а также на основании литературных данных [101, 102, 104].

Анализируя полученные данные по прочностным характеристикам, отмечали «подобие» работы добавки в ранние сроки твердения (рис. 3.21): вне зависимости от применяемой системы вяжущих наблюдали увеличение ранней прочности. Для составов на основе Цемента 1 максимальной прочностью на сжатие  $R_{сж1}=23,0$  МПа характеризуется образец, содержащий 0,05 % ДЭИПА (рис. 3.21, а). Введение 0,05 % ДЭИПА к Цементу 2 приводит к росту прочности до  $R_{сж1}=17,6$  МПа (рис. 3.21, б), а для образцов на основе Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» введение лишь 0,02 % добавки позволяет незначительно увеличить прочность относительно контрольного состава (рис. 3.21, в).

Увеличение ранней прочности можно объяснить ускорением взаимодействия  $C_3A$  в цементе с водой за счет образования хелатных комплексов  $[Ca(ДЭИПА)]^{2+}$  и  $[Al(ДЭИПА)]^{3+}$ , которые способствуют растворению продуктов реакции и высвобождением свободной поверхности частиц цемента для дальнейшей гидратации. Однако снижение прочности при дальнейшем увеличении дозировки добавки в различных системах вяжущего может быть объяснено замедлением гидратации за счет адсорбции молекул ДЭИПА на поверхности  $C_3S$  [119].

В возрасте 7 сут твердения происходит более интенсивный набор прочности относительно контрольных составов. Так, для образцов на основе Цемента 1 при дозировке 0,2 % добавки наблюдали рост прочности до  $R_{сж7}=51,2$  МПа (рис. 3.21, а). При смене Цемента 1 на Цемент 2 прирост прочности до  $R_{сж7}=49,7$  МПа достигается введением в состав 0,02 % добавки (рис. 3.21, б).

Дальнейшее увеличение дозировки свыше 0,05 % добавки приводит к резкому снижению прочностных характеристик. Замещение части Цемента 2 на ТМШ «НЛМК»

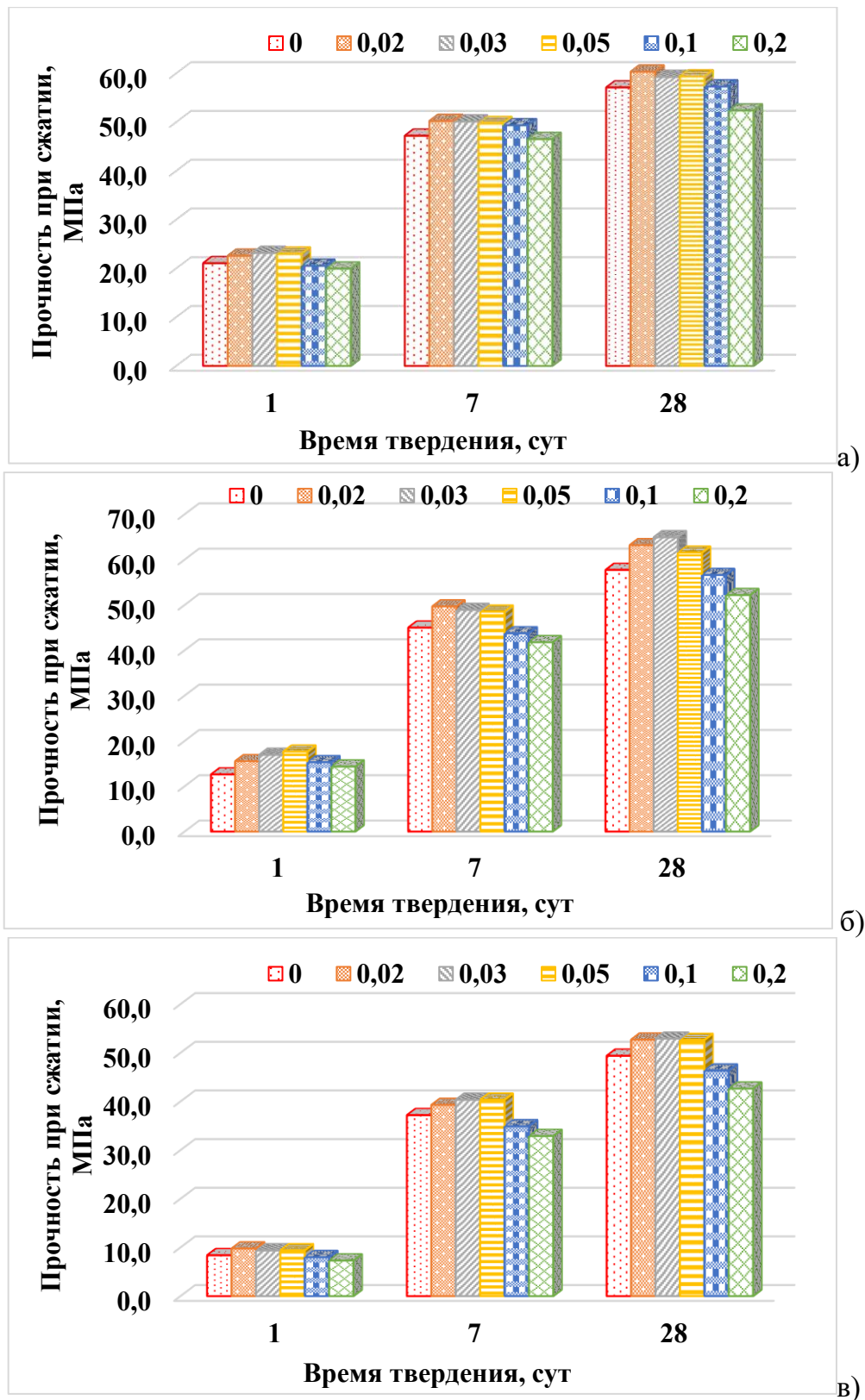


Рисунок 3.21 – Влияние ДЭИПА на прочность при сжатии цементов с различным содержанием добавки: а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

приводит к схожей тенденции изменения прочностных характеристик, за исключением того, что наибольшей прочностью на сжатие характеризуется состав, содержащий 0,05 % ДЭИПА (рис. 3.21, в).

При рассмотрении прочности на сжатие в возрасте 28 сут для образцов на основе Цемента 1 наблюдали увеличение прочностных характеристик до  $R_{сж28}=61,4$  МПа (рис. 3.21, а). Дальнейшее увеличение дозировки ДЭИПА приводит к снижению значений по прочности. Образцы на основе Цемента 2 имеют схожую тенденцию к изменению прочности при введении различного содержания ДЭИПА за исключением того, что при содержании 0,2 % добавки наблюдали снижение показателей относительно бездобавочного состава (рис. 3.21, б). Введение 0,02–0,05 % ДЭИПА к системе вяжущих Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» приводило к увеличению  $R_{сж28}$  до значений 52,9 МПа, однако, дальнейшее повышение дозировки добавки снижало прочность относительно контрольного состава (рис. 3.21, в).

Можно предположить, что, как и в случае с применением ТЭА, введение в состав цемента ДЭИПА в высоких дозировках приводит к его адсорбции на силикатах кальция, что приводит к замедлению процессов гидратации и твердения и к снижению прочности в поздние сроки твердения.

Были построены зависимости показателя относительной прочности (по сравнению с контрольными составами) в зависимости от времени твердения (рис. 3.22). По полученным данным видно, что характер изменения прочности схож с действием ТЭА с той лишь разницей, что в возрасте 28 сут наблюдается прирост прочности.

Были получены данные по плотности образцов в возрасте 28 сут твердения в зависимости от системы вяжущих и содержания ДЭИПА (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Плотность образцов различных цементов в возрасте 28 сут в зависимости от содержания диэтанализопропаноламина

| Состав                | Плотность образцов, кг/м <sup>3</sup> , при содержании ДЭИПА, % |      |      |      |      |      |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                       | 0                                                               | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
| Цемент 1              | 2280                                                            | 2285 | 2290 | 2285 | 2260 | 2250 |
| Цемент 2              | 2275                                                            | 2275 | 2275 | 2270 | 2265 | 2255 |
| Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» | 2260                                                            | 2280 | 2275 | 2260 | 2255 | 2250 |

Из полученных данных видно, что с введением в состав до 0,03 % ДЭИПА наблюдается незначительное увеличение плотности образцов. Однако, при дальнейшем повышении дозировки прочность снижается. Как и в случае применения ТЭА это связано с увеличением общей пористости цементного камня за счет воздухововлекающего эффекта добавки.

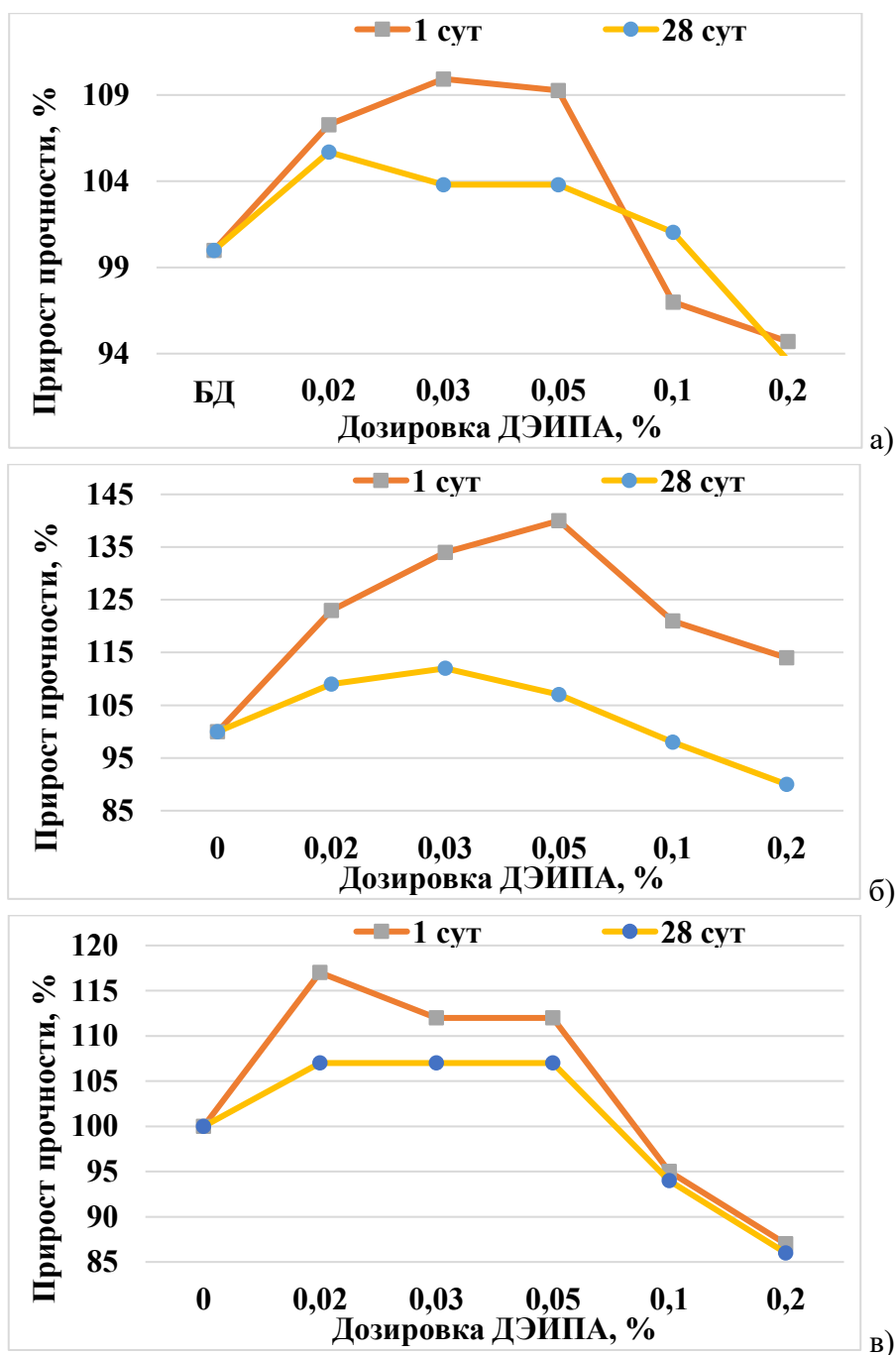


Рисунок 3.22 – Изменение прочности образцов цементов в зависимости от дозировки ДЭИПА: а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

Для определения влияния ДЭИПА на процессы, происходящие в ранний период гидратации, были получены термограммы образцов цемента твердевшего при введении в состав различного содержания добавки (рис. 3.23). Как видно из полученных данных, введение до 0,05 % добавки не влияет на сроки схватывания цемента, но увеличивает температуру гидратации: так, при введении 0,02 % ДЭИПА  $T_{\max}=62$  °С (у контрольного образца  $T_{\max}=55$  °С), дальнейшее повышение дозировки приводит к росту температуры до  $T_{\max}=68$  °С.

Увеличение температуры гидратации является следствием ускорения процессов, происходящих при взаимодействии клинкерных минералов с водой в присутствии добавки. При дозировках свыше 0,1 % происходит смещение пика гидратации вправо, что, как и в случае с ТЭА является процессом адсорбции молекул ДЭИПА на силикатных минералах и как следствие – замедление процессов гидратации. Введение 0,2 % ДЭИПА в ранние сроки твердения (10 мин) незначительно увеличивает температуру, что также свидетельствует об ускорении гидратации  $C_3A$  в присутствии ДЭИПА (но в гораздо меньшей степени, чем при применении ТЭА).

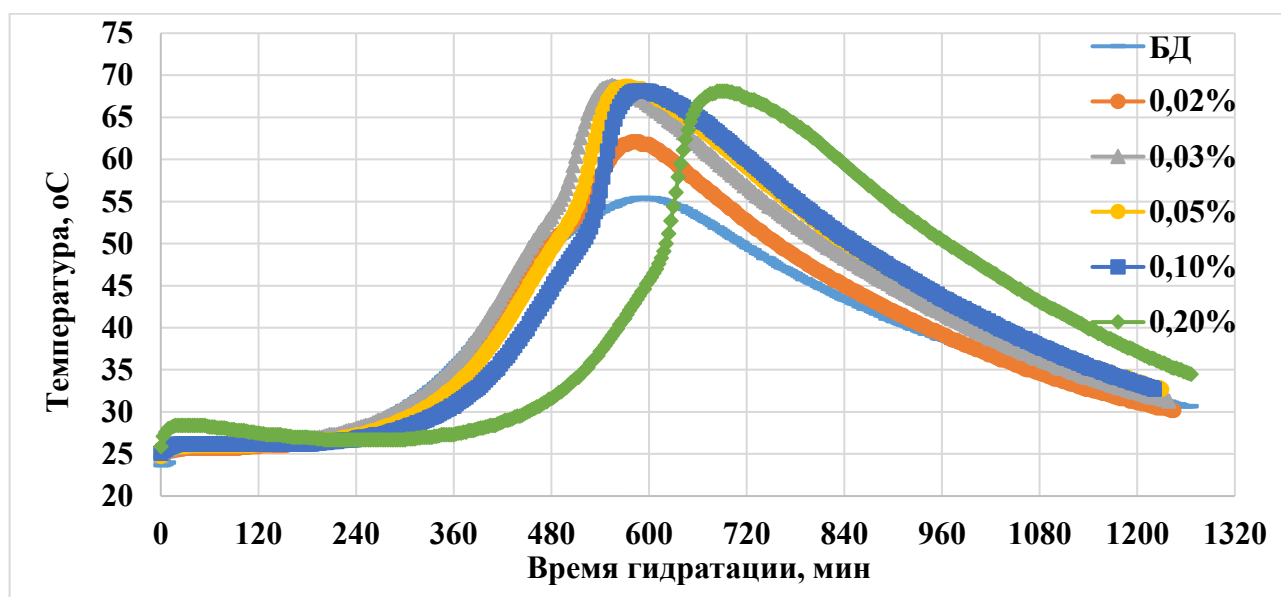


Рисунок 3.23 – Термограммы твердения Цемента 2 при введении в состав ДЭИПА

Для объяснения процессов, приводящих к увеличению прочности цементного камня, изучено влияние ДЭИПА на процессы гидратации клинкерных минералов с помощью метода РФА (рис. 3.24–3.25).

Установлено, что применение диэтанализопропаноламина сказывается на гидратации основных клинкерных минералов. При добавлении 0,03 % ДЭИПА происходит увеличение содержания портландита в составе (рис. 3.24, а), что подтверждает процесс ускорения химических реакций внутри системы, а также происходит снижение количества  $C_3S$ , что также свидетельствует об интенсификации процессов (степень гидратации  $\alpha_{1\text{сут}}=31\%$ ).

Однако, снижение прочности при введении 0,2 % ДЭИПА (рис. 3.24, б) может быть объяснено уменьшением степени гидратации цементного камня из-за перекрытия активных центров, вызванных адсорбцией молекул добавки на поверхности силикатов кальция ( $\alpha_{1\text{сут}}=27\%$ ).

При рассмотрении влияния ДЭИПА на процессы гидратации в возрасте 28 сут установлено, что введение 0,03 % добавки также увеличивает количество портландита в составе и снижает количество силикатов кальция (рис. 3.25, а). Данный процесс свидетельствует об увеличении степени гидратации цемента ( $\alpha_{28\text{сут}}=84\%$ ), что подтверждается полученными значениями по прочности. При содержании добавки 0,2 % степень гидратации составляет  $\alpha_{28\text{сут}}=71\%$ , что также коррелирует с предыдущими предположениями (рис. 3.25, б).

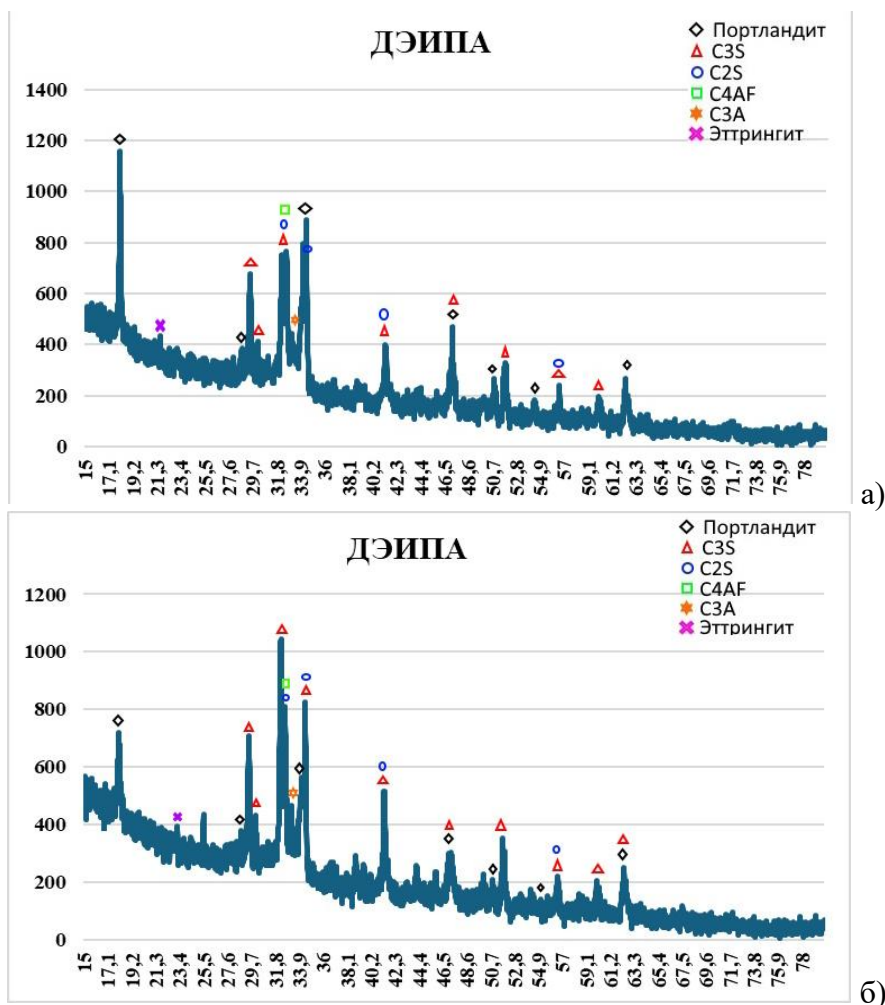


Рисунок 3.24 - Рентгенограммы цементных образцов Цемента 2 твердевших 1 сут:  
а – цемент с 0,03 % ДЭИПА; б – цемент с 0,2 % ДЭИПА

Основной вклад в формирование прочности цемента в поздние сроки твердения в присутствии ДЭИПА вносится благодаря нескольким одновременно происходящим процессам. Как было сказано ранее, применение добавки приводит к ускорению процессов гидратации  $C_3A$  и  $C_4AF$ .

В первом случае, за счет образования хелатных комплексов  $[Ca(ДЭИПА)]^{2+}$  и  $[Al(ДЭИПА)]^{3+}$  увеличивается растворимость продуктов гидратации, что высвобождает поверхность для дальнейшей реакции с водой. Предполагается, что

полученные комплексы, в основном с ионами кальция, могут быть зародышеобразователями, которые приводят к образованию дополнительных центров кристаллизации и, как следствие, к увеличению количества продуктов реакции.

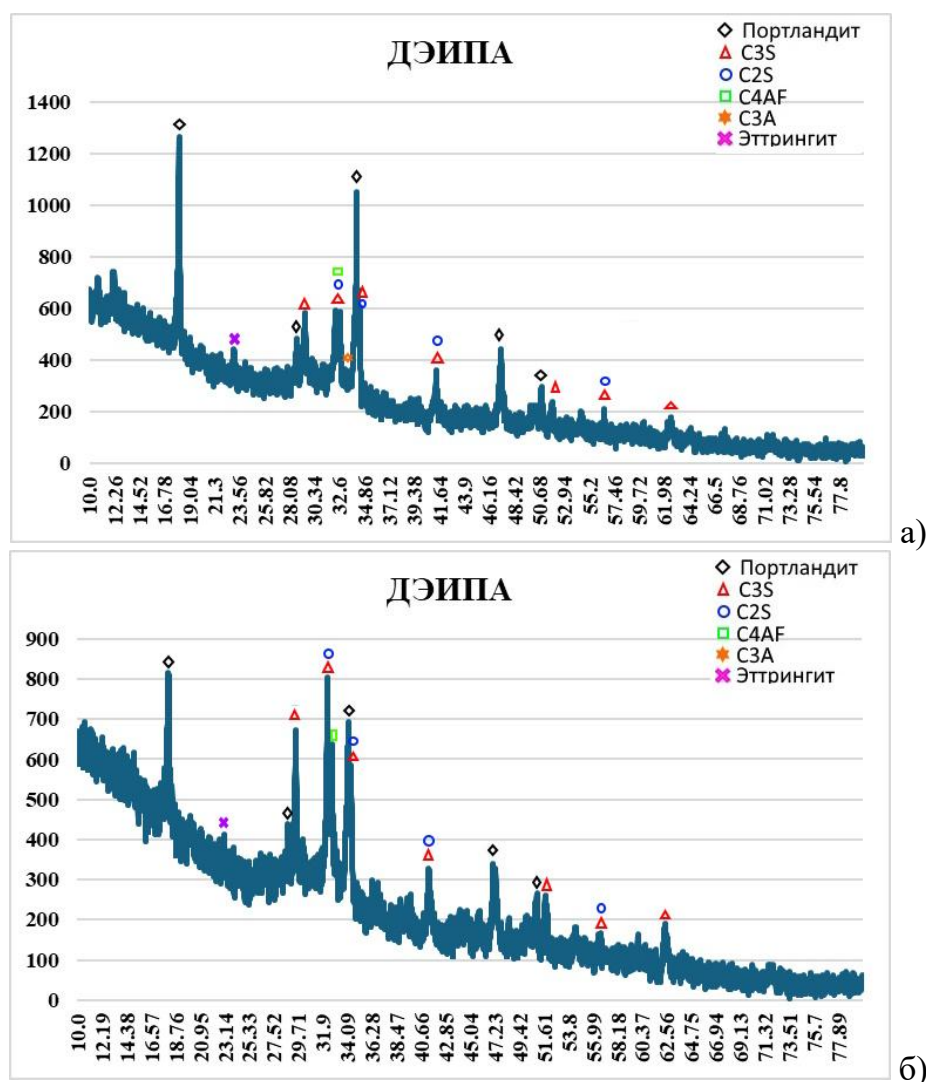
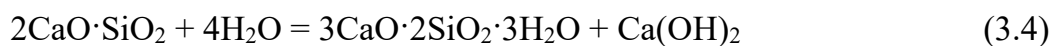


Рисунок 3.25 - Рентгенограммы цементных образцов Цемент 2, твердевших 28 сут:  
а – цемент с 0,03 % ДЭИПА; б – цемент с 0,2 % ДЭИПА

Известно, что за счет своей низкой активности, фаза  $C_2S$  способна покрываться продуктами гидратации, в том числе различными сульфоалюмоферритами кальция [120, 121], что значительно снижает площадь свободной поверхности для дальнейшего твердения.

Механизм гидратации  $C_2S$  – это гетерогенный химический процесс, происходящий на поверхности его зерен. Упрощенное уравнение реакции можно представить в следующем виде (3.4):



Основная проблема заключается в том, что образующийся слой продуктов гидратации плотно обволакивает частицы  $C_2S$ , создавая диффузионный барьер. Ионы  $Ca^{2+}$  и  $SiO_4^{2-}$  с трудом проходят через этот слой, чтобы вступить в реакцию с водой, что и объясняет крайне низкую скорость гидратации  $C_2S$  на ранних этапах.

Предполагается, что образование хелатных комплексов  $[Fe(ДЭИПА)]^{3+}$ , не только увеличивает растворимость  $C_4AF$ , но и позволяет разрушать диффузионный барьер за счет процесса переноса ионов металлов в поровое пространство, что способствует увеличению степени гидратации клинкерных минералов и цемента в целом (рис. 3.26).

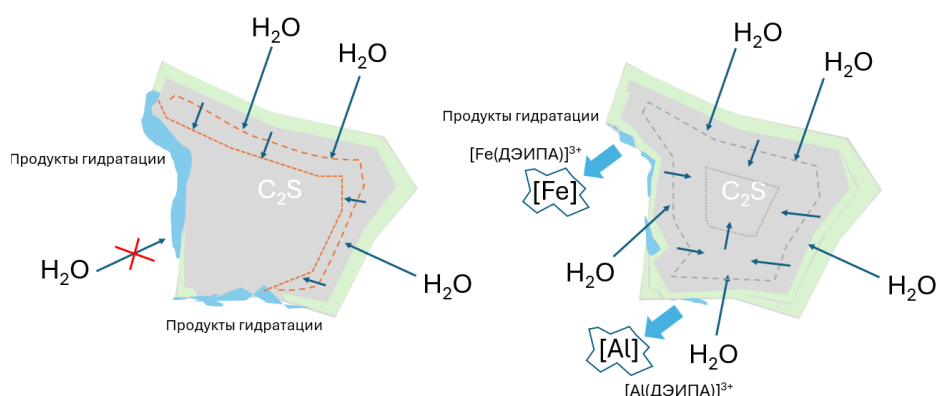


Рисунок 3.26 – Влияние ДЭИПА на увеличение степени гидратации  $C_2S$

Полученные результаты подтверждаются данными электронно-микроскопического анализа. В 1 сут твердения образец, содержащий 0,03 % ДЭИПА (рис. 3.27, а), характеризуется схожей с бездобавочным составом микроструктурой (рис. 3.12, а; 3.12, б). При увеличении дозировки добавки до 0,2 % наблюдали увеличение доли пластинчатых кристаллов, похожих на портландит (рис. 3.27, в). При этом доля гидросиликатов кальция уменьшается. В возрасте 28 сут твердения образцы цементного камня в присутствии 0,03 % ДЭИПА характеризуются хорошо закристаллизованной микроструктурой с большим содержанием С-С-Н геля (рис. 3.27, б). Для составов с максимально изученным количеством ДЭИПА структура цементного камня характеризуется высокой пористостью. Морфология цементного камня представлена, как и С-С-Н гелем, так пластинчатыми кристаллами портландита. Помимо этого, в цементном камне были обнаружены непрореагировавшие зерна цемента (что подтверждает факт замедления гидратации силикатов кальция при высокой дозировке ДЭИПА), а также кристаллы моносulfоалюмината кальция.

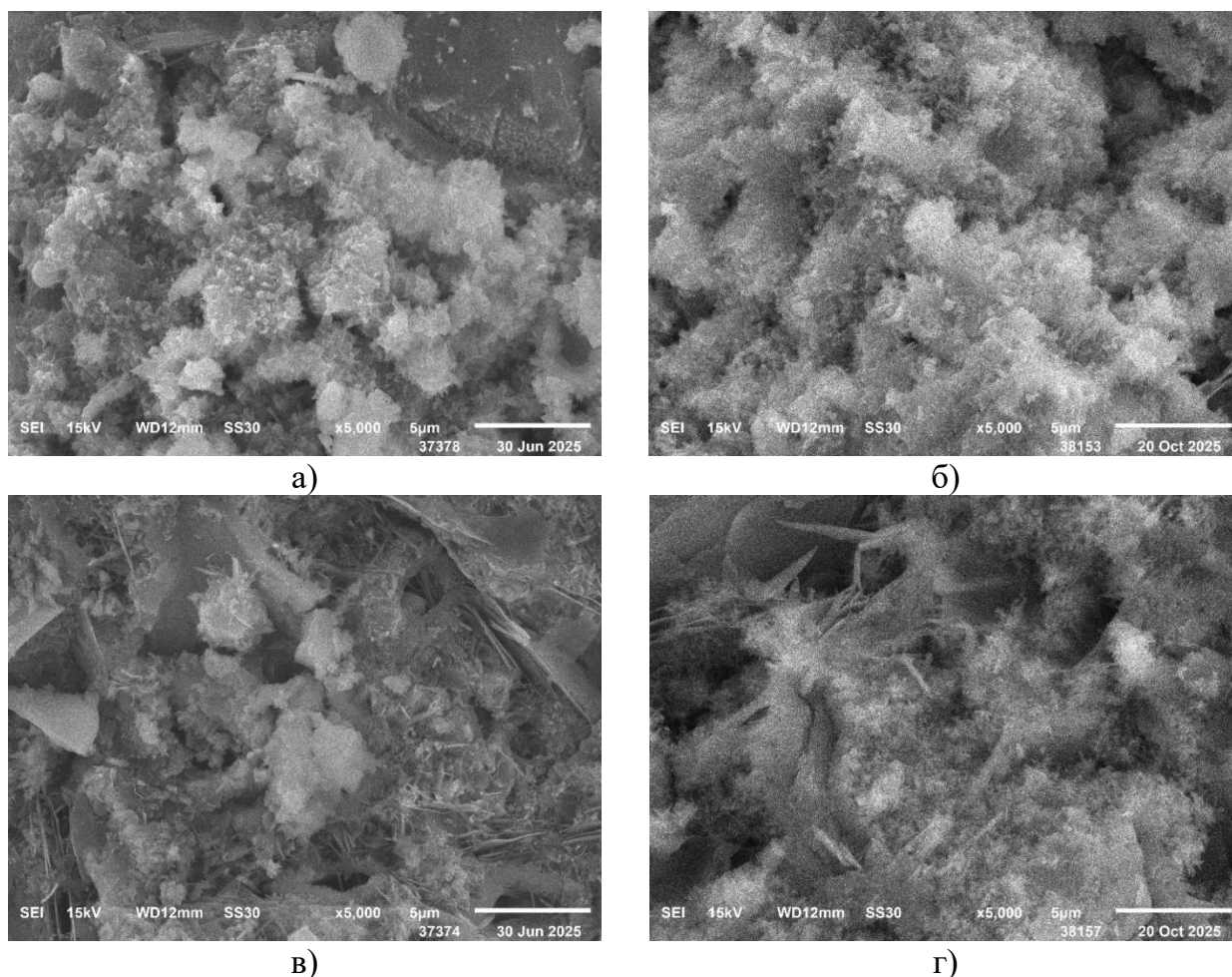


Рисунок 3.27 – Структура цементного камня в присутствии 0,03 % ДЭИПА (а, б) и цемента с 0,2 % ДЭИПА (в, г) в возрасте 1 (а, в) и 28 (б, г) сут.

Таким образом, введение в состав цемента диэтанализопропаноламина приводит к образованию хелатных комплексов не только с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , но и с  $\text{Fe}^{3+}$  благодаря чему ускоряется гидратация  $\text{C}_4\text{AF}$ . Помимо этого, в поздние сроки твердения за счет растворения продуктов гидратации вокруг  $\text{C}_2\text{S}$  происходит увеличение общей степени гидратации цемента, что напрямую приводит к росту прочности. Введение 0,02–0,05 % ДЭИПА от массы вяжущих позволяет увеличивать раннюю прочность на 35 %, а конечную на 12 %, что делает эту добавку крайне перспективной для применения в цементной и бетонной промышленности.

### 3.4 Изучение влияния триизопропаноламина на свойства различных цемента

Третьим изученным в работе алканоломином из группы изопропаноламинов являлся триизопропаноламин. Как и в случае использования ДЭИПА применение ТИПА носит ограниченный характер – используется только в цементной

промышленности в качестве высокоэффективного интенсификатора помола. Его отличительной особенностью является наличие трех стерически разветвленных изопропиловых групп ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ ), благодаря которым молекулы ТИПА способны образовывать хелатные комплексы с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и что особенно важно с  $\text{Fe}^{3+}$  [88, 93]. Предполагается, что такое строение молекулы приводит к образованию крайне стабильных комплексов  $[\text{Fe}(\text{ТИПА})]^{3+}$ , которые катализируют процесс гидратации  $\text{C}_4\text{AF}$ , а также способны изменять состав продуктов реакции клинкерных минералов с водой, что позволяет увеличить общую степень гидратации цемента.

Образование хелатных комплексов типа  $[\text{Ca}(\text{ТИПА})]^{2+}$  подтверждается с помощью метода ИК-спектроскопии (рис. 3.28).

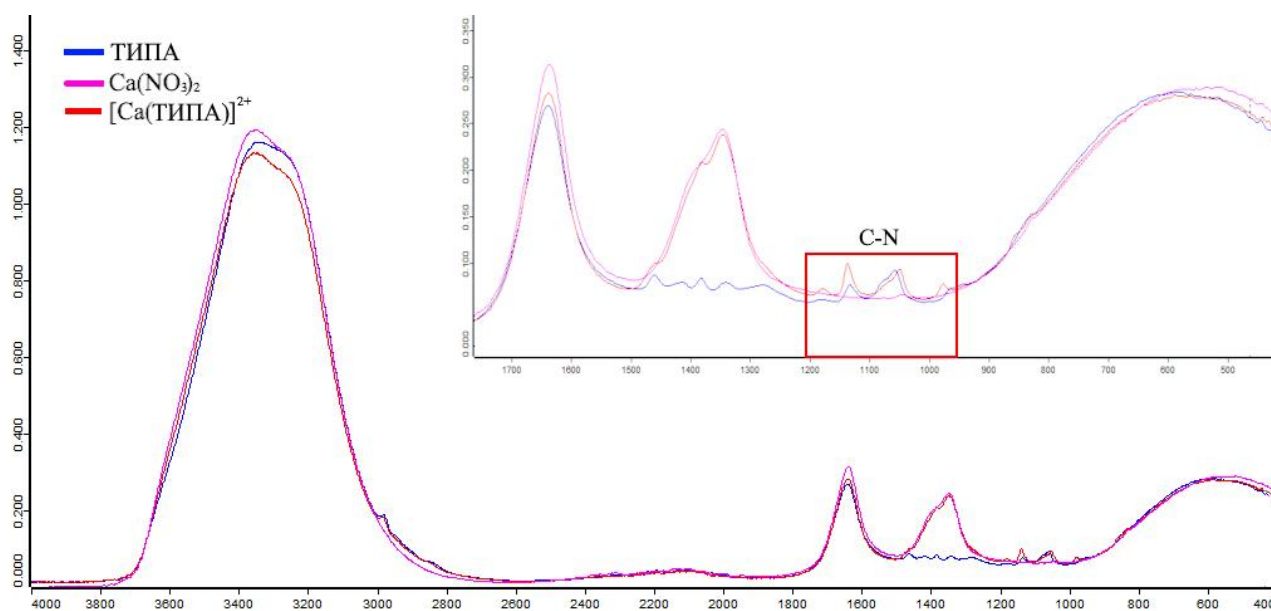


Рисунок 3.28 – ИК спектр 1М р-ров ТИПА, нитрата кальция и комплекса  $[\text{Ca}(\text{ТИПА})]^{2+}$

Действительно, полученные данные подтверждают образование комплексного соединения: в области длинны волн  $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  наблюдали снижение интенсивности пиков по сравнению с 1М р-ром ТИПА, помимо этого происходит появление более интенсивного пика ( $\nu=1140\text{ см}^{-1}$ ) в области  $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , что также свидетельствует об образовании новой электронной связи, однако ее интенсивность ниже, чем при образовании комплекса  $[\text{Ca}(\text{ТЭА})]^{2+}$  (рис. 3.2).

Были проведены дополнительные исследования по определению влияния различного содержания ТИПА на электропроводность растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 3.29). Образование хелатных комплексов должно приводить к снижению

электропроводности за счет снижения количества ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе, что подтверждается полученными данными. Действительно, для растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с концентрациями 0,83 г/л и 1,66 г/л введение ТИПА в различном мольном соотношении приводит к снижению уровня электропроводности (рис. 3.29, а) и уровня pH (рис. 3.29, б).

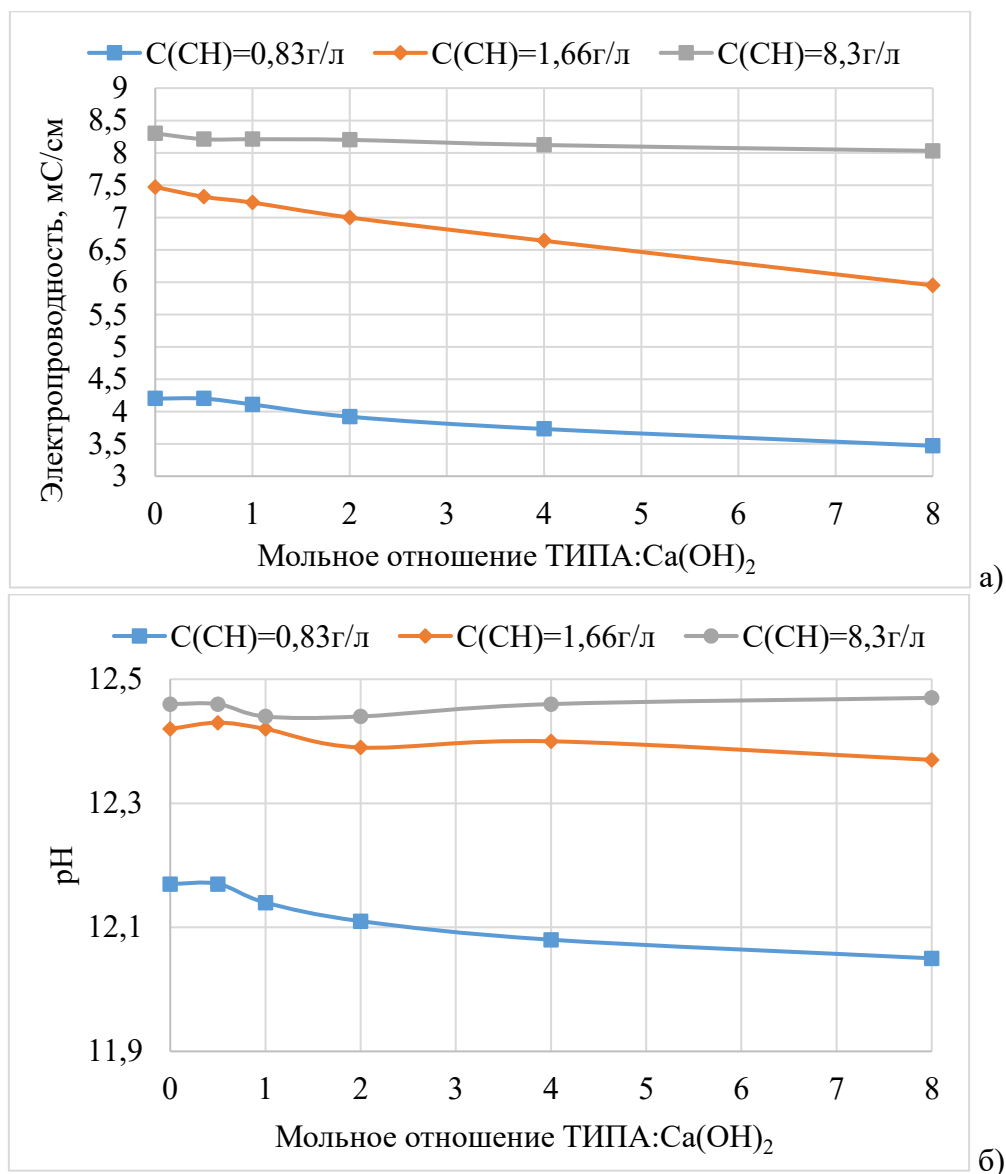


Рисунок 3.29 – Влияние ТИПА на электропроводность (а) и уровень pH (б) в зависимости от концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Однако, при переходе в более концентрированную систему (пересыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в присутствии нерастворенных частиц гидроксида кальция) введение ТИПА практически не изменяет электропроводность раствора и уровень pH системы. Можно предположить, что в пересыщенной системе добавке не хватает силы разорвать связи в частицах  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Это может быть объяснено тем, что в молекуле ТИПА

каждый второй атом углерода, несущий  $\text{OH}^-$  группу, которая вступает в образование хелатной связи, обладает пространственными метильными радикалами, которые затрудняют доступ донорных атомов кислорода и азота к иону кальция. Для того, чтобы образовать хелатную связь с ионом  $\text{Ca}^{2+}$  лиганду необходимо принять энергетически невыгодную, напряженную конфигурацию, что напрямую влияет на стабильность комплекса  $[\text{Ca}(\text{ТИПА})]^{2+}$  [122].

Анализ полученных данных при титровании р-ров металлов в присутствии ТИПА показывает, что триизопропаноламин характеризуется наибольшей хелатирующей способностью по сравнению с ТЭА и ДЭИПА. Так, при проведении прямого титрования для идентификации образования комплексов с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  при мольном отношении  $\text{ТИПА}:\text{Fe}=2:1$  начало опалесценции происходит при  $\text{pH}=4,5$ . Помутнение раствора начинает происходить позже относительно применения ТЭА и ДЭИПА ( $\text{pH}=4,0$  и  $4,2$  соответственно), что указывает на более сильное удержание ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в хелатном комплексе (рис. 3.30, а).

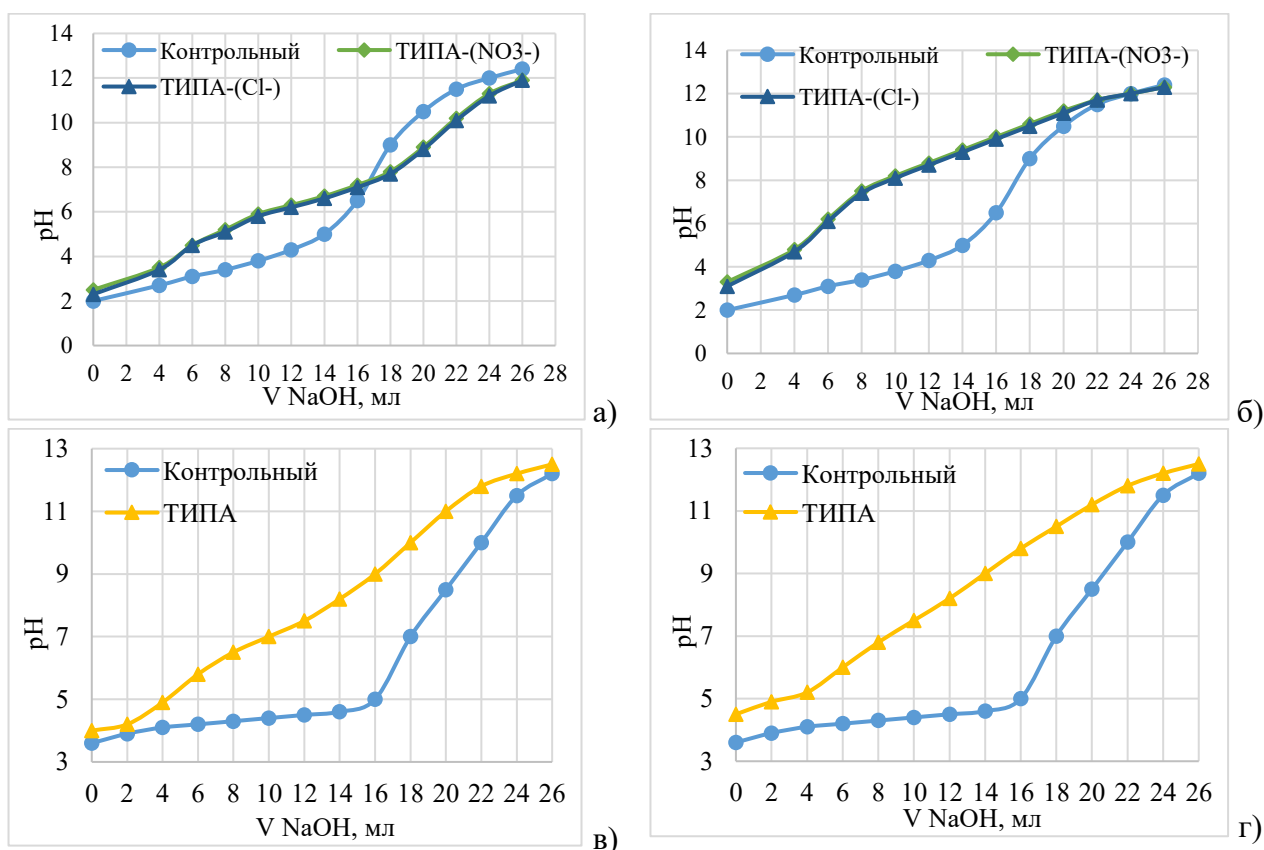


Рисунок 3.30 – Кривые титрования р-ров солей железа (а, б) и алюминия (в, г) в присутствии различного содержания ТИПА: а, в –  $\text{ТИПА}:\text{Me}=2:1$ ; б, г –  $\text{ТИПА}:\text{Me}=5:1$

В области значений  $\text{pH}=6,3\div 7,2$  наблюдается растворение временного осадка и формирование стабильного хелатного комплекса  $[\text{Fe}(\text{ТИПА})]^{3+}$ . Довольно широкий

интервал значений pH может свидетельствовать о значительном количестве образовавшегося хелатного комплекса и высокой степени депротонирования OH<sup>-</sup> групп, координированных железом. В области высоких значений pH=7,2÷12,5 раствор остается прозрачным, что говорит о ключевом отличии ТИПА от других алканоламинов: комплекс [Fe(ТИПА)]<sup>3+</sup> крайне устойчив к воздействию OH<sup>-</sup> групп при их высокой концентрации (высокая щелочность системы). Три изопропильные группы могут эффективно экранировать координационную сферу, предотвращая разрушение хелатного комплекса. При значениях pH>12,5 раствор также остается прозрачным, что еще раз подтверждает высокую устойчивость образовавшегося комплекса.

При увеличении мольного отношения ТИПА:Fe до 5:1 не наблюдается появление опалесценции (образование Fe(OH)<sub>3</sub>) в области значений pH=2÷12,5 (рис. 3.30, б).

Увеличение диапазона буферного плато в области pH=7,5÷9,4 и его смещению в более щелочную область указывает на более высокую стабильность хелатного комплекса (необходимо большее количество OH<sup>-</sup> ионов для депротонирования молекулы ТИПА).

При титровании 0,01М р-ра нитрата алюминия в присутствии 0,02М ТИПА при помощи 0,1М NaOH (рис. 3.30, в) область осаждения Al(OH)<sub>3</sub> в диапазоне pH=4,1÷4,6 (для контрольного титрования) практически исчезает: ТИПА связывает ионы Al<sup>3+</sup>, что лишь малое количество ионов подвергается гидролизу.

Увеличение мольного отношения до 5:1 подтверждает данные, полученные при титровании в соотношении ТИПА:Al=2:1: во всем изучаемом диапазоне pH раствор остается прозрачным (рис. 3.30, г). В отличие от контрольного титрования в присутствии ТИПА ионы алюминия не реагируют на изменение показаний pH, что также подтверждает образование прочного комплекса.

Моделирования поровой жидкости цемента при его гидратации подтверждает вышеизложенные предположения (рис. 3.31). Так, при добавлении ионов Fe<sup>3+</sup> к щелочному раствору ТИПА цвет раствора остаётся прозрачным вплоть до мольного отношения Fe:ТИПА=0,33 (рис. 3.31, а). Это означает, что один моль ТИПА способен удержать около 0,33 моль Fe<sup>3+</sup> в растворённом состоянии при pH 11,5, что выше, чем у ДЭИПА. При превышении соотношения 0,33 появляется лёгкая опалесценция (Fe:ТИПА=0,4), которая затем переходит в плотный осадок Fe(OH)<sub>3</sub> (Fe:ТИПА=0,5).

Переход происходит в узком диапазоне, что характерно для стехиометрического хелатирующего агента с высокой степенью связывания. Кроме того, относительно ТЭА и ДЭИПА, ТИПА требует наименьшего количества NaOH для компенсации значений pH, что указывает на то, что подавляющее большинство ионов  $\text{Fe}^{3+}$  связываются с ТИПА, а не реагирует с гидроксил ионами. По мере увеличения концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе наблюдается изменение окраски от оранжевой до рубиновой. Это указывает на образование хромофорного хелатного комплекса  $[\text{Fe}(\text{ТИПА})]^{3+}$ .

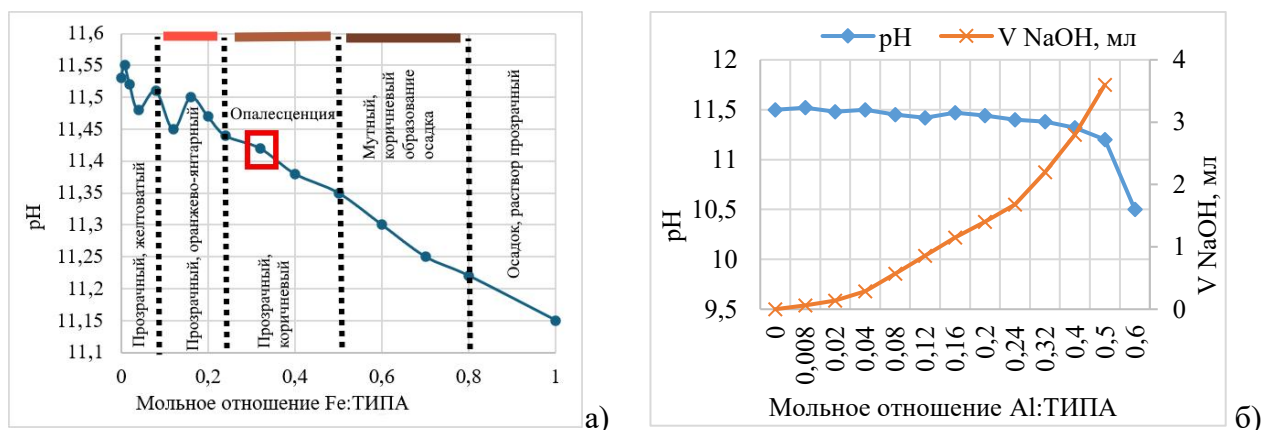


Рисунок 3.31 – Кривые титрования солей железа (а) и алюминия (б) при моделировании цементной системы в присутствии ТИПА

Анализ кривых титрования нитрата алюминия при моделировании цементной системы в присутствии ТИПА показывает схожие закономерности, что и при идентификации комплексов между триизопропаноламином и ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , что еще раз подтверждает устойчивость его комплексов в щелочной среде (рис. 3.31, б).

Исходя из вышеизложенных предположений, совместное введение ТИПА с водой в цемент в первую очередь должно влиять на гидратацию минералов, в состав которых входят Al и Fe (фаза  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ ), что подтверждается результатами анализа поровой жидкости (рис. 3.32). Концентрация ионов  $\text{Al}^{3+}$  существенно увеличивается при гидратации цемента в присутствии добавки относительно контрольного состава (рис. 3.32, а). При этом наблюдали большее количество ионов алюминия при сравнении с результатами действия ДЭИПА (рис. 3.20). Гораздо большее влияние относительно ранее изученных добавок применение ТИПА оказывает на изменение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в ходе гидратации цемента (рис. 3.32, б). На протяжении всего периода исследования наблюдали увеличение концентрации ионов, что напрямую свидетельствует о реакции взаимодействия между молекулами ТИПА с фазой  $\text{C}_4\text{AF}$  путем образования хелатного комплекса  $[\text{Fe}(\text{ТИПА})]^{3+}$ . Изучение влияния добавки на

сульфатный баланс системы показало, что содержание сульфат ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  снижается практически сопоставимо с контрольным образцом (рис. 3.32, в).

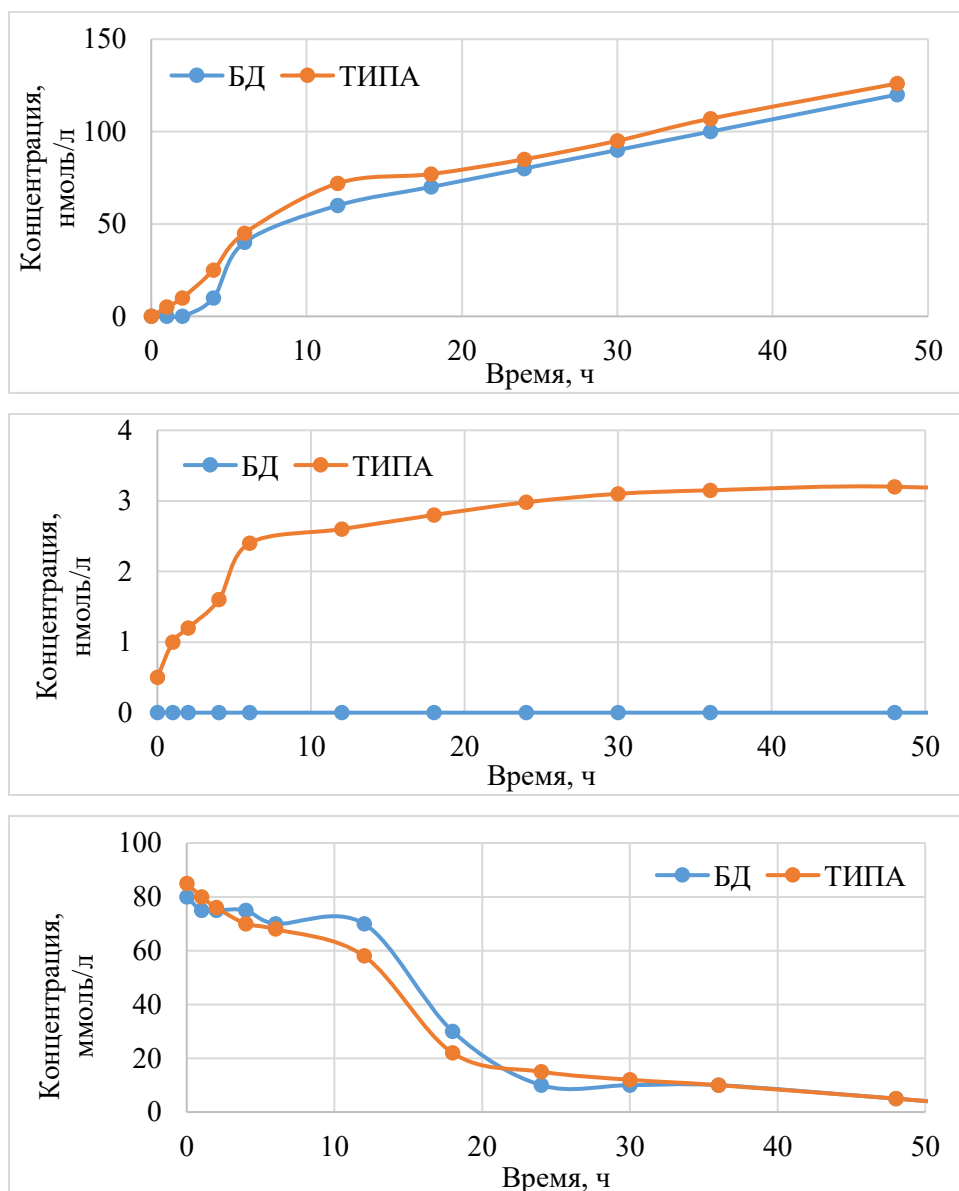


Рисунок 3.32 – Изменение концентрации  $\text{Al}^{3+}$  (а),  $\text{Fe}^{3+}$  (б),  $\text{SO}_4^{2-}$  (в) в поровой жидкости цемента «Пролетарий» в присутствии 0,03 % ТИПА

Как и в предыдущих исследованиях, для определения влияния ТИПА на свойства цементов были заформованы образцы-балочки с различным содержанием добавки. Диапазон концентраций составил от 0,02–0,2 % от массы вяжущих материалов. На основании анализа строения молекулы ТИПА и принципа образования хелатных комплексов с ионами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  можно предположить, что основное действие должно быть направлено на увеличение показателей прочности в средние (7 сут) и поздние (28 сут) сроки твердения.

Введение с водой затворения ТИПА в Цемент 1 приводит к плавному росту прочности на сжатие с увеличением содержания добавки. Наибольшей прочностью  $R_{сж1}=22,8$  МПа характеризуется образец, содержащий 0,2 % ТИПА в составе (рис. 3.33, а).

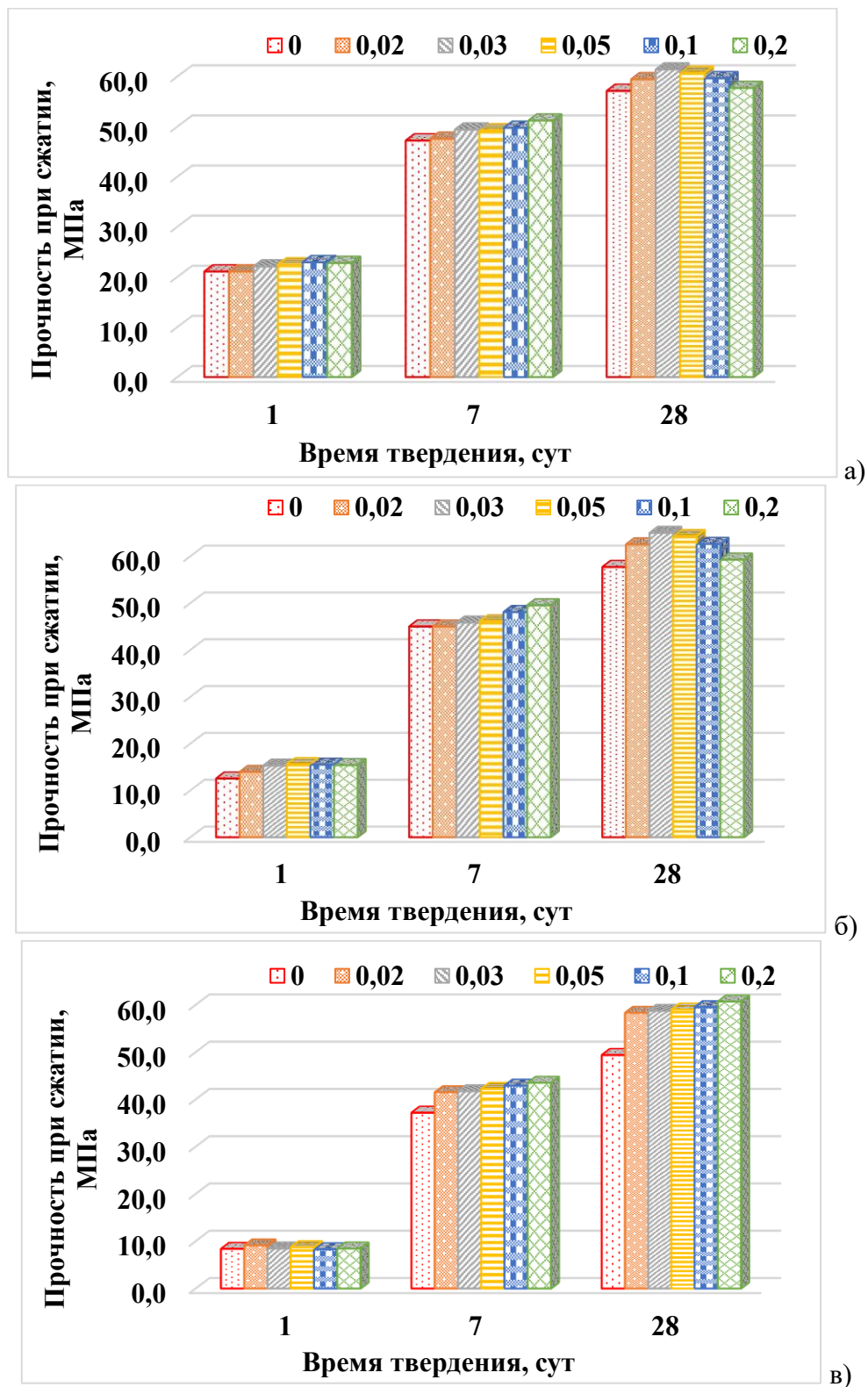


Рисунок 3.33 – Влияние ТИПА на прочность при сжатии цементов с различным содержанием добавки: а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

При смене вяжущего на Цемент 2 и введении в состав 0,05 % ТИПА позволяет увеличить прочность относительно контрольного состава на 3,1 МПа ( $R_{сж1}=15,6$  МПа). Дальнейшее повышение содержания добавки не приводит к изменению прочностных характеристик (рис. 3.33, б). При замене части Цемента 2 на ТМШ «НЛМК» введение ТИПА не влияет на показатели прочности: вне зависимости от дозировки добавки прочность при сжатии остается на уровне с контрольным образцом (рис. 3.33, в).

Полученные результаты показывают, что увеличение прочности на образцах Цемент 1 и Цемент 2 наблюдалось с повышением дозировки добавки. Предполагается, что, во-первых, за счет ускоренного растворения  $C_4AF$  путем образования прочных водорастворимых хелатных комплексов  $[Fe(ТИПА)]^{3+}$  и  $[Al(ТИПА)]^{3+}$  и переноса ионов  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в жидкую фазу раствора предотвращается образование плотного, малопроницаемого слоя продуктов гидратации на зернах цемента, которые в обычных условиях замедляют диффузию воды и ионов, что также было отмечено в исследовании Garci Juenger M. и др. [123].

Во-вторых, в связи с тем, что образование хелатных комплексов способствует постоянному освобождению поверхности частиц цемента от продуктов гидратации, растворение клинкерных минералов происходит непрерывно и с большей скоростью. В раствор поступает больше силикатных и алюминатных ионов, которые формируют основные фазы в цементном камне, отвечающие за прочность: гидросиликаты кальция (C-S-H), а также  $AF_t$  и  $AF_m$  [124, 125].

В возрасте 7 сут твердения для всех составов вне зависимости от применяемой системы вяжущих наблюдается общая тенденция: с увеличением содержания ТИПА в составах наблюдали увеличение прочности при сжатии. Так, для образцов на основе Цемента 1 наибольшей прочностью  $R_{сж7}=51,2$  МПа характеризовался образец, содержащий 0,2 % ТИПА, для Цемента 2 введение 0,2 % добавки увеличивало прочность относительно контрольного состава на 4,5 МПа до  $R_{сж7}=49,5$  МПа. При замещении части Цемента 2 на ТМШ «НЛМК» также с увеличением дозировки ТИПА происходит увеличение прочности (рис. 3.33, в).

При изучении влияния добавки на прочность в возрасте 28 сут было установлено, что для цементов «Новогуровский» и «Пролетарий» наибольший прирост прочности относительно контрольных составов достигается при введении 0,03 % ТИПА (рис. 3.33, а и рис. 3.33, б). Определено, что для системы вяжущих Цемент 2 +

ТМШ «НЛМК» введение 0,2 % позволяет получить наибольшую прочность  $R_{сж28}=60,7$  МПа (рис. 3.33, в).

В качестве наглядной интерпретации полученных результатов были построены зависимости процентного прироста прочности на сжатие в зависимости от используемой дозировки ТИПА (рис. 3.34).

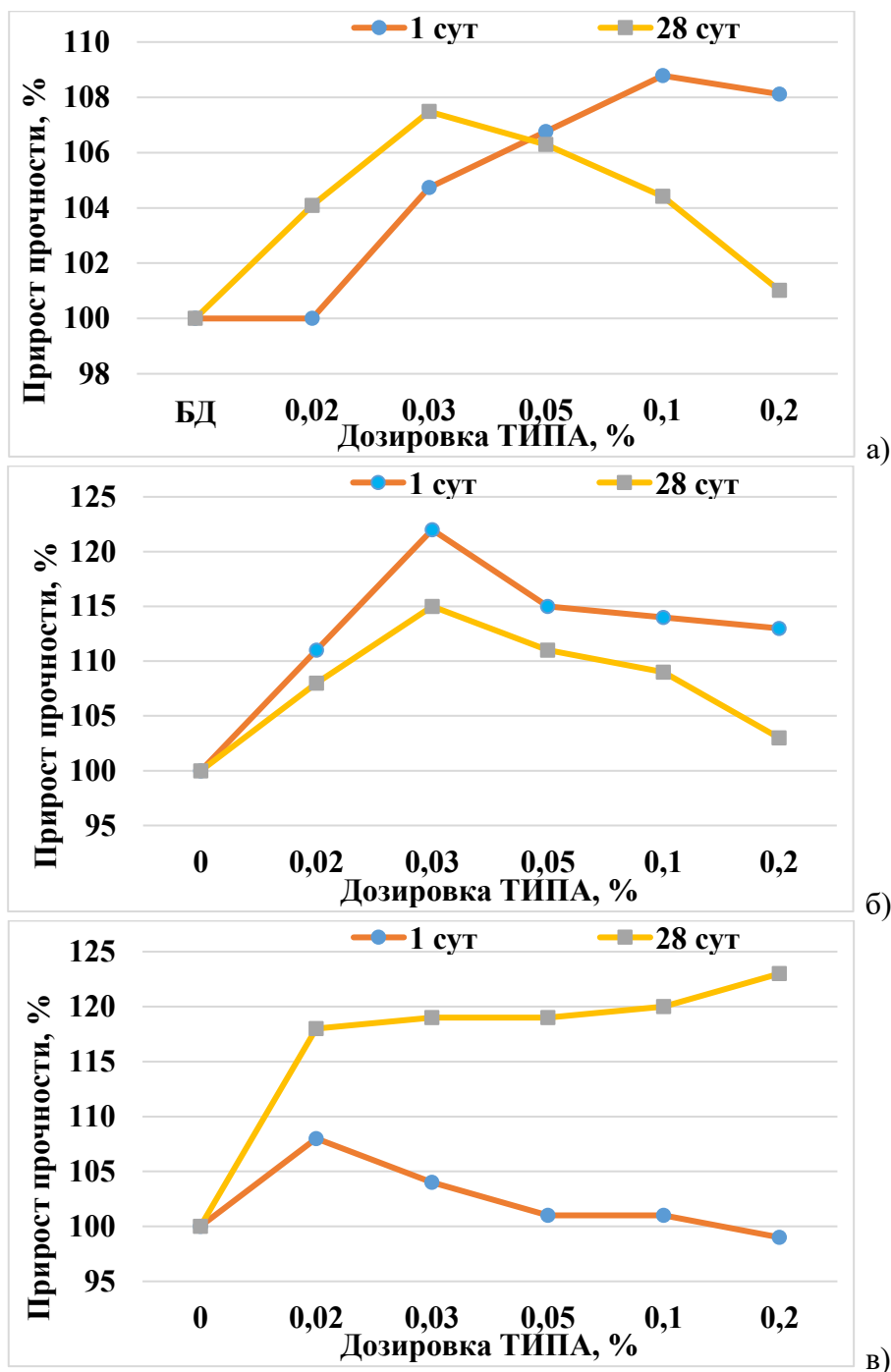


Рисунок 3.34 – Изменение прочности образцов цемента в зависимости от дозировки ТИПА: а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

Полученные данные показывают, что наибольшая прочность для системы на основе Цемента 1 в возрасте 1 сут твердения достигается при введении 0,1 % ТИПА (+ 9 % от контрольного образца), в возрасте 28 сут при введении 0,03 % добавки (+ 8 % от контрольного образца).

Для системы на основе Цемента 2: введение 0,03 % позволяет увеличить прочность на 1 сут твердения на 23 %, в возрасте 28 сут на 15 % относительно контрольного состава.

Введение ТИПА к системе вяжущих Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» в дозировке 0,02 % позволяет незначительно (+5 %) увеличить прочность в 1 сут твердения. Наибольшим приростом прочности (+23 %) характеризуется состав, содержащий 0,2 % добавки.

По полученным данным можно сделать предположение о том, что использование ТИПА в вяжущих, где присутствует минеральная добавка в виде тонкомолотого металлургического шлака, способствует его активации, и это приводит к значительному увеличению прочностных характеристик в возрасте 28 сут (для ранее изученных алканоламинов не было выявлено значительного изменения прочности при введении добавки).

Обоснованием вышеизложенного явления может выступать предположение о том, что частицы шлака покрыты инертным силикатным и алюмосиликатным слоем. Помимо того, что молекула ТИПА является органической щелочью (ускорение пуццолановой реакции может произойти за счет дополнительного поступления ОН-групп, необходимых для реакции), она выступает в роли хелатирующего агента: происходит комплексообразование между молекулами добавки и ионами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , по некоторым данным с  $\text{Si}^{4+}$  [126]. Образование устойчивых хелатных комплексов приводит к разрушению пассивирующего слоя, тем самым освобождается свободная поверхность для последующей гидратации. Предполагается, что комплексы ТИПА с различными катионами могут служить дополнительными центрами нуклеации для гидратных фаз, в первую очередь для С-S-H. Образование растворимых комплексов увеличивает концентрацию ионов в растворе, создавая пересыщение относительно С-S-H и других гидратов, что способствует их быстрому осаждению.

Полученные данные по плотности (табл. 3.3) полностью коррелируют с результатами прочности. Так, для составов на основе Цемента 1 и Цемента 2

наибольшая плотность 2290 и 2315 кг/м<sup>3</sup> характерна для образцов, содержащих 0,03 % ТИПА. Для образцов на основе Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» плотность возрастает с увеличением введения в состав добавки, что коррелирует с исследованиями Liang, Shuo и др. [127].

Таблица 3.3 – Плотность образцов различных цементов в возрасте 28 сут в зависимости от дозировки триизопропаноламина

| Состав                | Плотность образцов, кг/м <sup>3</sup> , при содержании ТИПА, % |      |      |      |      |      |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                       | 0                                                              | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
| Цемент 1              | 2280                                                           | 2280 | 2290 | 2285 | 2290 | 2265 |
| Цемент 2              | 2275                                                           | 2375 | 2315 | 2300 | 2375 | 2270 |
| Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» | 2260                                                           | 2350 | 2260 | 2260 | 2270 | 2270 |

С введением добавки происходит рост температуры гидратации, что свидетельствует об ускорении процессов, происходящих при затворении цемента (рис. 3.35). Было отмечено, что с увеличением дозировки ТИПА происходит смещение начала подъема температуры влево, что может говорить об ускоренной гидратации цемента в ранние сроки. Следовательно, можно предположить, что за счет своего разветвленного строения не происходит перекрытия центров гидратации за счет адсорбции молекул ТИПА на поверхности силикатов кальция [128]<sup>3</sup>.

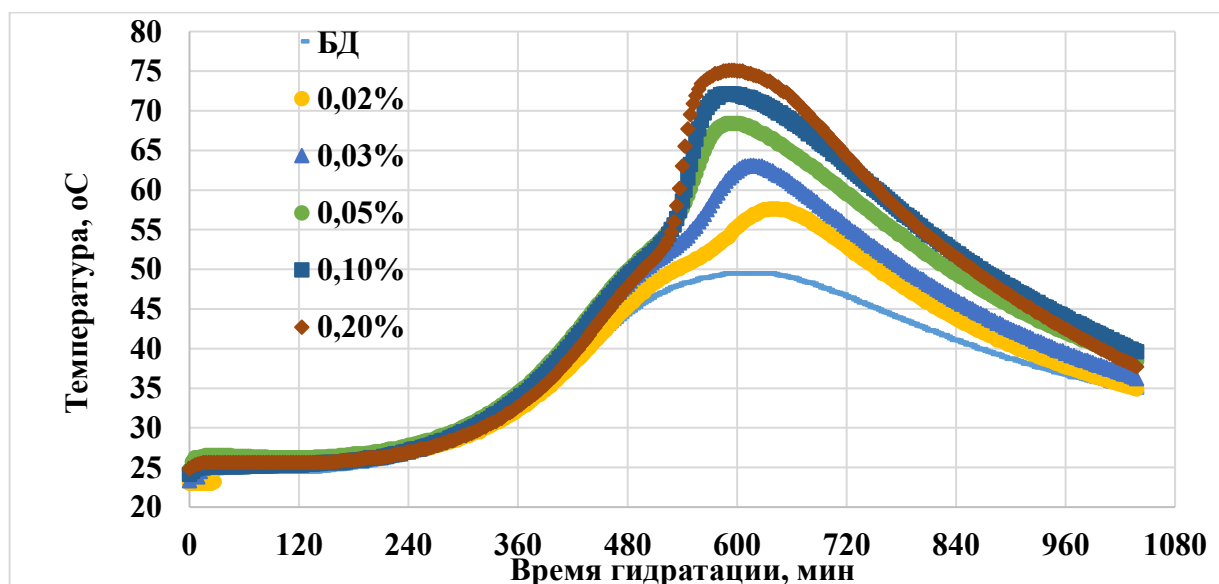


Рисунок 3.35 – Термограммы твердения цемента «Пролетарий» при введении в состав ТИПА

<sup>3</sup> Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Повышение эффективности характеристик бетонов при использовании добавок модификаторов/ В сборнике: Строительное материаловедение: настоящее и будущее. Сборник материалов IV Всероссийской научной конференции. Москва, 2026. – С. 232-237.

Для оценки влияния ТИПА на процессы, происходящие в результате гидратации клинкерных минералов в присутствии добавки, были проведены исследования фазового состава гидратных фаз с помощью метода РФА (рис. 3.36).

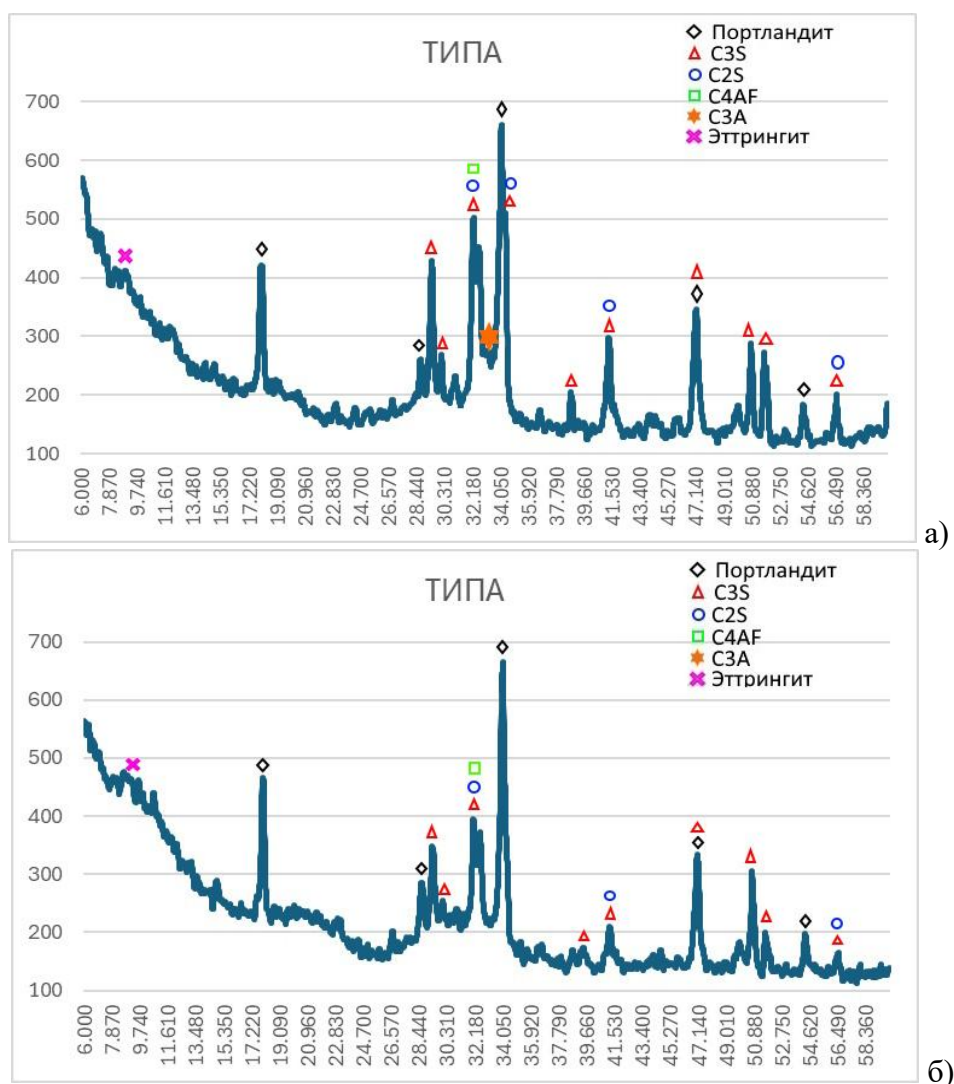


Рисунок 3.36 - Рентгенограммы цементных образцов Цемент 2, твердевших в присутствии 0,03 % ТИПА: а – 1 сут; б – 28 сут

Из полученных данных видно, что введение 0,03 % ТИПА не влияет на количество портландита. Однако, отмечено снижение интенсивности дифракционных отражений основных клинкерных минералов (рис. 3.36, а). Подобная картина наблюдается и в возрасте 28 сут твердения (рис. 3.36, б). Для контрольного образца основные дифракционные отражения портландита остаются выше по сравнению с образцом, содержащим триизопроаноламин в дозировке 0,03 % от массы цемента. При этом наблюдали снижение основных пиков силикатов кальция ( $C_3S$  и  $C_2S$ ), что свидетельствует о их большей степени гидратации. По данным РФА не было замечено присутствие моносульфата, что также подтверждает предположение о том, что ТИПА

не является ускорителем твердения для  $C_3A$  (не приводит к быстрому истощению  $SO_4^{2-}$  ионов).

Предполагается, что снижение количества портландита, при увеличении общей степени гидратации цемента ( $\alpha_{1сут}=28\%$ ,  $\alpha_{28сут}=90\%$ ), может быть объяснено изменением морфологии образующегося  $Ca(OH)_2$ : образование крупных кристаллов портландита подавляется, и вместо этого формируются более мелкие, равномерно распределенные кристаллы портландита [129].

Как было сказано ранее, в ходе гидратации цемента вокруг зерен  $C_2S$  образуются различные продукты реакции, которые блокируют доступ воды для прохождения полной гидратации. За счет образования комплексов  $[Al(ТИПА)]^{3+}$  и  $[Fe(ТИПА)]^{3+}$  происходит растворение продуктов с поверхности минерала, что приводит к его дальнейшей гидратации [130]. Именно поэтому наиболее заметный эффект от применения ТИПА наблюдается на цементах с высоким содержанием  $C_2S$  и  $C_4AF$  (прирост прочности на Цементе 2 выше, чем на Цементе 1).

Для подтверждения влияния ТИПА на изменение морфологии продуктов гидратации была изучена структура цементного камня с помощью метода СЭМ (рис. 3.37).

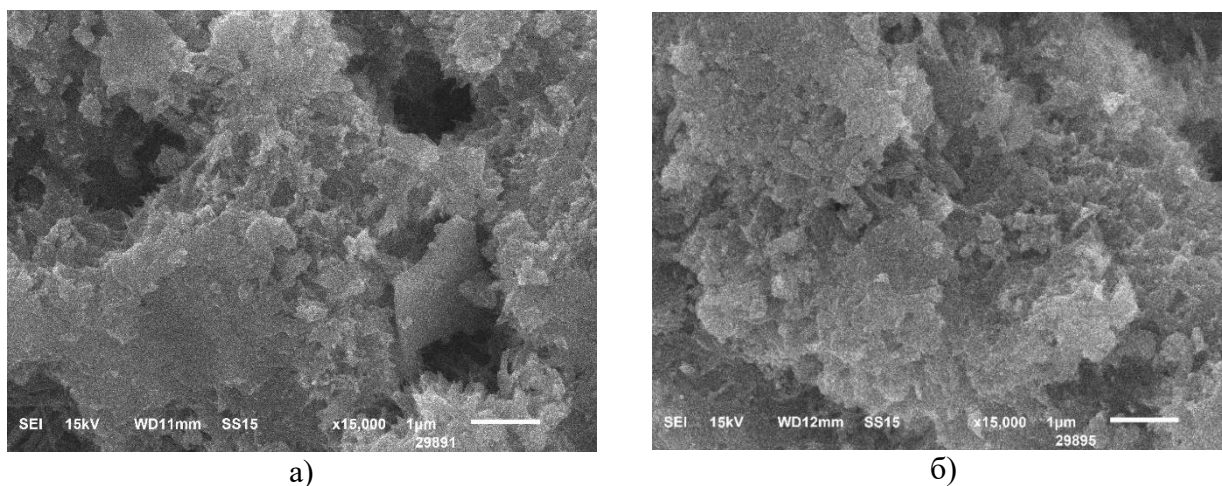


Рисунок 3.37 – Структура цементного камня в присутствии 0,03 % ТИПА при различном времени твердения: а – 1 сут; б – 28 сут

Полученные результаты показывают, что введение в состав Цемент 2 0,03 % ТИПА снижает количество больших игольчатых кристаллов этtringита (по сравнению с контрольным составом рис. 3.12, а), в сторону образования более мелких кристаллов (рис. 3.37, а). По сравнению с бездобавочным составом наблюдали скопление микропор размером 1-2 нм, что может быть объяснено наличие воздухововлекающего эффекта у

применяемой добавки. В возрасте 28 сут видно, что цементный камень характеризуется однородной плотной структурой с хорошо закристаллизованным С-S-H гелем и заметно более мелкими кристаллами портландита (рис. 3.37, б).

Таким образом, введение в состав цементов триизопропаноламина приводит к образованию устойчивых хелатных комплексов с ионами  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  благодаря чему ускоряется гидратация  $C_4AF$ , а также происходит растворение продуктов гидратации вокруг  $C_2S$ , что приводит к увеличению общей степени гидратации цемента. Применение ТИПА меняет морфологию  $Ca(OH)_2$  в сторону образования более мелких равномерно распределенных кристаллов портландита. Предположено, что совместное применение добавки и тонкомолотого металлургического шлака в составе цемента позволяет ускорить пуццолановую реакцию, тем самым увеличить прочность системы.

### 3.5 Изучение влияния метилдиэтаноламина на свойства различных цементов

Последним изученным представителем третичных аминов является метилдиэтаноламин (МДЭА). По своему строению, молекула МДЭА имеет в своем составе две гидроксиэтильные группы ( $-CH_2-CH_2-OH$ ) и одну метильную ( $CH_3$ ). Анализируя строение молекулы, можно предположить, что в отличие от ранее изученных добавок, в процессе комплексообразования участвует центральный атом азота и две гидроксиэтильные группы. Предполагается, что молекула МДЭА будет действовать как тридентатный лиганд, образуя два пятичленных хелатных цикла с ионом  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  (рис. 3.38).

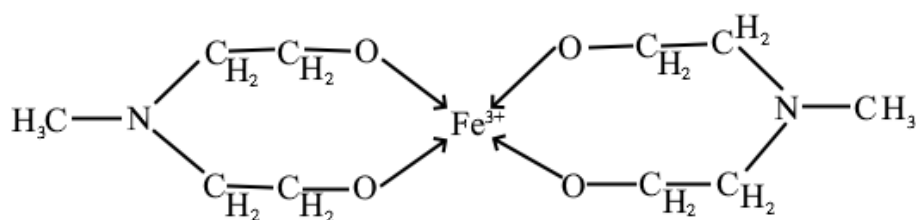


Рисунок 3.38 – Схема хелатного комплекса  $[Fe(MDEA)_2]^{3+}$

Образование хелатных комплексов типа  $[Ca(MDEA)_2]^{2+}$  может быть затруднено в связи с наличием в молекуле МДЭА объемной метильной группы ( $-CH_3$ ). Для образования устойчивого хелатного комплекса необходимо сближение атома азота относительно иона  $Ca^{2+}$ , однако, метильная группа мешает оптимальной ориентации лигандов вокруг крупного иона кальция ( $R_{iCa}=0,1$  нм,  $R_{iFe}=0,064$  нм).

Подтверждением предположения об образовании слабоустойчивых хелатных комплексов между МДЭА и ионами  $\text{Ca}^{2+}$  могут являться данные, полученные с помощью метода ИК-спектроскопии (рис. 3.39).

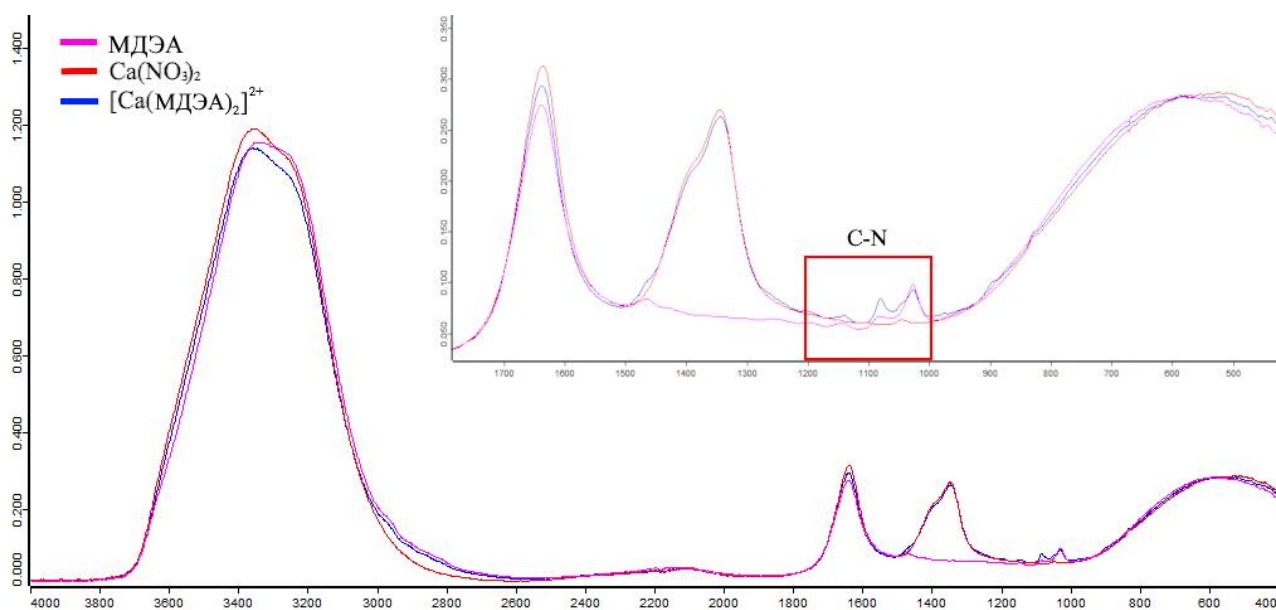


Рисунок 3.39 – ИК спектр 1М р-ров МДЭА, нитрата кальция и комплекса  $[\text{Ca}(\text{МДЭА})_2]^{2+}$

Полученные данные показывают, что, относительно ранее изученных добавок, в диапазоне длины волн  $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  наблюдается меньшее снижение интенсивности, что говорит о менее явном смещении электронной плотности относительно атома кислорода ( $\text{OH}^-$  группы). В области длины волн  $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  происходит образование пика, отвечающего за формирование новой электронной связи между ионом  $\text{Ca}^{2+}$  и атомом азота, но его интенсивность ( $I=1080\text{ см}^{-1}$ ) ниже относительно ранее изученных добавок, что подтверждает предположение об образовании менее устойчивых хелатных комплексов.

Также были получены данные по электропроводности растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в зависимости от концентрации МДЭА (рис. 3.40). Отмечено, что вне зависимости от концентрации раствора гидроксида кальция, введение МДЭА в различных дозировках незначительно снижает показатель электропроводности (рис. 3.40, а), что означает связывание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в хелатные комплексы. Так, при концентрации раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0,83 г/л показатель снижается с 4,2 до 3,8 мСм/см, для концентрации 1,66 г/л наблюдали уменьшение с 7,5 до 6,8 мСм/см.

При введении МДЭА в пересыщенный раствор практически не наблюдали снижения электропроводности, что еще раз подтверждает предположение об образовании слабо устойчивых комплексов  $[\text{Ca}(\text{МДЭА})_2]^{2+}$ .

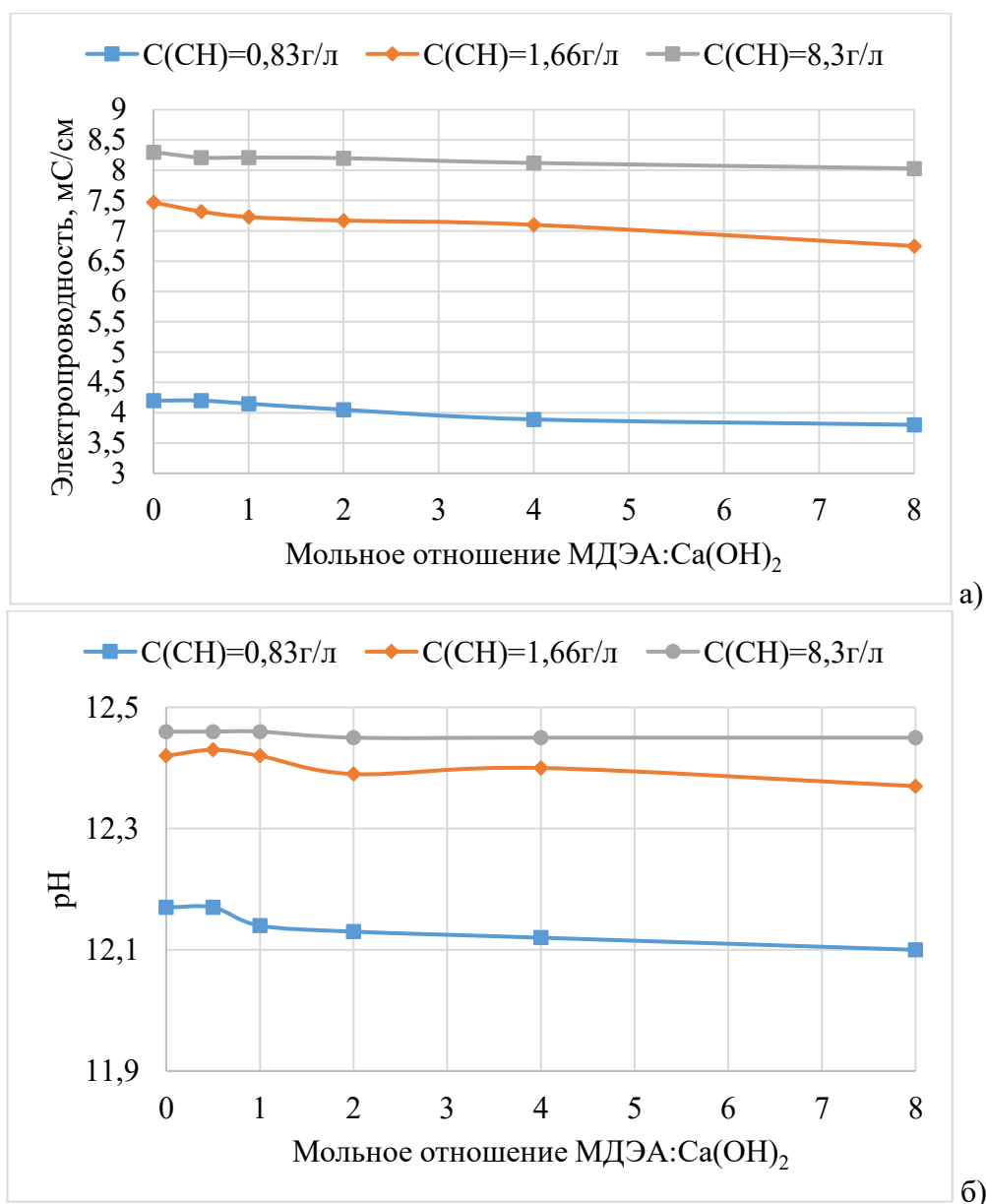


Рисунок 3.40 – Влияние МДЭА на электропроводность (а) и уровень pH (б) в зависимости от концентрации  $\text{Ca(OH)}_2$

Данные по водородному показателю pH полностью коррелируют с результатами по электропроводности (рис. 3.40, б). Для растворов гидроксида кальция с концентрациями 0,83 и 1,66 г/л введение МДЭА приводит к незначительному снижению pH системы. Это обусловлено связыванием ионов кальция в комплексы и высвобождением свободной воды в раствор, что снижает общий уровень pH системы. При исследовании влияния различного мольного отношения МДЭА :  $\text{Ca(OH)}_2$  на пересыщенном растворе гидроксида кальция, изменения уровня pH не наблюдали, что говорит об отсутствии протекания реакции.

Анализ состава поровой жидкости также подтверждает предположение, что за счет наличия только трех атомов, способных участвовать в хелатообразовании, МДЭА

образует менее стабильные комплексы с ионами  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  при сравнении с ТЭА, ДЭИПА и ТИПА (рис. 3.41).

Так, введение 0,03 % МДЭА увеличивает количество ионов  $Al^{3+}$  в поровом растворе относительно контрольного состава (рис. 3.41, а). При этом характер изменения содержания ионов алюминия схож с бездобавочным составом, что может говорить о более ускоренном поступлении их в поровый раствор, но без сильного изменения в механизме гидратации цемента в присутствии добавки.

Увеличение содержания ионов железа  $Fe^{3+}$  может означать ускорение реакции растворения  $C_4AF$  при введении в состав цемента МДЭА (рис. 3.41, б). По характеру кривой, полученные данные схожи с теми, что были получены при изучении добавок ДЭИПА (рис. 3.18, б) и ТИПА (рис. 3.32, б).

На количество сульфат ионов  $SO_4^{2-}$  МДЭА не оказывает влияния – количество ионов в поровом растворе оставалось сопоставимым с контрольным составом (рис. 3.41, в).

Для оценки влияния МДЭА на процессы гидратации были заформованы образцы цемента в присутствии полифракционного песка, в состав которых, совместно с водой затворения вводили от 0,02 до 0,2 % добавки. В настоящее время существует ограниченное количество работ [131-133], посвященных изучению влияния метилдиэтанолamina на свойства цемента и других вяжущих материалов, поэтому диапазон дозировок был выбран по аналогии с предыдущими исследованиями.

Наибольший прирост прочности  $R_{сж1}=23,6$  МПа в ранние сроки твердения при введении МДЭА на Цементе 1, наблюдали при введении 0,03–0,2 % добавки (рис. 3.42, а). Введение 0,02 % МДЭА совместно с водой затворения к Цементу 2 увеличивает начальную прочность до  $R_{сж1}=14,4$  МПа (рис. 3.42, б). Замещение части Цемента 2 на ТМШ «НЛМК» и введение в состав добавки приводит к незначительному увеличению (+ 0,8 МПа) прочности относительно контрольного состава вне зависимости от применяемой дозировки (рис. 3.42, в). Полученные данные аналогичны результатам исследования влияния ТИПА на прочностные характеристики цементов, что может подтверждать возможный механизм действия добавки за счет ускорения гидратации непосредственно  $C_4AF$  фазы путем образования хелатных комплексов типа  $[Al(МДЭА)_2]^{3+}$  и  $[Fe(МДЭА)_2]^{3+}$  и переносов ионов  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  в раствор.

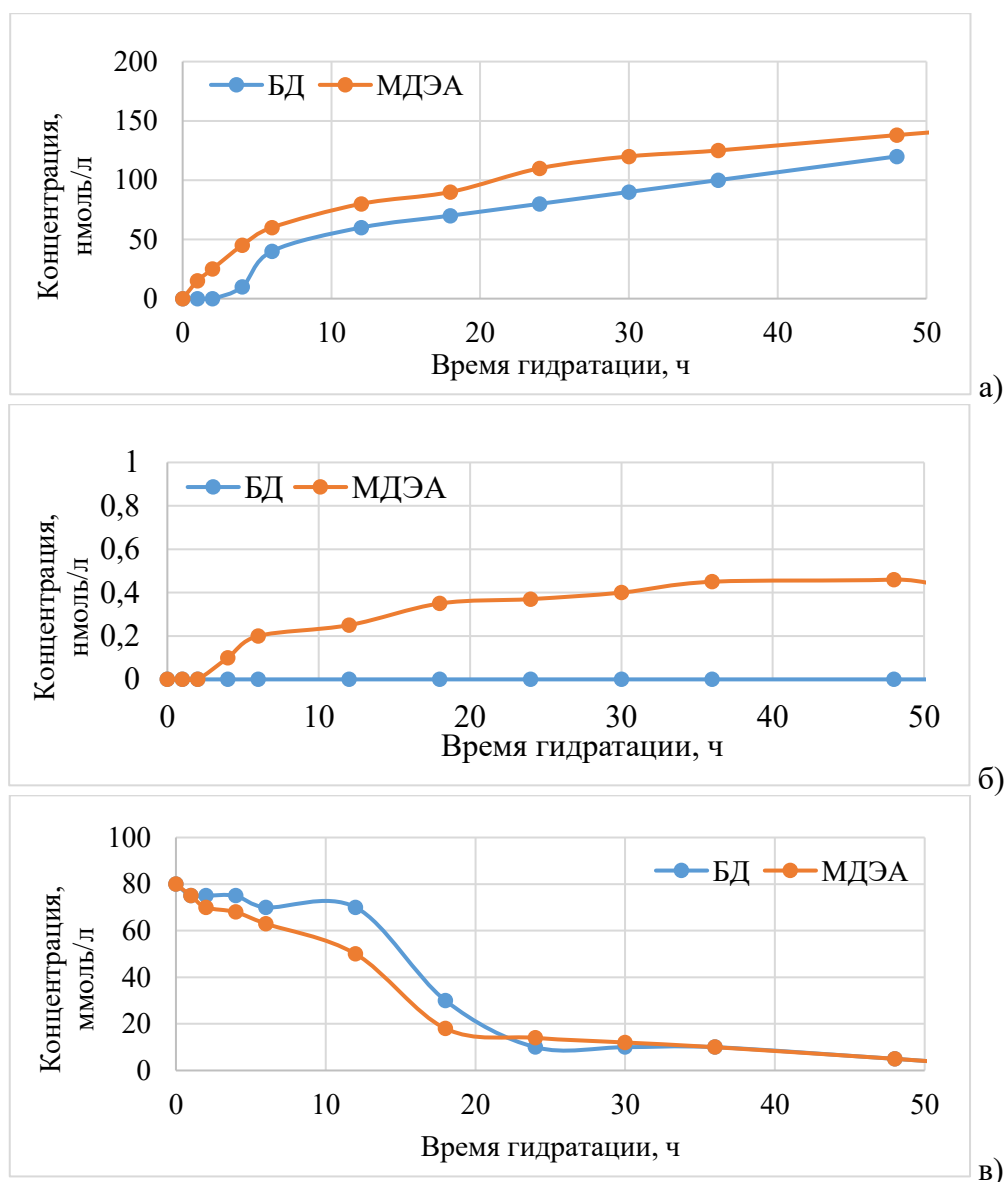


Рисунок 3.41 – Изменение концентрации  $Al^{3+}$  (а),  $Fe^{3+}$  (б),  $SO_4^{2-}$  (в) в поровой жидкости цемента «Пролетарий» в присутствии 0,03 % МДЭА

В возрасте 7 сут твердения для Цемента 1 введение 0,03 % МДЭА приводит к росту прочности до 50,7 МПа (для контрольного состава  $R_{сж7}=47,3$  МПа). Увеличение содержания добавки в составе приводит к снижению прочностных характеристик (рис. 3.42, а). Однако при этом, прочность образцов сопоставима с прочностью цемента без добавки. При рассмотрении прочности образцов на основе Цемента 2 было отмечено (рис. 3.42, б), что наибольшей прочностью характеризуется состав, содержащий 0,1 % МДЭА ( $R_{сж7}=48,4$  МПа). Совместное применение шлака в системе вяжущих МДЭА в дозировках 0,02–0,1 % приводит к увеличению показателей прочности на сжатие до значений 42,0–42,5 МПа (рис. 3.42, в).

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что введение МДЭА в состав цементов наибольшим образом сказывается на прочностных

характеристиках в возрасте 28 сут твердения. Так, для составов на основе Цементa 1 наблюдали увеличение прочности (рис. 3.42, а) при повышении дозировки добавки до 0,05 % от массы цемента ( $R_{сж28}=64,7$  МПа), что выше результатов аналогичного исследования влияния ТИПА на соответствующий цемент (рис. 3.33, а). Для образцов на основе Цементa 2 и совместном применении МДЭА наибольшая прочность характерна для состава, содержащего 0,02 % добавки (рис. 3.42, б). Превышение данного содержания приводит к снижению прочностных характеристик. Изучение влияния добавки на прочность образцов на основе Цементa 2 и ТМШ «НЛМК» показало, что в диапазоне дозировок 0,02–0,05 % происходит увеличение прочности до 54,8–55,0 МПа.

В качестве более наглядной интерпретации полученных результатов по прочности на сжатие для трех систем вяжущих были построены кривые зависимости относительного прироста прочности от дозировки применяемой добавки (рис. 3.43).

Полученные данные показывают, что вне зависимости от используемого цемента наблюдается оптимум дозировки МДЭА, при которой достигается наибольший прирост прочности относительно контрольных составов. Так, для Цементa 1 введение 0,2 % МДЭА позволяет увеличить раннюю прочность на 12 %. Прирост прочности + 13% соответствует составу, содержащему 0,05 % добавки (рис. 3.43, а).

Для образцов на основе Цементa 2 наибольшим приростом прочности + 14 % в возрасте 1 сут соответствует состав, содержащий 0,02 %. Введение 0,02 % позволяет увеличить прочность в возрасте 28 сут на 12 % (рис. 3.43, б).

Для системы вяжущих на основе Цементa 2 + ТМШ «НЛМК» введение 0,02 % позволяет увеличить прочность в возрасте 1 и 28 сут на 10 и 11 % соответственно (рис. 3.43, в).

С увеличением дозировки МДЭА до от массы Цементa 2 наблюдали снижение сроков схватывания цементного теста (смещение начала изменения температуры гидратации влево). В диапазоне дозировок 0,02–0,1 % от массы цемента наблюдался рост температуры гидратации прямо пропорционально дозировке МДЭА, что также косвенно является подтверждением ускорения процессов гидратации (рис. 3.44).

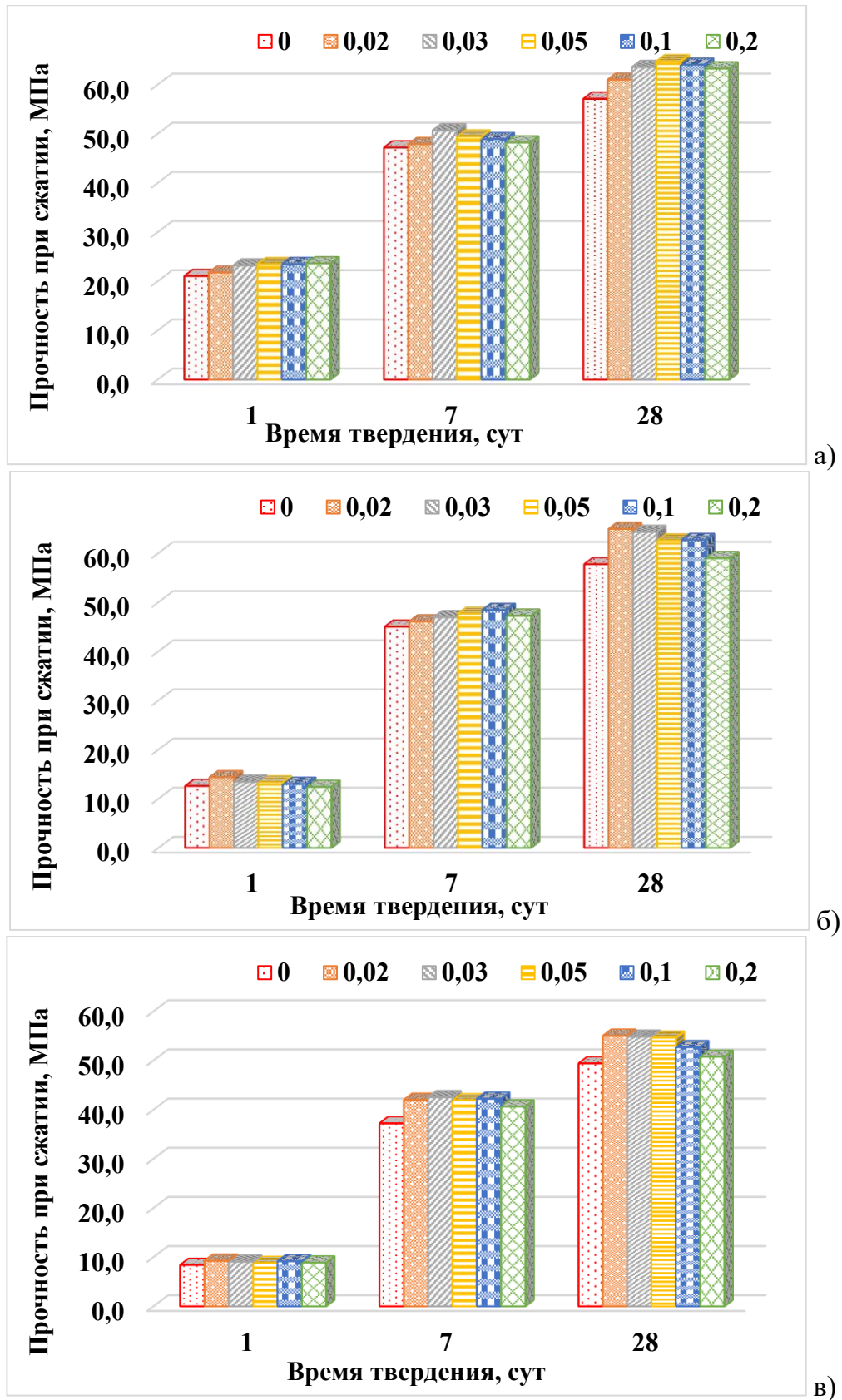


Рисунок 3.42 – Влияние МДЭА на прочность при сжатии цементов:  
а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

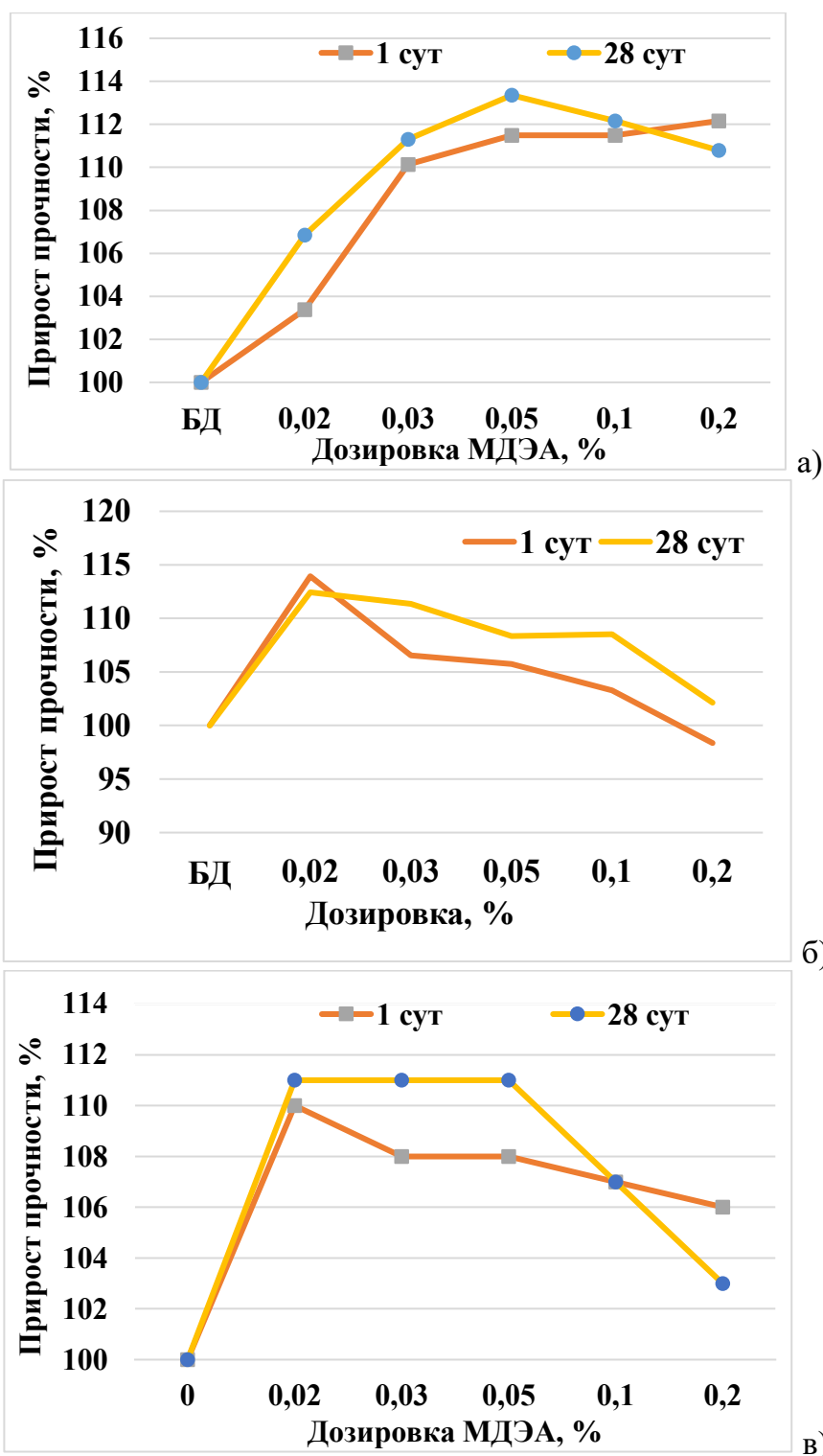


Рисунок 3.43 – Изменение прочности образцов цементов в зависимости от дозировки МДЭА:  
а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

В ходе процесса гидратации происходит быстрое образование и осаждение кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что является ключевым экзотермическим процессом на раннем этапе и это отражается в виде увеличения температуры [134]. Подобное явление также косвенно подтверждает ускорение твердения и как следствие увеличение прочности.

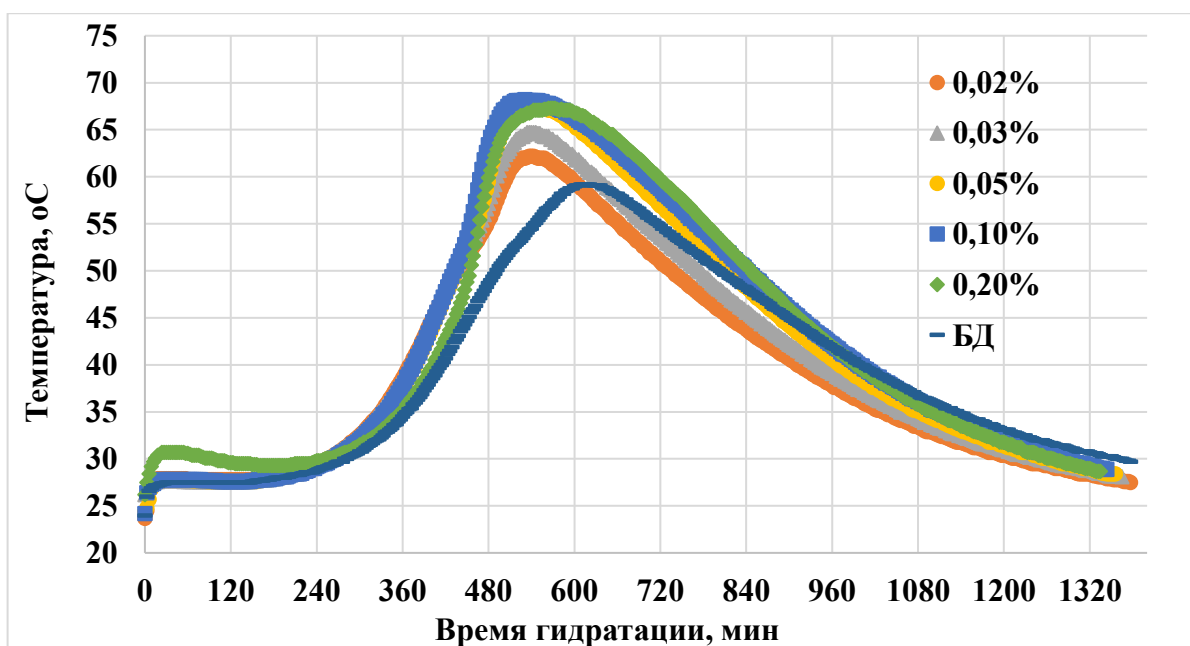
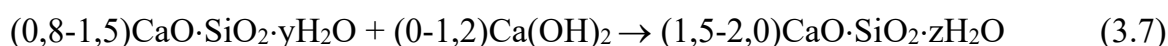
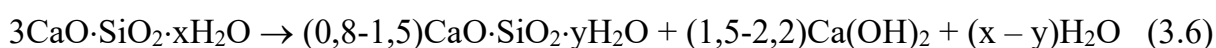
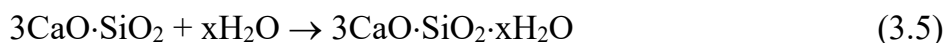


Рисунок 3.44 – Термограммы твердения цемента «Пролетарий» при введении в состав МДЭА

Подтверждением вышеизложенного механизма добавки можно могут служить результаты рентгенофазового анализа. Так, на ранних этапах гидратации наблюдается более интенсивные дифракционные отражения по  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по сравнению с бездобавочным составом (рис. 3.45, а). Портландит образуется при гидратации клинкерных минералов  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ , в соответствии с уравнениями 3.5–3.8:



В результате наблюдается снижение дифракционных отражений силикатов кальция за счет их более активной гидратации по сравнению с бездобавочным составом.

Так как механизм действия МДЭА направлен на ускорение растворения  $\text{C}_4\text{AF}$  и как следствие увеличения степени гидратации силикатной составляющей цемента, в возрасте 28 сут также наблюдали положительный эффект от применения добавки (рис. 3.45, б). Большую прочность образцов также можно подтвердить более полным твердением (увеличение степени гидратации). Общая степень гидратации цемента в возрасте 28 сут составляет  $\alpha_{28\text{сут}}=85\%$ .

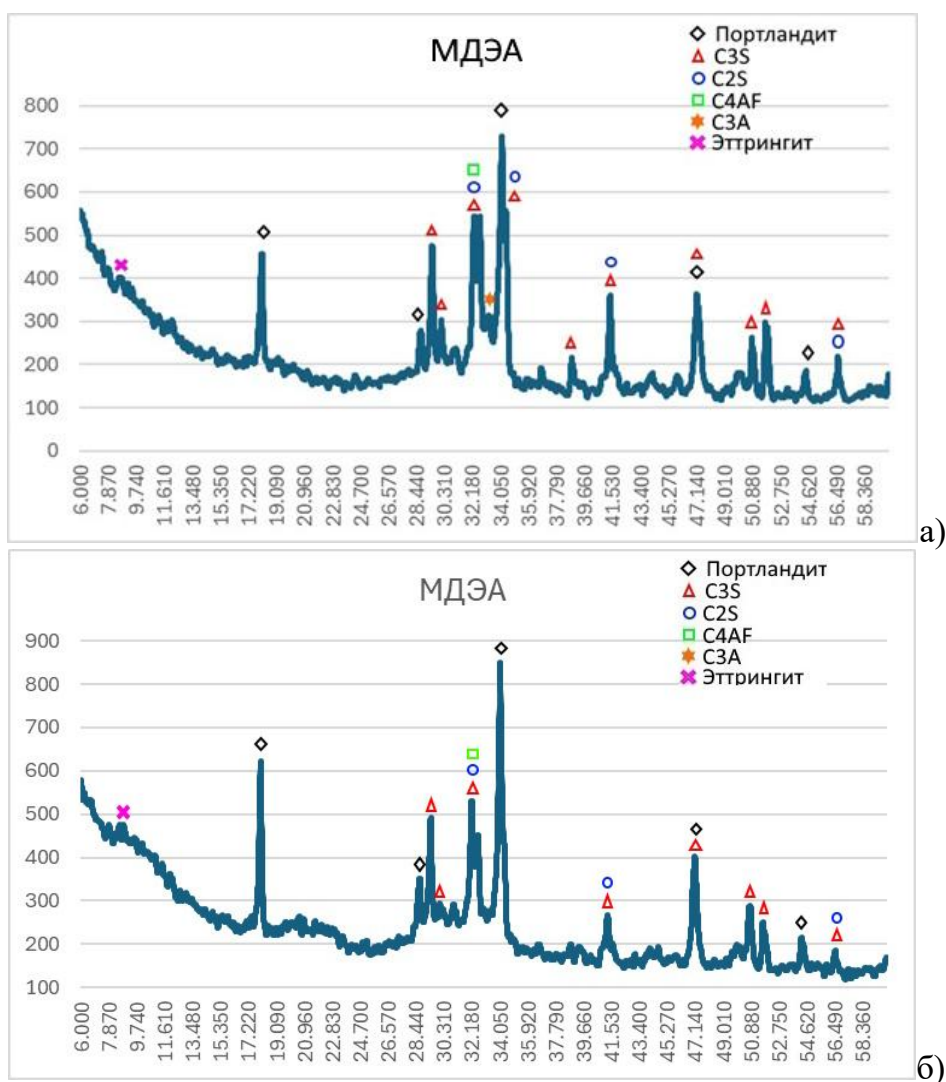


Рисунок 3.45 - Рентгенограммы цементных образцов Цемент 2, твердевших в присутствии 0,03 % МДЭА: а – 1 сут; б – 28 сут

Известно, что введение в состав различных добавок может приводить к снижению плотности упаковки цементного камня за счет воздухововлекающего эффекта [135], что было подтверждено предыдущими исследованиями. Увеличение массы образцов при неизменных геометрических размерах может свидетельствовать об изменении структуры за счет образования более плотных компонентов системы и дисперсных частиц, которые повышают плотность упаковки.

Полученные данные по плотности (табл. 3.4) полностью коррелируют с результатами по прочности: для составов на основе Цемента 1 наибольшая плотность 2300 кг/м<sup>3</sup> соответствует образцу с максимально полученной прочностью (0,05 % МДЭА); для составов на основе Цемент 2 и Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» плотность в 2280 и 2275 кг/м<sup>3</sup> соответствует образцам, содержащим 0,02 % МДЭА.

Таблица 3.4 – Плотность образцов различных цементов в возрасте 28 сут в зависимости от дозировки метилдиэтаноламина

| Состав                | Плотность образцов, кг/м <sup>3</sup> , при содержании МДЭА, % |      |      |      |      |      |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                       | 0                                                              | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
| Цемент 1              | 2280                                                           | 2285 | 2290 | 2300 | 2295 | 2290 |
| Цемент 2              | 2275                                                           | 2280 | 2270 | 2270 | 2265 | 2265 |
| Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» | 2260                                                           | 2275 | 2270 | 2270 | 2265 | 2260 |

Для подтверждения изменения морфологии при введении в состав Цемент 2 0,03 % МДЭА была изучена структура цементного камня с помощью метода СЭМ (рис. 3.46).

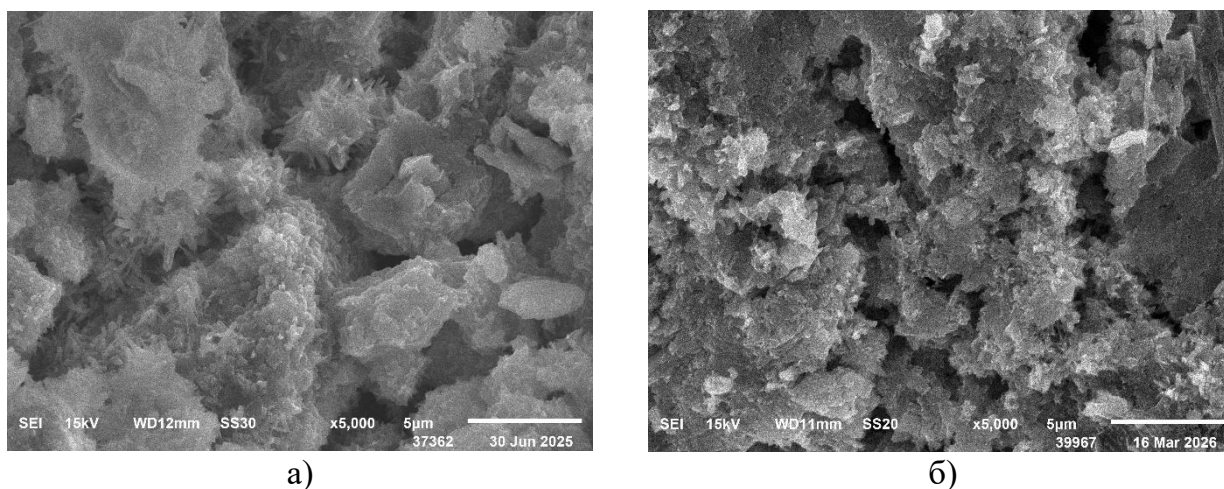


Рисунок 3.46 – Структура цементного камня в присутствии 0,03 % МДЭА при различном времени твердения: а – 1 сут; б – 28 сут

На раннем этапе твердения (рис. 3.46) отчетливо наблюдается образование и рост игольчатых кристаллов CSH геля, а также пластинчатых кристаллов портландита (рис. 3.46, а). В возрасте 28 сут микроструктура цементного камня характеризуется высокой степенью однородности. Морфология представлена хорошо закристаллизованным и однородным CSH гелем без присутствия крупных пор, что может объяснять увеличение плотности системы (рис. 3.46, б).

Отмечено, что микроструктура полученного образца цементного камня схожа с составом, в котором применялась ТИПА в количестве 0,03 %, но с большим количеством пор и меньшей однородностью C-S-H геля, что может свидетельствовать о схожести механизма действия добавок.

Таким образом, введение в состав цемента МДЭА приводит к ускорению гидратации и увеличению растворимости продуктов реакции за счет образования хелатных комплексов с ионами  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , благодаря чему удастся достичь большей

степени гидратации силикатов кальция, что приводит к уплотнению структуры и увеличению прочности цементного камня.

### 3.6 Изучение влияния мелассы на свойства различных цементов

Использование веществ, в первую очередь различных олигосахаридов и кислот, замедляющих процессы гидратации цемента, нашло широкое применение в области производства специальных химических добавок для бетона.

Основная задача применения данных добавок является увеличение сохраняемости и сроков схватывания бетонных смесей, что может быть связано с предъявляемыми к ним требованиями. Известно, что применение кислотных замедлителей носит ограниченный характер в составе комплексных добавок в связи с их низким значением pH, что негативно сказывается на стабильности полученной системы.

В качестве наиболее распространенных представителей класса олигосахаридов, использующихся в цементной и бетонной промышленности, выступают: сахар, глюконат натрия, крахмальная патока. Первые три углевода нашли широкое применение не только в составе комплексных добавок, но и в пищевой промышленности. За счет того, что меласса является побочным и зачастую отходным продуктом при производстве сахара, данное вещество нашло широкое применение в качестве подкормки для сельскохозяйственных животных.

Применение данной добавки в разрезе компонента для добавок в бетон является крайне перспективной в связи с тем, что, во-первых, состоит из смеси сахарозы и рафинозы, которые являются эффективными замедлителями твердения цемента (рис. 3.47), во-вторых, характеризуется низкой стоимостью относительно традиционных углеводных замедлителей.

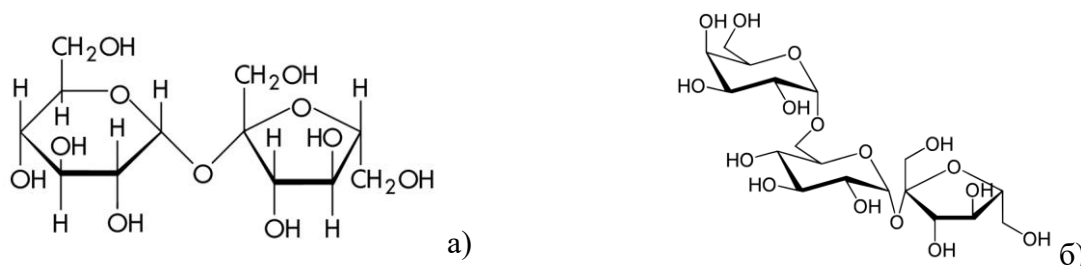


Рисунок 3.47 – Структурная формула химических соединений, входящих в состав кормовой мелассы: а – сахароза, б – рафиноза

Предполагается, что замедление гидратации цемента при использовании углеводов может быть вызвано образованием прочных комплексов с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  на поверхности  $\text{C}_3\text{S}$ , которые эффективно подавляют его гидратацию [136]. Авторами Brouwers и Doudart de la Gree [137] был описан возможный механизм действия добавки на примере глюкозы (рис. 3.48).

На первом этапе за счет реакции цемента с водой увеличивается pH системы путем высвобождения  $\text{OH}^-$  групп и образования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Под воздействием щелочей происходит раскрытие кольца в молекуле глюкозы и ее гидролиз, в результате которого образуется глюконовая и молочные кислоты. В поровый раствор начинают попадать различные ионы металлов, в первую очередь  $\text{Ca}^{2+}$ .

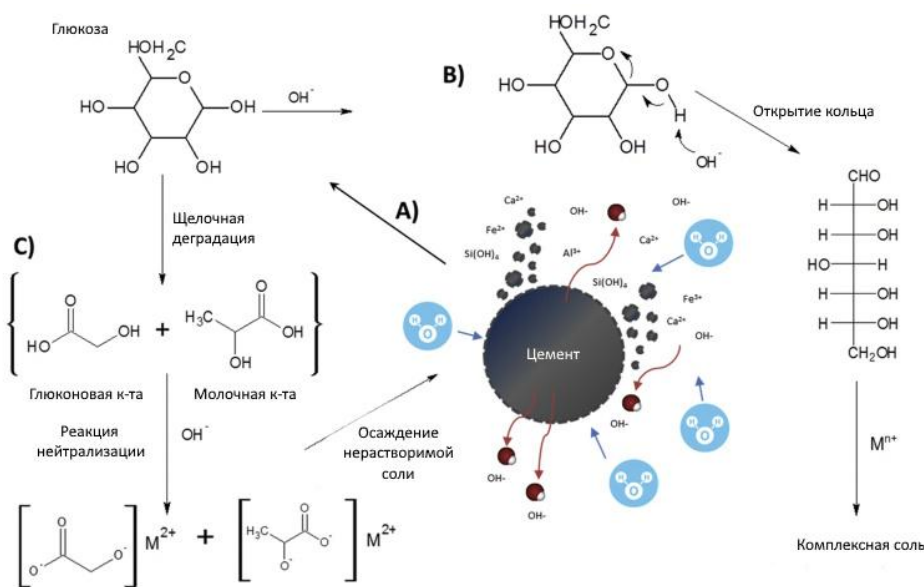


Рисунок 3.48 - Механизм ингибирующего действия глюкозы на гидратацию цемента: а - растворение частиц цемента, б- раскрытие кольца глюкозы и комплексообразование ионов металлов, в - образование кислот и солей, выпадающих в осадок на поверхности цемента

В связи с тем, что уровень щелочности в системе непрерывно начинает увеличиваться, происходит процесс нейтрализации, приводящий к образованию нерастворимых комплексных соединений между продуктами гидролиза и ионом кальция, который осаждаются на зернах цемента, затрудняя доступ воды для дальнейшей гидратации.

Предполагается, что сахароза и рафиноза менее подвержены процессу гидролиза в щелочной среде, что должно приводить к их большей устойчивости и как следствие большему замедляющему эффекту [138]. Молекулы олигосахаридов содержат большое количество гидроксильных групп (рис. 3.47), которые через атомы кислорода могут

образовывать прочные нерастворимые комплексы Олигосахарид- $\text{Ca}^{2+}$ . Снижение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  должно приводить к замедлению формирования основных продуктов гидратации в виде портландита и C-S-H геля.

Для подтверждения образования комплексов между мелассой и ионами  $\text{Ca}^{2+}$  были проведены исследования электропроводности и уровня pH растворов гидроксида кальция в зависимости от мольного отношения меласса :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 3.49).

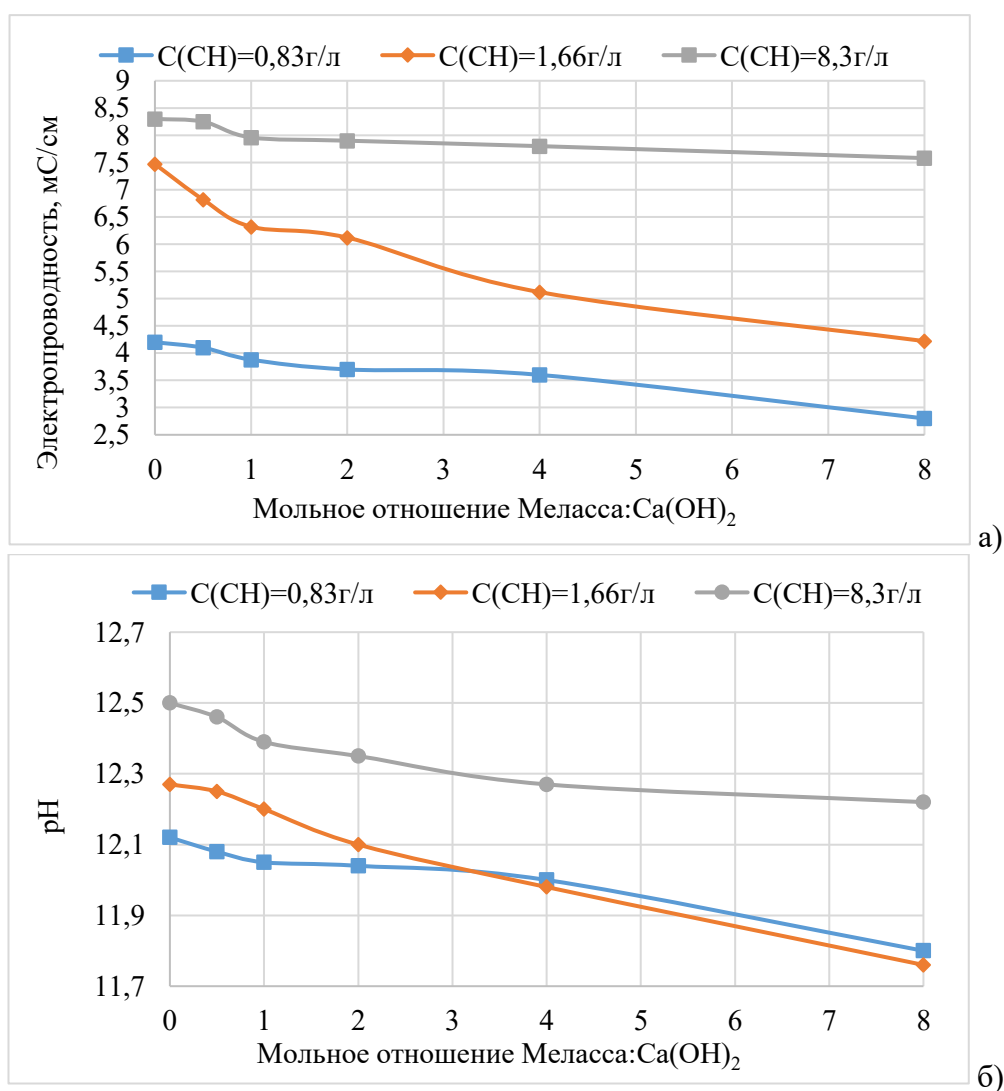


Рисунок 3.49 – Влияние мелассы на электропроводность (а) и уровень pH (б) в зависимости от концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Так, вне зависимости от концентрации раствора гидроксида кальция, увеличение мольного отношения меласса :  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приводит к резкому снижению электропроводности системы (рис. 3.49, а), по сравнению с предыдущими исследованиями, что подтверждает предположение об образовании стабильных и устойчивых комплексов типа Меласса- $\text{Ca}^{2+}$ . Наибольшее падение электропроводности наблюдали в насыщенном растворе гидроксида кальция, что подтверждает высокую

способность молекул сахарозы и рафинозы к комплексообразованию за счет наличия в своих структурах большого количества  $\text{OH}^-$  групп. Связывание ионов кальция в прочные комплексы также снижают показатель pH раствора (рис. 3.49, б) за счет реакции нейтрализации (аналогично реакции нейтрализации глюкозы, который был описан ранее).

Во время проведения эксперимента наблюдали образование нерастворимого осадка, который впоследствии подвергали фильтрации. Затем, с помощью галогенового анализатора влажности высушивали полученное вещество до постоянной массы, структуру изучали с помощью метода ИК-спектроскопии (рис. 3.50).

Для подтверждения образования комплексного соединения между мелассой и ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , готовили раствор путем совместного смешения 1М  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (источник ионов кальция), а также 1М р-ра мелассы. Аналогично предыдущим исследованиям сравнение проводилось с чистыми компонентами р-ров мелассы и нитрата кальция (рис. 3.50).

Отмечали, что вещество, полученное при определении электропроводности, полностью совпадает с тем, которое было образовано путем смешения 1М р-ров мелассы и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

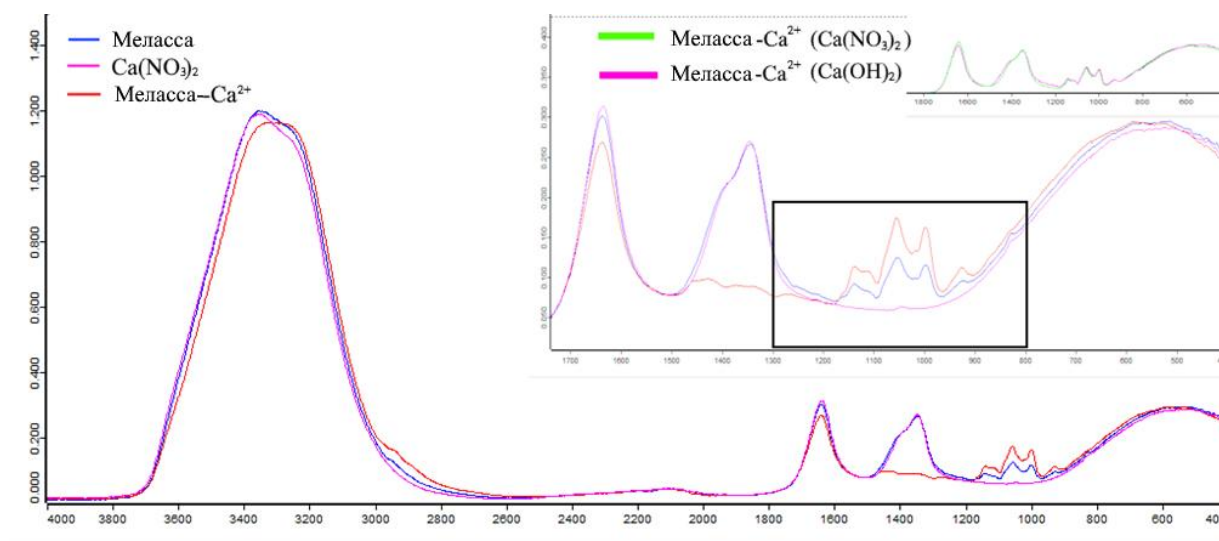


Рисунок 3.50 – ИК спектр 1М р-ров мелассы, нитрата кальция и комплекса Меласса- $\text{Ca}^{2+}$

Анализируя полученные данные, отчетливо видно изменение интенсивности в областях  $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  и  $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о смещении электронной плотности на  $\text{OH}^-$  группах, которое символизирует о перемещении атомом кислорода относительно своего базового состояния. В области  $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$

наблюдается увеличение интенсивности во всех интервалах, что также свидетельствует об образовании связи между Са-О.

Для определения влияния мелассы на процессы гидратации цемента проводили исследование поровой жидкости цементной суспензии. Определяли изменение концентрации ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в зависимости от времени гидратации (рис. 3.51).

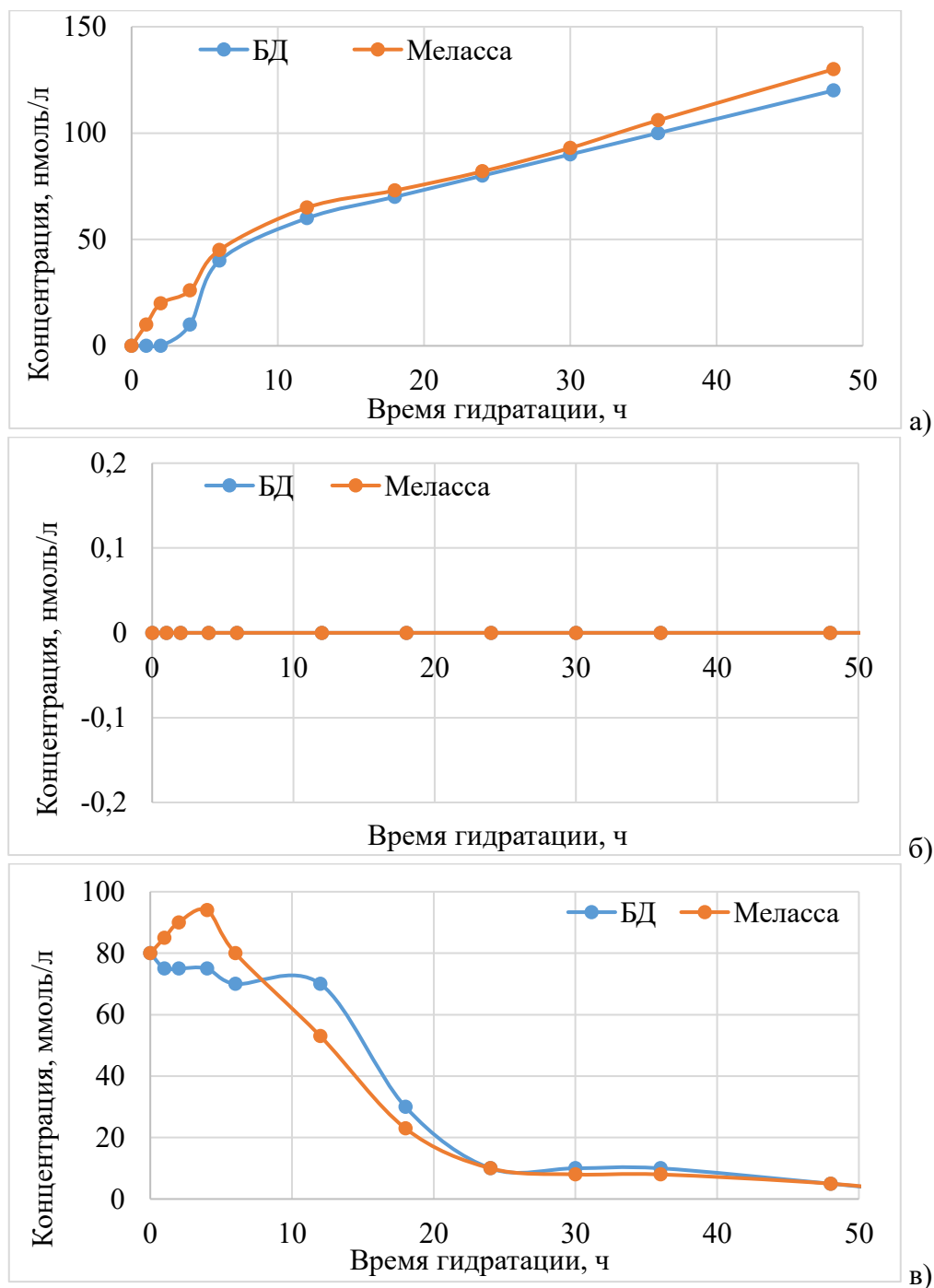


Рисунок 3.51 – Изменение концентрации  $\text{Al}^{3+}$  (а),  $\text{Fe}^{3+}$  (б),  $\text{SO}_4^{2-}$  (в) в поровой жидкости Цемента 2 в присутствии 0,03 % мелассы

Полученные результаты показывают, что в начальный период гидратации 0–4 ч происходит увеличение концентрации ионов  $\text{Al}^{3+}$  в поровом растворе относительно

контрольного состава (рис. 3.51, а), что может свидетельствовать о начале протекания реакции гидратации алюминатной составляющей клинкера ( $C_3A$  и  $C_4AF$ ). Однако, отмечалось отсутствие изменения концентрации ионов  $Fe^{3+}$ , что может говорить об отсутствии ускорения алюмоферритной фазы клинкера. При дальнейшем взаимодействии цемента с водой в присутствии мелассы отмечали немного большее количество ионов алюминия в поровом растворе.

Анализ результатов исследования изменения концентрации ионов  $SO_4^{2-}$  (расходования  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) в поровом растворе цементной суспензии показывает резкое увеличение концентрации сульфат ионов в системе (рис. 3.51, в), что может свидетельствовать об ускорении растворения гипса без дальнейшего вступления в реакцию с  $C_3A$ . Отмечали, что количество ионов  $SO_4^{2-}$  увеличивалось одновременно с ростом концентрации ионов  $Al^{3+}$ .

Предполагается, что введение углеводных замедлителей с водой затворения меняет модель процесса гидратации  $C_3A$  фазы. За счет своей большей скорости адсорбции [139] меласса быстрее осаждается на поверхности минерала, что приводит к экранированию поверхности и снижению их взаимодействия с сульфат ионами. Это ведет к росту свободных ионов  $SO_4^{2-}$  в поровом растворе. Данное утверждение также подтверждается авторами Martinez-Ramirez, Gutierrez-Contreras и др. [140], которые с помощью Раман спектроскопии изучали гидратацию  $C_3A$  в присутствии сахарозы.

После 4 ч гидратации цементной суспензии происходит десорбция мелассы с поверхности  $C_3A$  (резкое снижение количества ионов  $SO_4^{2-}$ ). Поступившие ранее сульфат ионы, в большом количестве начинают реагировать с алюминатной составляющей клинкера. Это приводит к быстрому формированию этtringита в системе, что подтверждается исследованием авторов Bishop и Barron [141].

Для оценки влияния мелассы на свойства цементного камня были заформованы образцы-балочки, которые испытывали на прочность в возрасте 1, 7 и 28 сут (рис. 3.52). Содержание добавки варьировалось от 0,02–0,2 % от массы вяжущих материалов, что согласуется с работами различных авторов [136, 138, 142, 143].

В связи с тем, что действие мелассы направлено на замедление процессов гидратации цемента, то данный эффект усиливается с увеличением вводимой дозировки добавки. Так, для составов на основе Цемента 1 (рис. 3.52, а) введение 0,02 % мелассы с водой затворения приводит к небольшому увеличению прочности в

возрасте 1 сут  $R_{сж1}=22,5$  МПа. При дальнейшем повышении содержания добавки прочность снижается вплоть до  $R_{сж1}=2,5$  МПа (0,2 % мелассы). В возрасте 28 сут все образцы характеризуются большей прочностью на сжатие относительно бездобавочного состава (рис. 3.52).

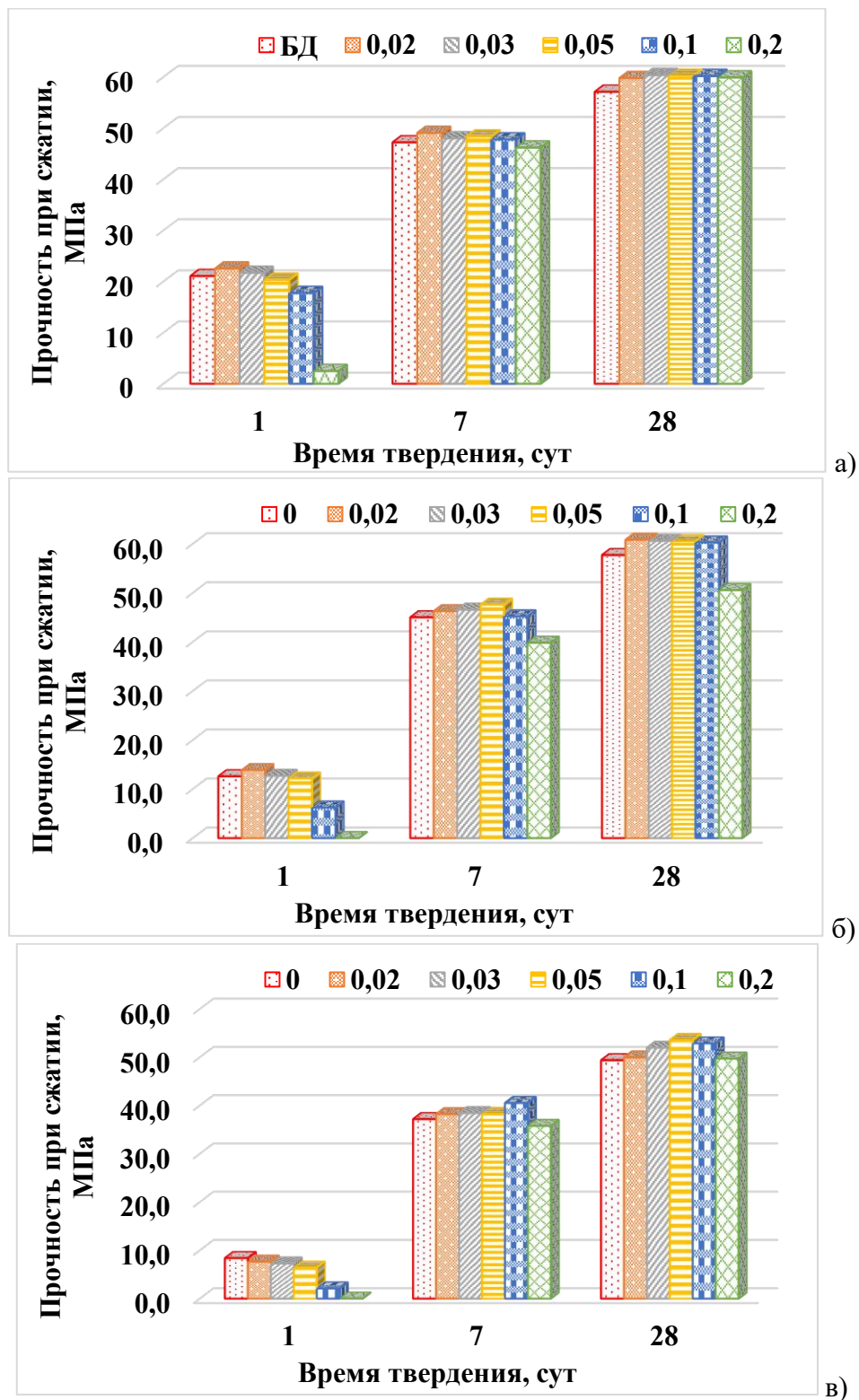


Рисунок 3.52 - Влияние мелассы на прочность при сжатии цементов:  
а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

При изучении влияния мелассы на прочностные характеристики образцов на основе Цемент 2 наблюдается схожая картина, что и в случае с составами на основе Цемент 1 (рис. 3.52, б): на ранних этапах твердения (1 сут) наибольший прирост прочности + 1 МПа соответствует составу с содержанием мелассы 0,02 %. Однако, в случае с максимально изученным содержанием добавки, образцы не имели ранней прочности ( $R_{сж28}=0$  МПа). В возрасте 28 сут твердения образцы с содержанием мелассы 0,02–0,1 % от массы цемента характеризуются одинаковой прочностью, равной  $R_{сж28}=60,5$  МПа, в то время как у образца с 0,2 % добавки  $R_{сж28}=50,6$  МПа.

При замещении части Цемент 2 на минеральную добавку ТМШ «НЛМК» на ранних этапах твердения происходит снижение прочности пропорционально введению добавки (рис. 3.52, в). В возрасте 28 сут наблюдали увеличение прочности для составов с содержанием добавки 0,03–0,1 %. В дозировке 0,2 % снижения прочности относительно контрольного состава не наблюдалось.

Полученные результаты были интерпретированы в виде зависимостей относительной прочности от времени в возрасте 1 и 28 сут твердения (рис. 3.53). Показано, что вне зависимости от применяемого вяжущего механизм и модель действия добавки остается одинаковой: в начальные сроки твердения с увеличением дозировки мелассы наблюдали снижение прочностных характеристик. В возрасте 28 сут образцы характеризуются большей прочностью при сжатии, за исключением составов на основе Цемент 2 и Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» с максимально изученным содержанием мелассы (рис. 3.53, б и в). Это может свидетельствовать о перекрывании свободной поверхности силикатов кальция комплексом Меласса- $Ca^{2+}$ , что приводит к сильному замедлению роста продуктов гидратации в виде C-S-H геля.

Данные по прочности полностью коррелируют с результатами плотности образцов (табл. 3.5). Так для составов на основе Цемент 1 наибольшей прочностью характеризуется состав, содержащий 0,02 % мелассы. Наибольшими плотностями характеризуются составы на основе Цемент 2 – 2285 кг/м<sup>3</sup> (при дозировке 0,03–0,1 %), на основе Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» - 2275 кг/м<sup>3</sup> (при дозировке добавки 0,05–0,1 %).

Подтверждением механизма действия мелассы в качестве замедлителя схватывания и твердения могут выступать полученные данные по характеру изменения температуры гидратации цемента в присутствии различного содержания добавки от времени твердения (рис. 3.54).

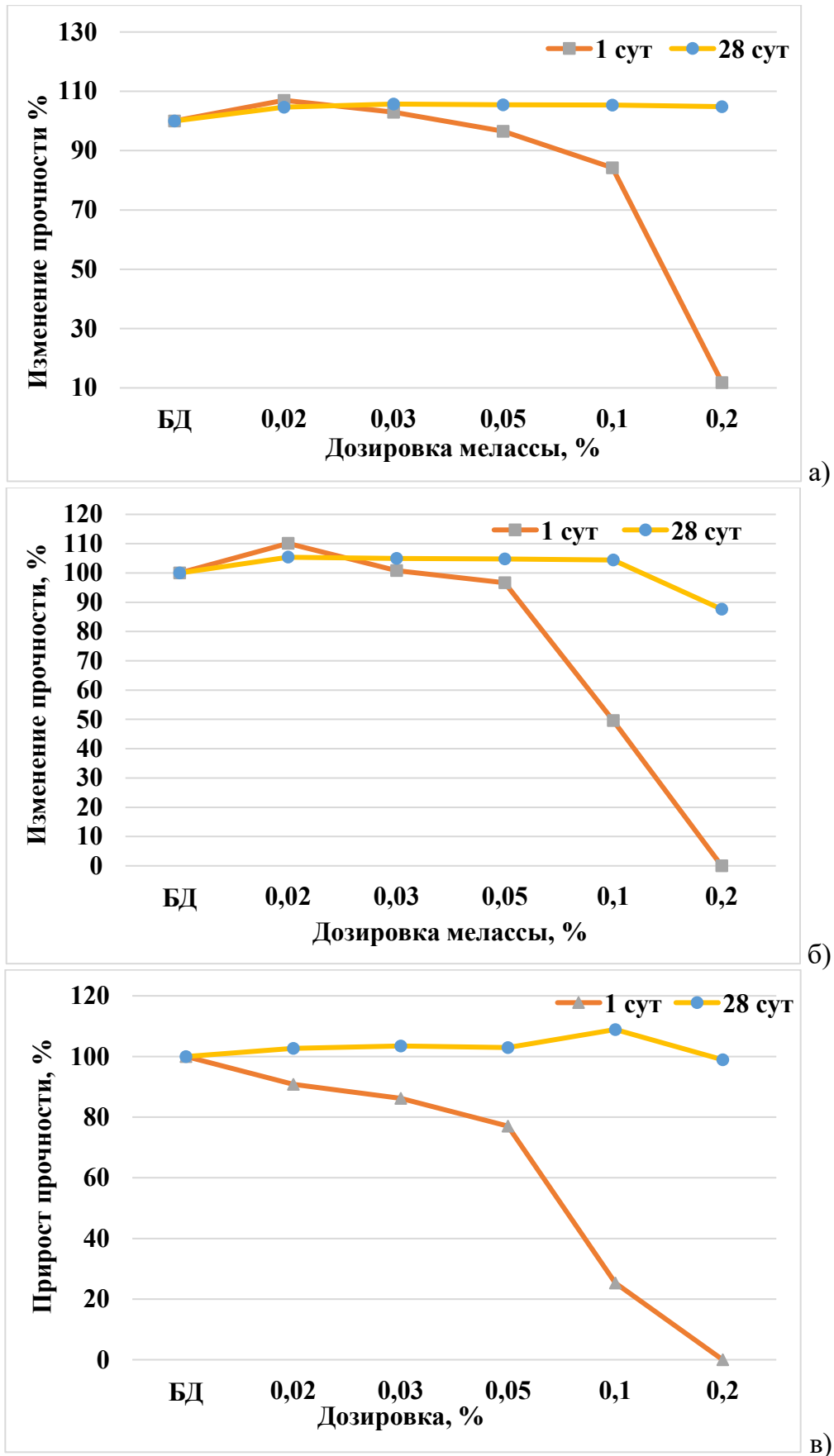


Рисунок 3.53 – Изменение прочности образцов цементов в зависимости от дозировки мелассы: а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

Таблица 3.5 – Плотность образцов различных цементов в возрасте 28 сут в зависимости от дозировки мелассы

| Состав                | Плотность образцов, кг/м <sup>3</sup> , при содержании мелассы, % |      |      |      |      |      |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                       | 0                                                                 | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
| Цемент 1              | 2280                                                              | 2280 | 2280 | 2280 | 2280 | 2290 |
| Цемент 2              | 2275                                                              | 2280 | 2285 | 2285 | 2285 | 2260 |
| Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» | 2260                                                              | 2265 | 2270 | 2275 | 2275 | 2250 |

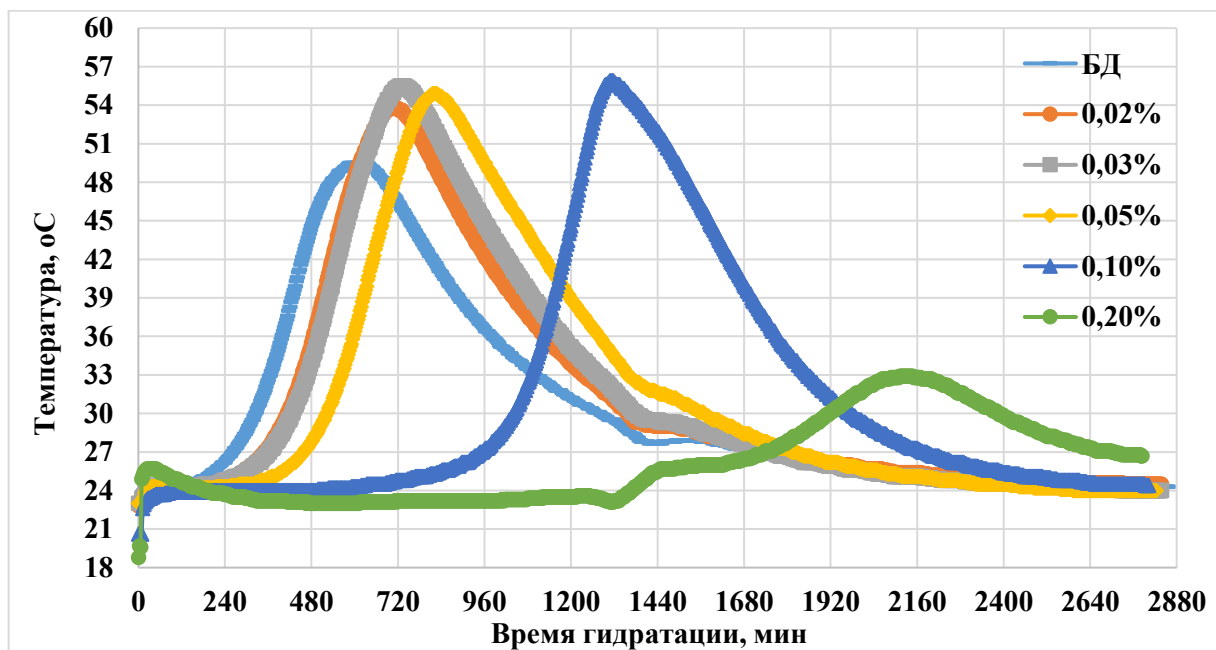


Рисунок 3.54 – Термограммы твердения Цемента 2 при введении в состав мелассы

По полученным данным можно сделать предположение, что введение добавки приводит к изменению сроков схватывания цементного теста прямо пропорционально введенному количеству мелассы (смещение начала повышения температуры гидратации вправо).

Отмечено, что наибольший замедляющий эффект от применения мелассы наблюдается при введении в состав цемента свыше 0,05 % добавки. Дальнейшее увеличение ее содержания приводит к тому, что в возрасте 1 сут (1440 мин – рис. 3.54) образец, содержащий 0,2 % мелассы, не имеет прочности: его активная гидратация начинается спустя 4 ч.

Увеличение температуры гидратации по сравнению с контрольным составом связано с тем, что в момент, когда комплексы мелассы с ионами кальция начинают разрушаться, происходит резкое снижение толщины барьерного слоя, за счет чего молекулы воды начинают активно реагировать с  $C_3A$  и  $C_3S$ . Такая реакция протекает крайне интенсивно, за счет чего и происходит увеличение температурного пика

гидратации [144].

Для подтверждения процессов, происходящих в ранние сроки с помощью метода рентгенофазового анализа, был изучен фазовый состав цементного камня (рис. 3.55).

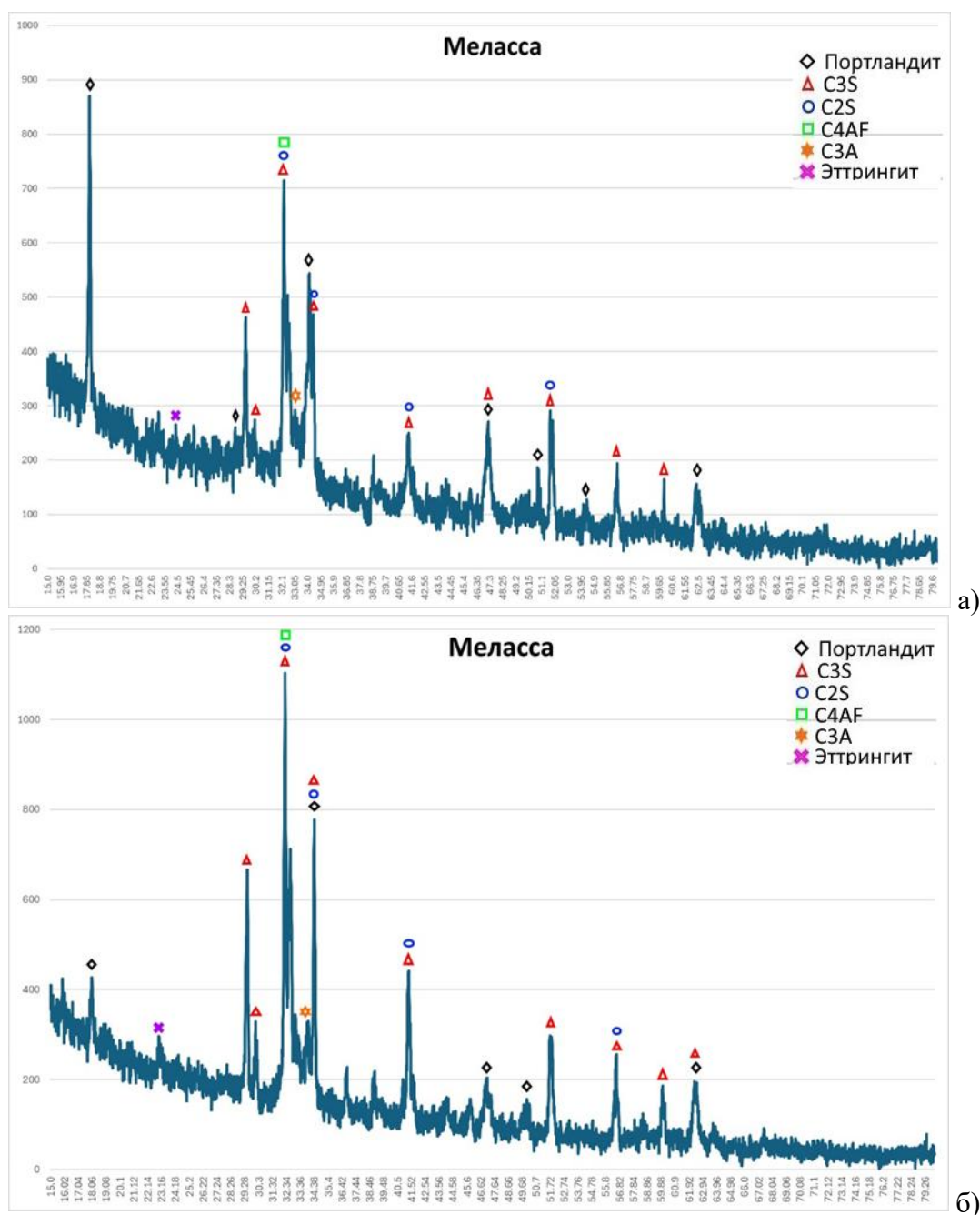


Рисунок 3.55 - Рентгенограммы Цемент 2 в присутствии мелассы (1 сут):  
а – дозировка 0,02 %; б – дозировка 0,2 %

При дозировке мелассы 0,02 % от массы Цемент 2 в возрасте 1 сут твердения наблюдали снижение интенсивности основных дифракционных отражений (рис. 3.55, а). При увеличении дозировки мелассы до 0,2 % (рис. 3.55, б) становится заметным эффект от замедления добавки: основной пик  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при угле  $2\theta=18,1$  составляет 424

(для сравнения, образец, содержащий 0,02 % мелассы при угле  $2\theta=18,1$  имеет дифракционное отражение, равное 870, у контрольного состава – 1156).

В возрасте 28 сут образец Цемент 2 в присутствии 0,2 % мелассы характеризуется снижением интенсивности дифракционных отражений по портландиту относительно контрольного состава (рис. 3.56). Помимо этого, отмечали увеличение интенсивности дифракционных отражений силикатов кальция, что свидетельствует о снижении степени гидратации цемента ( $\alpha_{28\text{сут}}=70\%$ ).

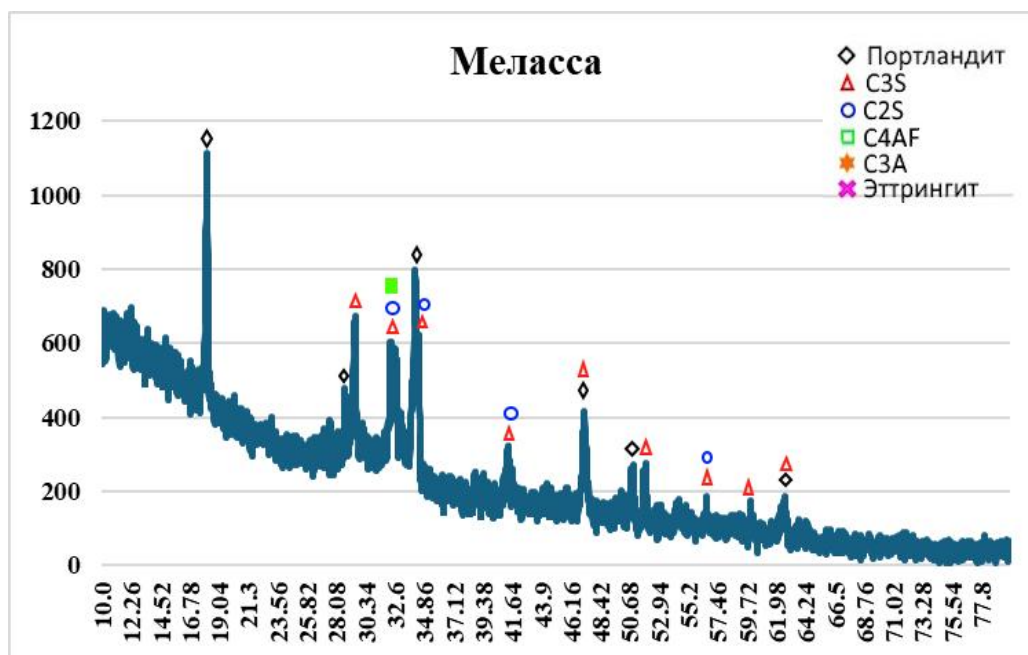


Рисунок 3.56 - Рентгенограммы цемента «Пролетарий» в присутствии 0,2 % мелассы в возрасте твердения 28 сут

Изучение микроструктуры цементного камня с помощью метода СЭМ (рис. 3.56) также подтверждает замедление гидратации цемента в присутствии мелассы в ранние сроки твердения по сравнению с контрольным образцом. Полученные данные показывают, что при введении 0,02 % добавки видны продукты гидратации в виде игольчатых кристаллов этtringита и пластинчатого портландита, также отмечается образования CSH геля (рис. 3.57, а). При этом размер новообразований меньше, чем у бездобавочного состава. Дальнейшее увеличение содержания мелассы настолько замедляет твердение цемента, что на полученных микрофотографиях отчетливо видны зерна цемента, на которых только начинают зарождаться продукты гидратации (рис. 3.57, в).

В возрасте 28 сут образец, содержащий 0,02 % мелассы по своей микроструктуре аналогичен контрольному составу (рис. 3.57, б). Однако при этом, образец,

содержащий 0,2 % добавки, характеризовался большей пористостью и меньшим количеством новообразований, а также неоднородной структурой цементного камня, что также подтверждает факт чрезмерного замедления гидратации цемента при применении высоких дозировок добавки (рис. 3.57, г).

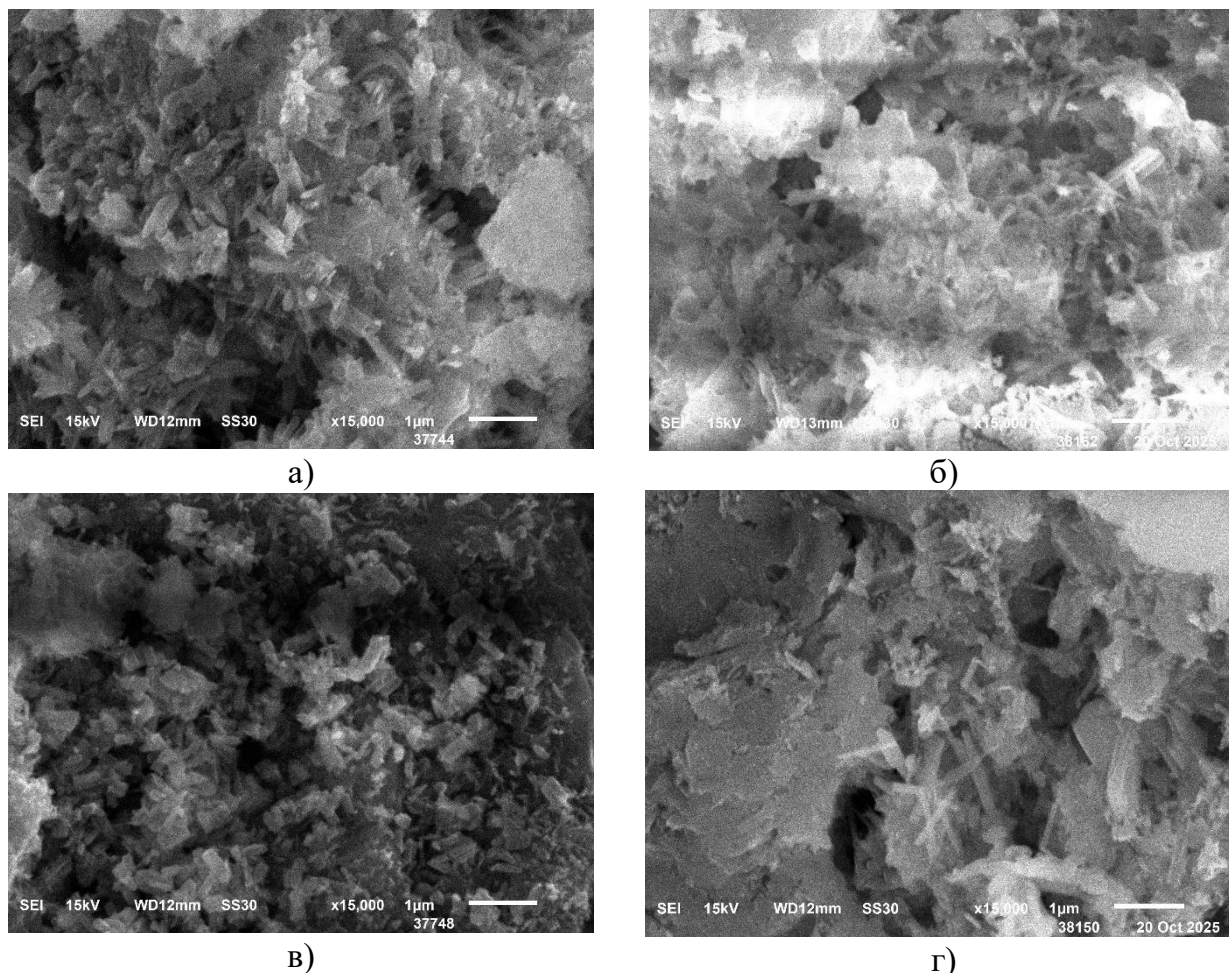


Рисунок 3.57 – Структура цементного камня с 0,02 % мелассы (а, б) и цемента с 0,2 % мелассы (в, г) в возрасте 1 (а, в) и 28 (б, г) сут

Таким образом, за счет адсорбции молекул мелассы на поверхности зерен  $C_3A$ , происходит замедление гидратации минерала на ранних этапах, что в последствии, после разрушения комплексов Меласса- $Ca^{2+}$ , приводит к быстрой реакции между молекулами воды и алюминатом кальция. За счет протекания данного процесса образование этtringита происходит скачкообразно, что может приводить к быстрому схватыванию цемента. Образование прочных нерастворимых комплексов Меласса- $Ca^{2+}$ , которые осаждаются на поверхности частиц цемента, не только замедляют рост кристаллов за счет перекрытия центров кристаллизации, но и снижают концентрации ионов кальция в системе, что напрямую влияет на дальнейший рост кристаллов портландита, а также C-S-H геля.

### 3.7 Изучение влияния тиоцианата натрия на свойства различных цементов

Тиоцианат натрия находится на втором месте по эффективности среди неорганических солей со щелочным катионом, использующихся в качестве ускорителя твердения цемента. В отличие от хлорида натрия (NaCl) применение NaSCN не вызывает негативного воздействия на арматуру в виде коррозии, поэтому может использоваться в цементной и бетонной промышленности.

NaSCN является высокоэффективным ускорителем твердения цемента и бетона, широко используется в качестве противоморозного агента при зимнем бетонировании. Применение добавки ускоряет производственные циклы при заливке: позволяет раньше снимать опалубку и увеличивать оборачиваемость оборудования в производстве ЖБИ [145].

Предполагается, что основной механизм влияния добавки на гидратацию цемента направлен на изменение ионного баланса раствора, а также на повышение реакционной способности силикатной фазы, в первую очередь  $C_3S$ .

Известно, что NaSCN является хорошо растворимой солью, которая в присутствии воды диссоциирует на ионы  $Na^+$  и  $SCN^-$ . Можно предположить, что увеличение количества щелочных ионов в растворе приводит к росту pH поровой жидкости, что способствует ускоренному растворению силикатных фаз клинкера, в первую очередь  $C_3S$ .

Для подтверждения вышеуказанного предположения были проведены исследования по изменению концентрации ионов в поровой жидкости, а также уровня pH для образца цемента «Пролетарий» в присутствии 0,2 % NaSCN (рис. 3.58).

Полученные данные показывают, что при добавлении в состав цемента тиоцианата натрия происходит увеличение pH поровой жидкости (рис. 3.58, а). Также был отмечен рост концентрации ионов  $Ca^{2+}$ , что может свидетельствовать об ускорении растворения силикатов кальция за счет вытеснения ионами  $Na^+$  части ионов  $Ca^{2+}$  из адсорбционного слоя на поверхности частиц цемента. Изменение ионного баланса в системе цемент-вода-тиоцианат натрия подтверждается результатами исследований Bonnera, Nowell и др. [139].

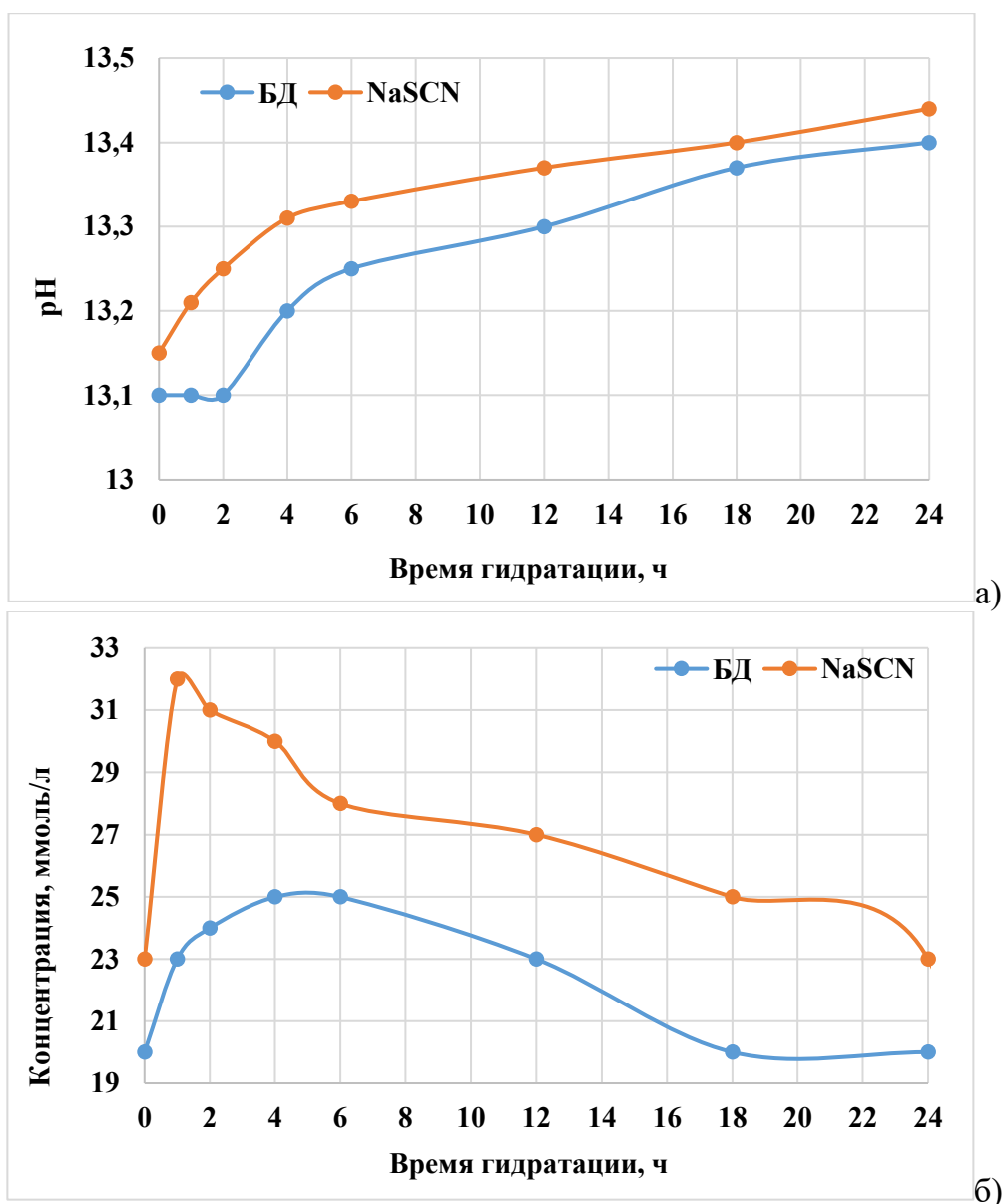
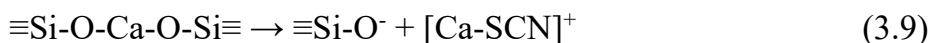


Рисунок 3.58 – Изменение pH (а) и концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  (а) в поровой жидкости Цемента 2 в присутствии 0,2 % NaSCN

Анион  $\text{SCN}^-$  характеризуется крупным ионным радиусом ( $r_i=0,14$  нм) и небольшой электронной плотностью, что свидетельствует о его низкой энергии гидратации. Такие анионы называются хаотропами, они легче теряют свою гидратную оболочку по сравнению с теми ионами, которые характеризуются большей плотностью заряда. Адсорбируясь на границе «минерал-вода», анионы  $\text{SCN}^-$  разрушают упорядоченную сетку водородных связей в гидратной оболочке, окружающей  $\text{C}_3\text{S}$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ), что способствует непосредственному контакту молекул воды с поверхностью частиц силикатов кальция.

На основании исследований авторов Gonzalez-Panicello, Torre и Palacios [146] с помощью метода РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) было

сделано предположение о том, что анион  $\text{SCN}^-$  способен к хемосорбции на поверхности  $\text{C}_3\text{S}$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) и формирует с поверхностным кальцием слабый легко замещаемый комплекс типа  $\equiv\text{Ca-SCN}$ , который временно стабилизирует атом кальция в переходном состоянии, облегчая разрыв его связи с кислородом в кристаллической решетке  $\text{C}_3\text{S}$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) по формуле 3.9.



Полученный комплекс  $[\text{Ca-SCN}]^+$  быстро гидролизуются водой, высвобождая ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SCN}^-$  обратно в раствор. Следовательно, анион  $\text{SCN}^-$  не расходуется в ходе проведения реакции, а многократно ускоряет разрыв связей  $\text{Ca-O}$  на поверхности  $\text{C}_3\text{S}$ .

Для определения физико-механических свойств цементов различного состава в присутствии  $\text{NaSCN}$  были заформованы образцы-балочки с использованием полифракционного песка (рис. 3.59). Содержание добавки варьировалось от 0,02–0,2 % от массы вяжущих материалов и коррелировало с работами [139, 146, 147].

Полученные данные показывают, что для составов на основе цементов «Новогуровский» наибольший прирост прочности в возрасте 1 сут твердения происходит при введении 0,05 %  $\text{NaSCN}$  ( $R_{\text{сж1}}=23,6$  МПа). Дальнейшее увеличение содержания добавки не влияет на изменение прочностных характеристик (рис. 3.59, а).

В возрасте 7 сут твердения чуть большей прочностью (+1,5 МПа относительно контрольного образца) характеризуются образцы с 0,05–0,2 % тиоцианата натрия. Установлено, что в возрасте 28 сут введение добавки не сказывается на изменении прочности: она сопоставима с контрольным составом.

При смене вяжущего на Цемент 2 в возрасте 1 сут твердения введение 0,1 % добавки позволяет увеличить прочность до  $R_{\text{сж1}}=17,0$  МПа (рис. 3.59, б). При рассмотрении прочности образцов, твердевших 7 сут, отмечено увеличение прочности при сжатии только у состава, содержащего 0,2 %  $\text{NaSCN}$ , и именно этот образец характеризуется аналогичными показателями прочности в возрасте 28 сут по сравнению с контрольным составом.

Замещение части цемента на тонкомолотый металлургический шлак и добавление тиоцианата натрия приводит к увеличению прочности цементных образцов прямо пропорционально повышению содержания соли в составе (рис. 3.59, в).

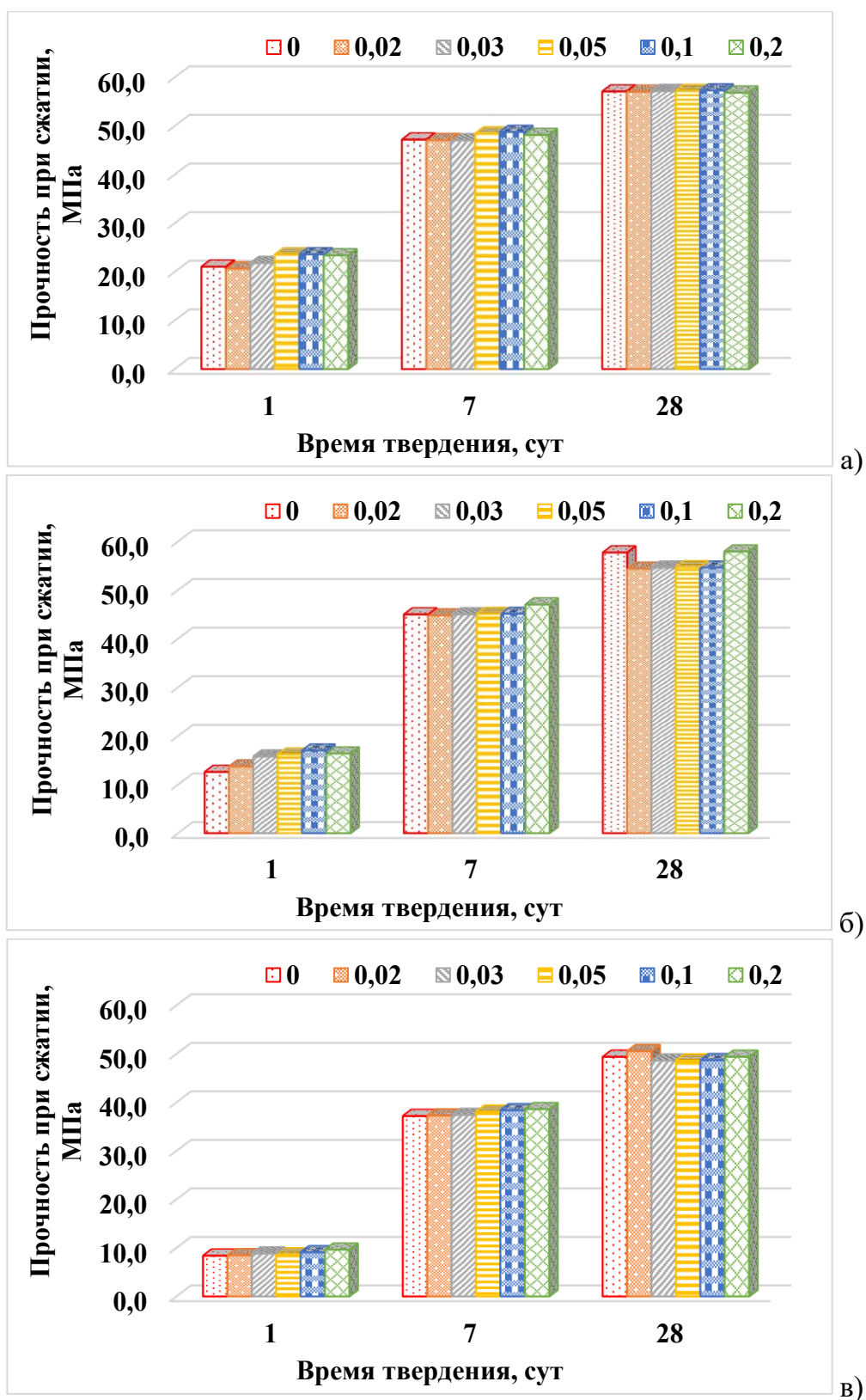


Рисунок 3.59 – Влияние NaSCN на прочность при сжатии цементов: а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

Наибольший прирост прочности на 1 сут достигается при использовании 0,2 % NaSCN ( $R_{сж1} = 9,6$  МПа). Тенденция сохраняется и в возрасте 7 сут, однако, к 28 сут

только образец, содержащий 0,02 % характеризуется немного большей прочностью (+1 МПа) относительно бездобавочного состава.

Получены зависимости изменения прочности образцов цементов в зависимости от дозировки NaSCN и времени твердения (рис. 3.60). Результаты показывают, что для всех изученных составов справедливы следующие закономерности: наибольший прирост по прочности в первые сутки твердения достигается при введении более 0,05 % NaSCN; в возрасте 28 сут твердения все составы характеризуются либо аналогичными, либо чуть меньшими значениями прочности.

Предполагается, что снижение прочности в возрасте 28 сут может происходить, во-первых, из-за интенсивного тепловыделения во время гидратации цемента в присутствии NaSCN, что может способствовать образованию микротрещин. Это подтверждается полученными результатами по исследованию температуры гидратации образцов Цемент 2 с различным содержанием NaSCN (рис. 3.61).

Увеличение содержания добавки в составе приводит к смещению начала изменения температуры относительно контрольного состава влево, что свидетельствует об ускорении процессов гидратации. Также была отмечена большая температура гидратации образцов цемента в присутствии тиоцианата натрия – 63 °C (по сравнению с 57 °C у контрольного образца), что также свидетельствует о процессах, приводящих к более раннему формированию цементного камня.

Во-вторых, снижение прочности может являться следствием чрезмерно быстрой гидратации, которая приводит к образованию менее упорядоченной и более грубой микроструктуры C-S-H геля, что подтверждается результатами исследования плотности структуры цементного камня (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Плотность образцов различных цементов в возрасте 28 сут в зависимости от дозировки NaSCN

| Состав                | Плотность образцов, кг/м <sup>3</sup> , при содержании мелассы, % |      |      |      |      |      |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                       | 0                                                                 | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,10 | 0,20 |
| Цемент 1              | 2290                                                              | 2290 | 2290 | 2295 | 2295 | 2270 |
| Цемент 2              | 2275                                                              | 2270 | 2270 | 2265 | 2265 | 2280 |
| Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» | 2260                                                              | 2270 | 2255 | 2250 | 2255 | 2260 |

Так, образцы, с более низкой прочностью относительно контрольного состава, характеризуются сниженными значениями по плотности, что косвенно подтверждает возможность образования менее плотной структуры цементного камня при интенсивной гидратации.

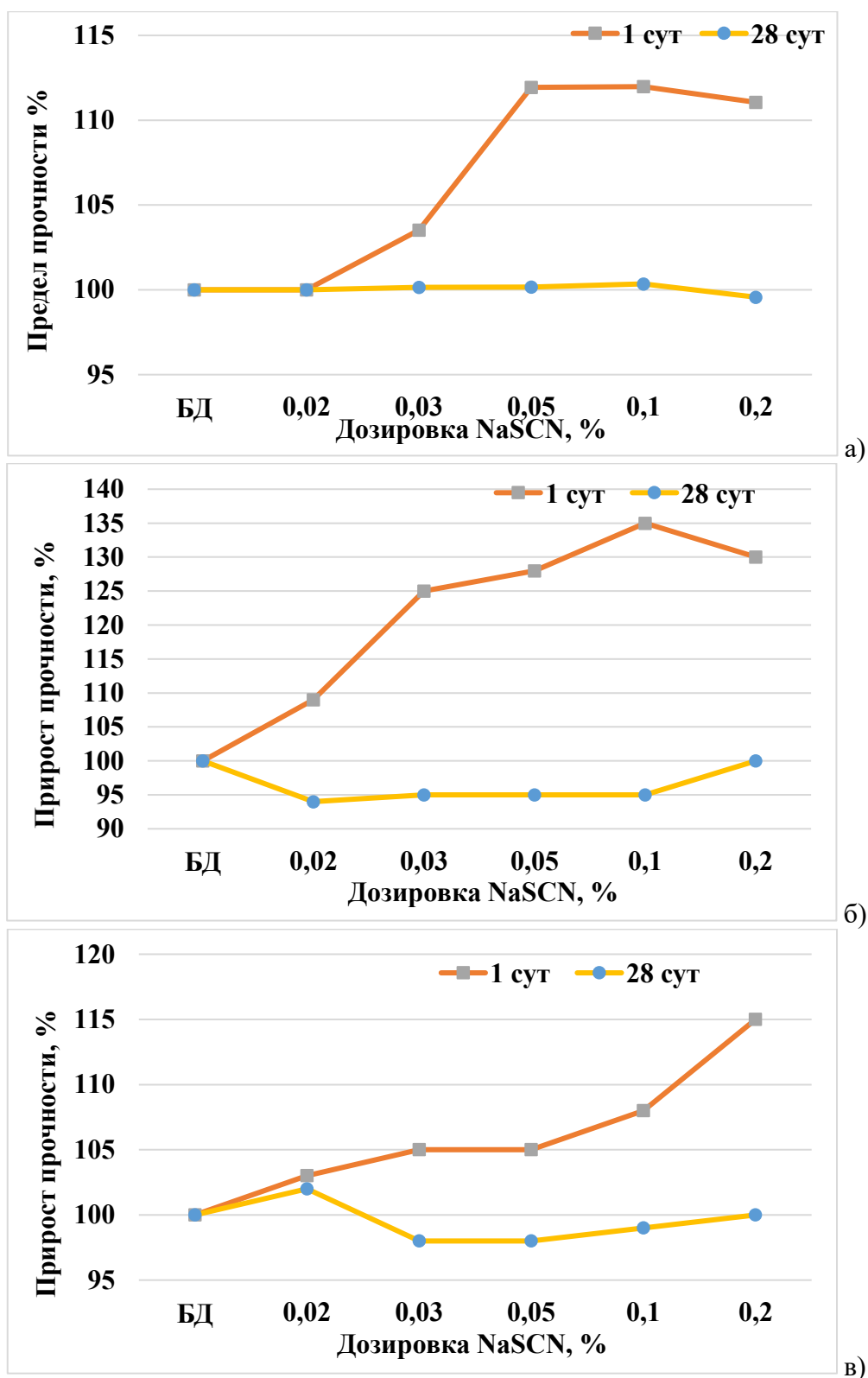


Рисунок 3.60 – Изменение прочности образцов цементов в зависимости от дозировки NaSCN: а – Цемент 1, б – Цемент 2, в – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК»

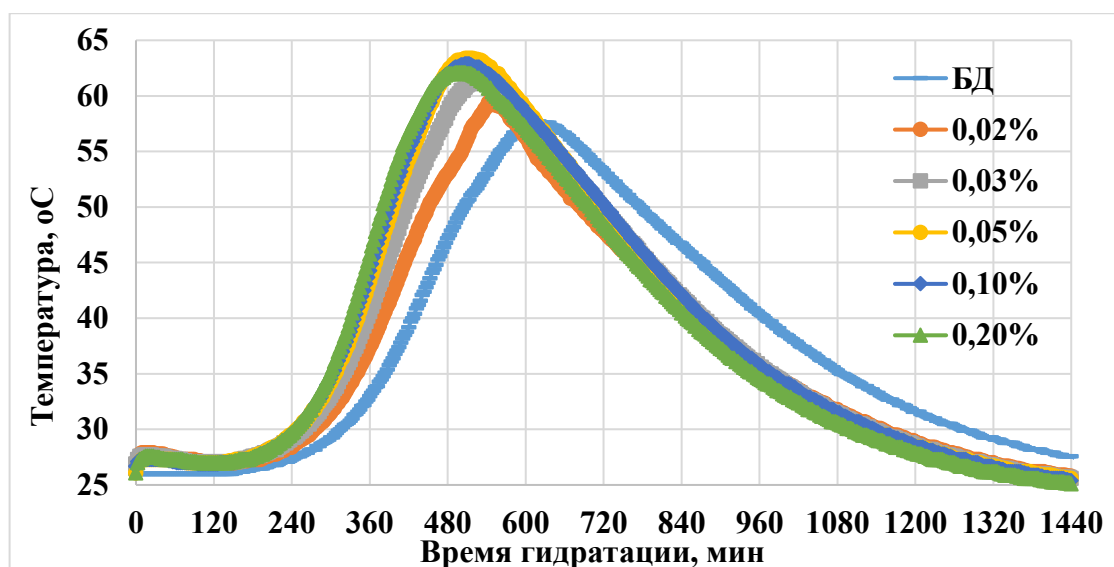


Рисунок 3.61 – Термограммы твердения Цемента 2 при введении в состав NaSCN

Для оценки влияния NaSCN на процессы гидратации клинкерных минералов, а также подтверждения вышеизложенных гипотез были проведены исследования фазового состава цементного камня Цемента 2 в присутствии 0,1 % тиоционата натрия. Определено, что на ранних этапах твердения (1 сут) введение в состав цемента 0,1 % NaSCN (рис. 3.62, а) приводит к увеличению интенсивности дифракционного отражения портландита при  $2\theta=18,1$  до 1200. Помимо этого, наблюдается снижение интенсивности пиков  $C_3S$ , что также подтверждает ускорение процессов твердения и увеличение степени гидратации цемента ( $\alpha_{1сут}=31\%$ ).

В возрасте 28 сут твердения (рис. 3.62, б), цементный камень характеризуется меньшими значениями интенсивности дифракционных отражений по силикатам кальция, по сравнению с контрольным образцом, что полностью коррелирует с результатами прочности. Цемент «Пролетарий» в присутствии 0,1 % NaSCN характеризовался степенью гидратации, равной  $\alpha_{28сут}=75\%$ .

Изучение микроструктуры полученных образцов цементного камня «Пролетарий» при введении в состав 0,1 % тиоцианата натрия подтверждает вышеизложенный механизм повышения ранней прочности: добавление соли способствует уплотнению структуры и образованию большего количества продуктов гидратации (рис. 3.63, а). При этом в возрасте 28 сут (рис. 3.63, б) наблюдается достаточное количество хорошо закристаллизованного C-S-H геля, однако при этом в теле цементного камня присутствуют микропоры размером до 10 нм, что негативно сказывается на прочности.

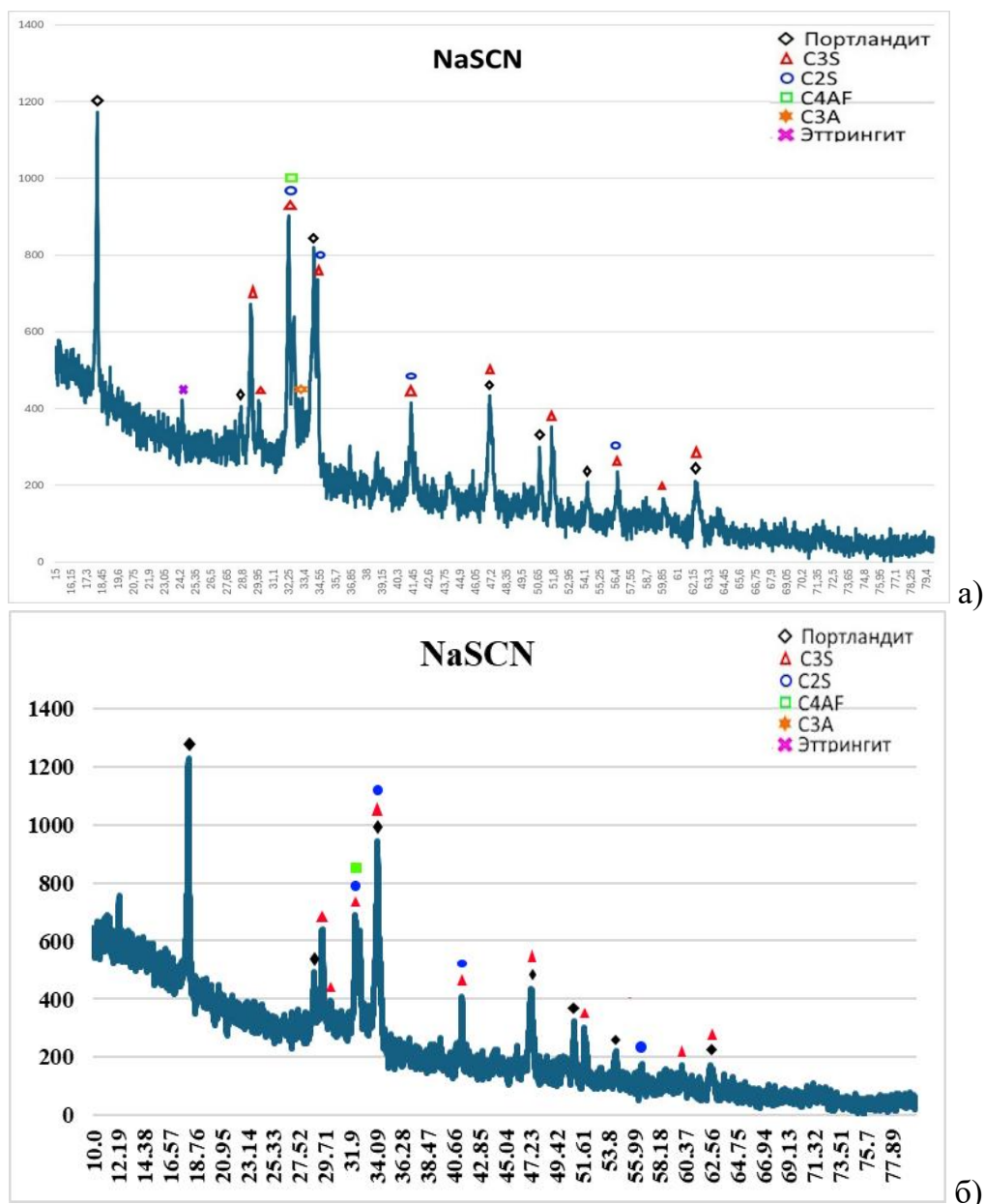


Рисунок 3.62 - Рентгенограммы Цемент 2 в присутствии 0,1 % NaSCN в различные сроки твердения: а – 1 сут; б – 28 сут

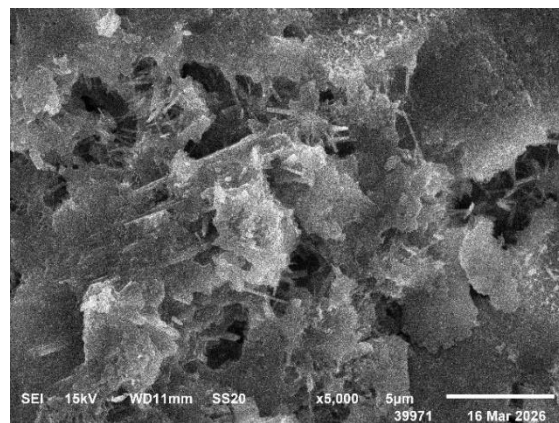
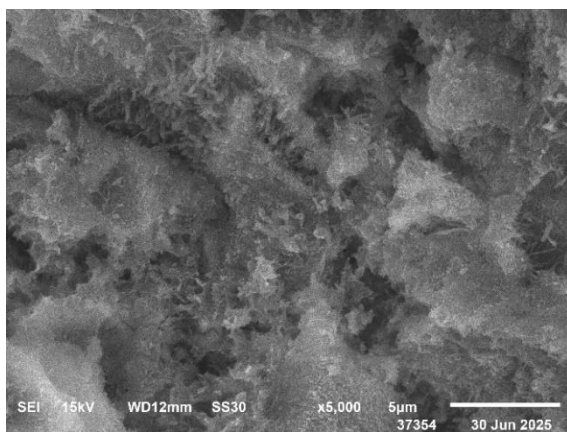


Рисунок 3.63 – Структура цементного камня с 0,1 % NaSCN при различном времени твердения: а - 1 сут, б – 28 сут

Таким образом, механизм интенсификации процесса гидратации цемента в присутствии NaSCN обусловлен изменением ионного баланса раствора. Это приводит к увеличению щелочности поровой жидкости и как следствие увеличению скорости реакции. Помимо этого, происходит ускорение гидратации силикатов кальция за счет того, что анион  $\text{SCN}^-$  участвует в разрушении связи Ca-O на поверхности  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$ , образуя комплекс  $[\text{Ca-SCN}]^+$ , который при взаимодействии с водой разрушается с образованием ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SCN}^-$ , что приводит к увеличению концентрации ионов кальция в поровом растворе и как следствие смещению скорости реакции в сторону образования продуктов гидратации.

### **3.8 Влияние модифицирующих добавок на прочность цементов при длительной гидратации**

Ранее в работе для всех образцов, содержащих различные добавки модификаторы, определяющей прочностью являлись значения, полученные в возрасте 28 сут твердения. Известно, что гидратация цемента не останавливается на этом этапе, соответственно цементный камень продолжает набирать свою прочность и дальше. Следовательно, необходимо рассмотреть влияние добавок на более длительном отрезке времени для того, чтобы определить их вклад в формирование прочности в условиях более длительной гидратации.

Для этого были повторно заформованы образцы цемента «Пролетарий» в присутствии добавок. Содержание добавок модификаторов было взято на основании показателей максимальной прочности, которые были получены в предыдущих исследованиях (п. 3.2–3.7). Полученные образцы хранили в водной среде в течение всего срока эксперимента (90 сут). Помимо показателей прочности с помощью метода прямого титрования отслеживали концентрацию гидроксил ионов (косвенное подтверждение наличия портландита) в воде хранения, а также измеряли уровень pH в системе. Предполагается, что с увеличением степени гидратации должно выделяться большее количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что будет коррелировать с прочностными характеристиками. Прочностные характеристики определяли в возрасте 1, 28 и 90 сут твердения на основании показателей прочности при сжатии цементно-песчаных призм размером 40x40x160 мм. Водородный показатель, а также концентрацию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  измеряли в возрасте 1, 3, 7, 28 и 90 сут.

Полученные результаты по прочностным характеристикам полностью

коррелируют с предыдущими данными, что подтверждает ранее изложенные механизмы влияния химических добавок на свойства цементов (рис. 3.64–3.65).

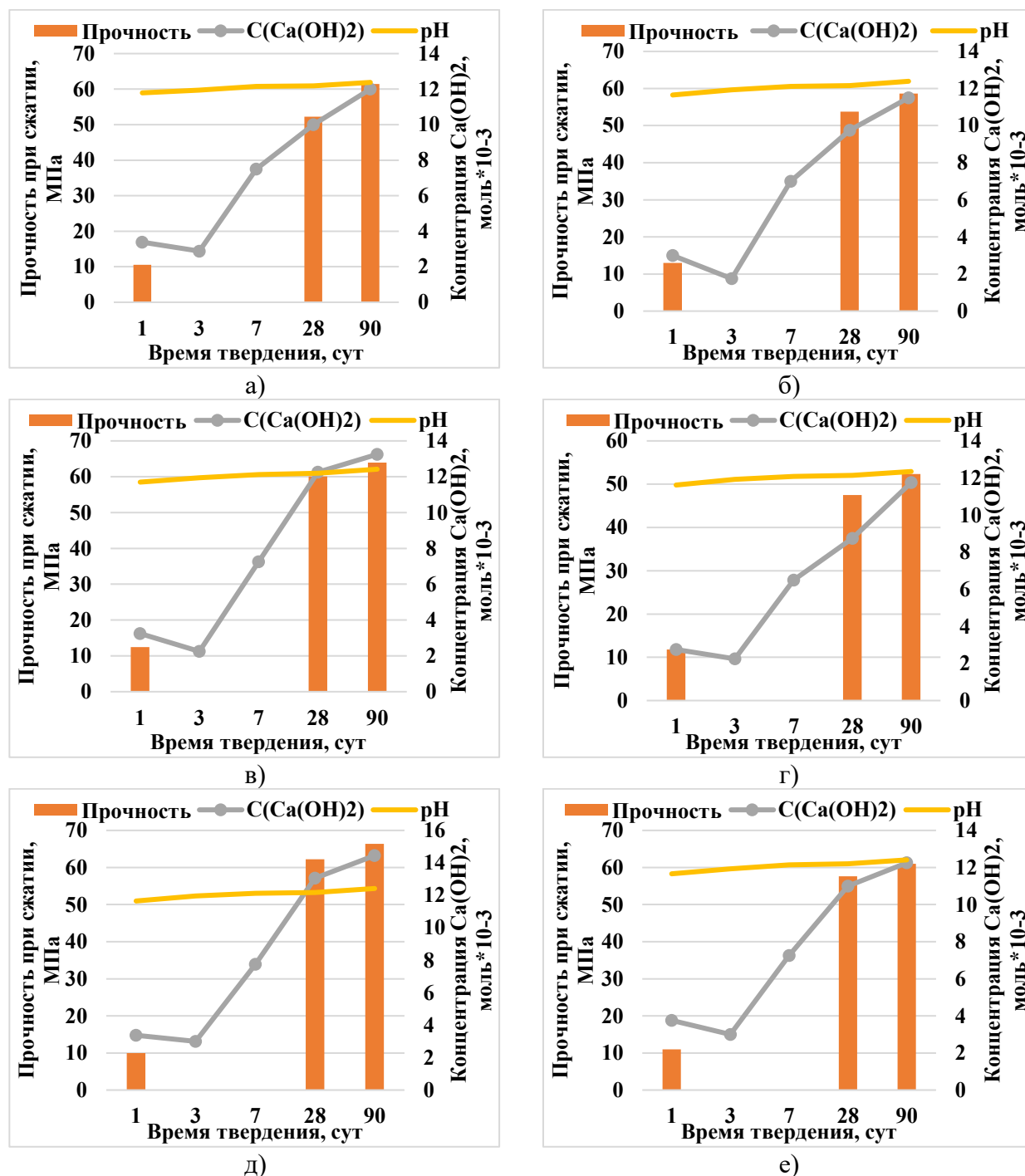


Рисунок 3.64 – Прочность образцов в присутствии алканоламинов, pH и концентрация  $\text{Ca(OH)}_2$  в растворе в зависимости от времени твердения: а – бездобавочный состав, б – 0,02 % ТЭА, в – 0,02 % ДЭИПА, г – 0,2 % ДЭИПА, д – 0,03 % ТИПА, е – 0,02 % МДЭА

В связи с тем, что данные по прочности в диапазоне 1–28 сут были описаны ранее, стоит подробнее рассмотреть полученные результаты в возрасте 90 сут. Так, контрольный образец характеризуется прочностью  $R_{сж90} = 61,5$  МПа (рис. 3.64, а), что на 9,3 МПа выше, чем в возрасте 28 сут ( $R_{сж28} = 52,2$  МПа). При использовании 0,02 %

ТЭА происходит снижение прочности до значений  $R_{сж90} = 58,6$  МПа (рис. 3.64, б), что объясняется снижением степени гидратации силикатной составляющей цемента при введении добавки.

Отдельное внимание стоит уделить образцам, содержащим ДЭИПА в составе. Введение 0,02 % диэтанализопропаноламина (рис. 3.64, в) позволяет увеличить прочность в возрасте 28 сут до  $R_{сж28} = 60$  МПа, что на 15 % больше контрольного состава. Однако, прирост прочности в возрасте 90 сут составляет лишь 4 МПа ( $R_{сж90} = 64$  МПа), что подтверждает утверждение об основном ускорении процессов гидратации  $C_2S$  в диапазоне 1-28 сут твердения за счет наличия в структуре молекулы одной изопропильной группы, благодаря которой удается получать хелатные комплексы типа  $[Fe(ДЭИПА)]^{3+}$  и растворять продукты реакции на поверхности силикатов кальция. В гл. 3.3 был описан случай передозировки ДЭИПА, в результате чего наблюдалось снижение прочности в возрасте 28 сут относительно бездобавочного состава. В возрасте 90 сут (рис. 3.64, г) ситуация не меняется –  $R_{сж90} = 52,3$  МПа, такая прочность является равнозначной с контрольным составом, но в возрасте 28 сут твердения.

Полученные данные по прочности в возрасте 90 сут еще раз подтверждают механизм влияния ТИПА на гидратацию цементов: введение 0,03 % добавки позволяет увеличить прочность на 8 %, что соответствует  $R_{сж90} = 66,4$  МПа (рис. 3.64, д). Применение данной добавки позволяет наиболее эффективно увеличить степень гидратации цемента. Последним изученным алканоломином в данном разделе является МДЭА. При его введении в состав цемента в количестве 0,02 % наблюдается прирост прочности относительно контрольного состава в возрасте 28 сут, однако, при дальнейшем твердении показатели выравниваются (рис. 3.64, е).

Анализируя данные по водородному показателю (рН), установлено, что с увеличением времени твердения происходит рост значений рН, в связи с тем, что образуется большее количество продуктов реакции, в том числе и  $Ca(OH)_2$ . Для всех изученных составов данные показатели получились равнозначными, следовательно, применение данного метода не является информативным.

При рассмотрении зависимости концентрации  $Ca(OH)_2$  от времени твердения образцов цемента в присутствии различных алканоломинов было определено, что полученные данные полностью коррелируют с показателями прочности. С увеличением значений  $R_{сж}$  происходит образование большего количества портландита,

что отражается на возрастании концентрации гидроксил ионов в растворе.

Было отмечено, что в возрасте 3 сут твердения наблюдается снижение концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  для всех составов. Объяснением причины возникновения данного явления могут служить следующие предположения:

1) В возрасте 1–2 сут твердения  $\text{C}_3\text{S}$  начинает гидратироваться, с выделением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в раствор. Концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  начинает быстро расти, что приводит к пересыщению системы относительно портландита. Параллельно происходит процесс, когда гипс еще присутствует в системе, следовательно алюминатная фаза связывается в этtringит ( $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ ), который не требует  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , соответственно поглощения его из раствора практически не осуществляется.

2) В возрасте 3 сут гипс в системе практически израсходован. Начинается вторичная реакция оставшегося  $\text{C}_3\text{A}$  (или продуктов его гидратации) с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием гидроалюминатов кальция (3.10):



Эта реакция активно связывает портландит из раствора, снижая его концентрацию. Одновременно с этим происходит замедление гидратации  $\text{C}_3\text{S}$  за счет образования оболочек из продуктов реакции. В результате поступление  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в раствор становится меньше, чем его расходование.

3) При дальнейшем твердении (7 сут и выше) большая часть  $\text{C}_3\text{A}$  уже прореагировала, следовательно прекращается связывание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . К тому же продолжается гидратация  $\text{C}_3\text{S}$  и начинается реакция между водой и  $\text{C}_2\text{S}$ . Следовательно скорость выделения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  снова превышает скорость его связывания или кристаллизации, поэтому его концентрация в растворе возрастает.

Аналогичными закономерностями обладают составы, содержащие тиоцианат натрия и мелассы. Так, введение характер изменения прочности при введении 0,1 % (рис. 3.65, а) и 0,2 % (рис. 3.65, б) добавки одинаков, но наибольшие значения (особенно в возрасте 1 сут) достигается при использовании максимально изученной дозировки  $\text{NaSCN}$ .

При этом, если в возрасте 28 сут твердения прочность при использовании добавки выше, чем у контрольного состава, то к 90 сут они становятся равнозначными. Применение мелассы в дозировке 0,02 % не сказывается на прочностных характеристиках, помимо этого содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в системе является паритетной с

контрольным составом (рис. 3.65, в). Однако, при увеличении содержания мелассы в составе до 0,2 % от массы вяжущего: на всех этапах твердения происходит замедление процессов гидратации вплоть до отсутствия прочности в возрасте 1 сут (при этом концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  также равняется нулю (рис. 3.65, г)). В возрасте 28 сут  $R_{\text{сж}28} = 49,8$  МПа, а  $C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (для контрольного состава  $C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 10 \cdot 10^{-3}$  моль/л). В более поздние сроки гидратации (90 сут)  $R_{\text{сж}90} = 54,5$  МПа (увеличение на 5,7 МПа относительно 28 сут) и  $C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 9,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

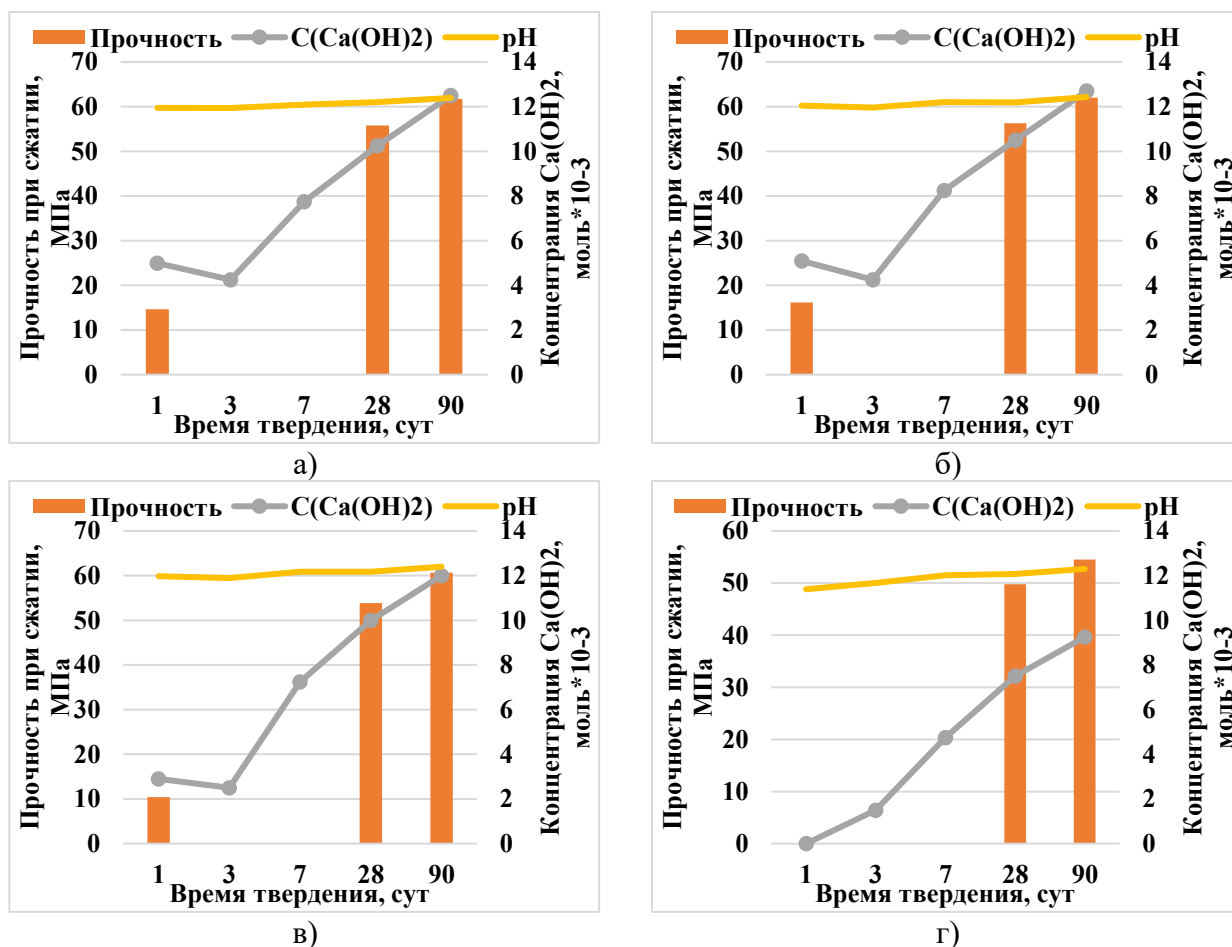


Рисунок 3.65 – Прочность образцов в присутствии добавок модификаторов, pH и концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в растворе в зависимости от времени твердения: а – 0,1 % тиоцианата натрия, б – 0,2 % тиоцианата натрия, в – 0,02 % мелассы, г – 0,2 % мелассы

Таким образом, полученные данные о влиянии изученных добавок на свойства цемента в более поздние сроки твердения еще раз подтверждают ранее полученные предположения, касаемые механизма действия добавок.

### 3.9 Влияние модифицирующих добавок на прочностные показатели цементов в зависимости от минералогического состава

Предполагается, что различные добавки по-разному влияют на процессы гидратации цементов в зависимости от их минералогического состава (содержания клинкерных минералов), так как механизм действия добавок направлен на интенсификацию конкретных фаз в цементе.

Ниже приведены минералогические составы двух изученных цементов: Цемент 1 и Цемент 2 (табл. 3.7). Было отмечено, что основные различия наблюдаются в количестве минералов  $C_2S$ ,  $C_3A$  и  $C_4AF$ .

Таблица 3.7 – Расчетный минералогический состав цементов, используемых в работе

| Цемент   | Минералогический состав, мас. % |        |        |         |
|----------|---------------------------------|--------|--------|---------|
|          | $C_3S$                          | $C_2S$ | $C_3A$ | $C_4AF$ |
| Цемент 1 | 64,3                            | 6,5    | 3,5    | 10,6    |
| Цемент 2 | 65,3                            | 13,2   | 5,0    | 13,4    |

Для наглядной интерпретации полученных результатов были построены таблицы изменения прочности образцов (относительно контрольных составов) в процентном отношении от применяемого вяжущего для каждой изученной добавки (табл. 3.8–3.13).

В первую очередь было рассмотрено влияние ТЭА в различных дозировках на прочность цементов различного минералогического состава (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Изменение прочности образцов в присутствии ТЭА в зависимости от минералогического состава цемента

| Содержание ТЭА, % | Прирост прочности относительно контрольных составов, % |        |          |        |                       |        |
|-------------------|--------------------------------------------------------|--------|----------|--------|-----------------------|--------|
|                   | Цемент 1                                               |        | Цемент 2 |        | Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» |        |
|                   | 1 сут                                                  | 28 сут | 1 сут    | 28 сут | 1 сут                 | 28 сут |
| 0,02              | 12                                                     | -1     | 29       | 0      | 29                    | 4      |
| 0,03              | 13                                                     | -1     | 33       | 3      | 30                    | 4      |
| 0,05              | 11                                                     | -2     | 24       | 3      | 27                    | 2      |
| 0,1               | 8                                                      | -3     | 17       | -1     | 19                    | 1      |
| 0,2               | 5                                                      | -8     | -3       | -4     | -20                   | 0      |

В связи с тем, что механизм действия ТЭА в первую очередь связан с ускорением гидратации минерала  $C_3A$  (наибольший прирост должен наблюдаться на том цементе, где содержание трехкальцевого алюмината выше). Данная закономерность подтверждается полученными результатами: прирост по прочности в ранние сроки твердения (1 сут) на Цементе 2 достигается 33 % (при содержании 0,03 % ТЭА), в то

время как на Цементе 1 данный прирост составляет лишь 13 % при аналогичной дозировке добавки. В возрасте 28 сут значения по прочности носят равнозначных характер с той лишь разницей, что при максимально изученном содержании добавки на Цементе 1 наблюдается снижение прочности на 8 % по сравнению с составом на основе Цемента 2 (снижение составляет 4 %).

Аналогичная картина наблюдается при замещении части цемента шлаком (при сравнении системы на основе Цемент 2 и Цемент 2 + ТМШ «НЛМК») с той лишь разницей, что при введении 0,2 % ТЭА происходит снижение прочности на 20 %, что может быть объяснено сильным замедлением гидратации  $C_3S$ , т.к. массовая доля добавки по отношению к силикату кальция выше за счет замещения цемента шлаком.

Таким же образом была построена таблица изменения прочности от дозировки ДЭИПА в зависимости от минералогического состава цемента (табл. 3.9). Диэтанализопропаноламин имеет гибридную молекулу и по своим свойствам располагается между ТЭА и ТИПА, следовательно ее вклад в механизм гидратации также носит комбинированный характер: в большей степени проявляется влияние на  $C_3A$ , в меньшей степени на  $C_2S$  и  $C_4AF$ .

Таблица 3.9 – Изменение прочности образцов в присутствии ДЭИПА в зависимости от минералогического состава цемента

| Содержание ДЭИПА, % | Прирост прочности относительно контрольных составов, % |        |          |        |                       |        |
|---------------------|--------------------------------------------------------|--------|----------|--------|-----------------------|--------|
|                     | Цемент 1                                               |        | Цемент 2 |        | Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» |        |
|                     | 1 сут                                                  | 28 сут | 1 сут    | 28 сут | 1 сут                 | 28 сут |
| 0,02                | 7                                                      | 6      | 23       | 9      | 17                    | 7      |
| 0,03                | 10                                                     | 4      | 34       | 12     | 12                    | 7      |
| 0,05                | 9                                                      | 4      | 40       | 7      | 12                    | 7      |
| 0,1                 | -3                                                     | 0      | 21       | -2     | -6                    | -6     |
| 0,2                 | -5                                                     | -8     | 14       | -10    | -12                   | -14    |

Действительно, в системе на основе Цемента 2, где наибольшее содержание  $C_3A$ , наблюдается значительно больший прирост по прочности в ранние этапы твердения (прирост 40 % при дозировке 0,05 % относительно контрольного состава). При этом, на Цементе 1 ранняя прочность увеличивается лишь на 10 % при введении 0,03 % ДЭИПА. В возрасте 28 сут образцы на основе Цемента 1 характеризуются повышением прочности на 6 % при введении в состав 0,02 % ДЭИПА (при введении ТЭА наблюдали снижение прочности относительно бездобавочного состава). Повышение содержания добавки свыше 0,05 % приводит к снижению прочностных показателей. Для образцов

на основе Цемент 2 введение до 0,03% ДЭИПА позволяет увеличить прочность на 12 % (что в 2 раза выше, чем на Цементе 1). Дальнейшее увеличение содержания добавки также приводит к снижению прочностных характеристик.

При рассмотрении влияния ДЭИПА на прочность образцов на основе Цемент 2 + ТМШ «НЛМК», введение добавки вносит гораздо меньший вклад в развитие ранней прочности (прирост 17 % при введении 0,02 % добавки) по сравнению с ТЭА, однако, прочность в возрасте 28 сут увеличивается на 7 %, что выше аналогичных составов на основе ТЭА (таблица 3.8).

Полученные значения по влиянию ТИПА на прочностные характеристики цементов различного минералогического состава (табл. 3.10) показывают, что на прочность образцов на основе Цемент 1 ТИПА вносит весьма посредственный вклад: оптимальная дозировка для повышения ранней прочности (+9 %) составляет 0,1 % в то время, как для повышения прочности на 7 % в возрасте 28 сут требуется 0,03 % ТИПА. При этом введение ТИПА в Цемент 2 позволяет не только увеличить конечную прочность (+15 %), но и раннюю (+22 %) при дозировке добавки 0,03 % от массы цемента.

Таблица 3.10 – Изменение прочности образцов в присутствии ТИПА в зависимости от минералогического состава цемента

| Содержание ТИПА, % | Прирост прочности относительно контрольных составов, % |        |          |        |                       |        |
|--------------------|--------------------------------------------------------|--------|----------|--------|-----------------------|--------|
|                    | Цемент 1                                               |        | Цемент 2 |        | Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» |        |
|                    | 1 сут                                                  | 28 сут | 1 сут    | 28 сут | 1 сут                 | 28 сут |
| 0,02               | 0                                                      | 4      | 11       | 8      | 8                     | 18     |
| 0,03               | 5                                                      | 7      | 22       | 15     | 1                     | 19     |
| 0,05               | 7                                                      | 6      | 15       | 11     | 4                     | 19     |
| 0,1                | 9                                                      | 4      | 14       | 9      | -1                    | 20     |
| 0,2                | 8                                                      | 1      | 13       | 3      | 1                     | 23     |

Было отмечено, что введение добавки позволяет получить высокий прирост по прочности в возрасте 28 сут на системе вяжущих Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» (+19–23 %), что является наибольшим значением среди изученных добавок.

Отсюда следует, что применение ТИПА в цементах с высоким содержанием  $C_2S$  и  $C_4AF$  благоприятно воздействует на формирование более высокой прочности цементного камня.

Последним среди изученных представителей алканоламинов является МДЭА. Данные по изменению прочностных характеристик, в зависимости от дозировки

добавки, выраженные в виде отношения прочностей образцов с добавкой к контрольному составу представлены в табл. 3.11.

Как было описано ранее, молекула МДЭА способна образовывать хелатные комплексы только с ионами железа и алюминия, следовательно, наиболее эффективное положительное влияние на формирование прочности будет наблюдаться на цементах с высоким содержанием  $C_4AF$  и  $C_2S$ . Для цементов 1 и 2 сумма данных минералов по клинкеру составляет 17,1 и 26,6 % соответственно.

Таблица 3.11 – Изменение прочности образцов в присутствии МДЭА в зависимости от минералогического состава цемента

| Содержание МДЭА, % | Прирост прочности относительно контрольных составов, % |        |          |        |                       |        |
|--------------------|--------------------------------------------------------|--------|----------|--------|-----------------------|--------|
|                    | Цемент 1                                               |        | Цемент 2 |        | Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» |        |
|                    | 1 сут                                                  | 28 сут | 1 сут    | 28 сут | 1 сут                 | 28 сут |
| 0,02               | 3                                                      | 7      | 14       | 12     | 10                    | 11     |
| 0,03               | 10                                                     | 11     | 7        | 11     | 8                     | 11     |
| 0,05               | 11                                                     | 13     | 6        | 9      | 8                     | 11     |
| 0,1                | 12                                                     | 12     | 3        | 8      | 7                     | 7      |
| 0,2                | 12                                                     | 11     | -2       | 2      | 6                     | 3      |

Было отмечено, что для составов на основе Цемент 1 при содержании добавки от 0,03 %, прочность на сжатие в ранние и поздние сроки твердения увеличивается в среднем на 10–13 %. Для составов на основе Цемента 2 введение МДЭА только лишь в дозировке 0,02 % позволяет получить прирост прочности на 14 и 12 % в 1 и 28 сут твердения соответственно. Дальнейшее повышение содержания добавки приводит к снижению прочностных характеристик. Такое явление можно объяснить тем, что молекула МДЭА характеризуется меньшим размером в сравнении с изученными алканоламинами, за счет чего она способна более эффективно перекрывать поверхность минералов для дальнейшей гидратации. При замещении части цемента на тонкомолотый металлургический шлак применение МДЭА в диапазоне дозировок 0,02–0,1% позволяет увеличить прочность в среднем на 10 %.

В связи с тем, что основное воздействие МДЭА на процессы гидратации цемента направлено на растворение продуктов реакции и ускорение твердения  $C_2S$ , нельзя однозначно выделить четкую взаимосвязь между силой действия добавки и минералогическим составом цемента. Стоит лишь отметить, что в составах с более высоким содержанием  $C_4AF$  и  $C_2S$  стоит ожидать большего эффекта от применения метилдиэтанолamina.

Определено, что основное влияние тиоцианата натрия на процессы ускорения гидратации цемента сводится к изменению ионного баланса, а также ускорению гидратации минералов  $C_3S$  и  $C_2S$ , то можно предположить, что наибольший эффект от применения добавки должен наблюдаться на цементах с высоким содержанием силикатов кальция (табл. 3.12).

Таблица 3.12 – Изменение прочности образцов в присутствии NaSCN в зависимости от минералогического состава цемента

| Содержание NaSCN, % | Прирост прочности относительно контрольных составов, % |        |          |        |                       |        |
|---------------------|--------------------------------------------------------|--------|----------|--------|-----------------------|--------|
|                     | Цемент 1                                               |        | Цемент 2 |        | Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» |        |
|                     | 1 сут                                                  | 28 сут | 1 сут    | 28 сут | 1 сут                 | 28 сут |
| 0,02                | 0                                                      | 0      | 9        | -6     | 3                     | 2      |
| 0,03                | 3,5                                                    | 0      | 25       | -5     | 5                     | -2     |
| 0,05                | 12                                                     | 0      | 28       | -5     | 5                     | -2     |
| 0,1                 | 12                                                     | 0      | 35       | -5     | 8                     | -1     |
| 0,2                 | 11                                                     | -0,5   | 30       | 0      | 15                    | 0      |

Полученные результаты показывают, что для образцов на основе Цемента 1 наибольший прирост прочности 12 % достигается при введении 0,03–0,05 % NaSCN, где содержание  $C_3S$  и  $C_2S$  составляет 17,1%.

При смене Цемента 2, где содержание силикатов кальция составляет 78,5 %, введение 0,1 % тиоцианата натрия увеличивает прочность образцов на 30 % , что полностью коррелирует с механизмом действия добавки при гидратации цемента.

При замене части Цемента 2 на ТМШ, наблюдали увеличение прочности на 15 % относительно контрольного состава только при максимально изученной дозировке добавки.

Тиоцианат натрия является робастной добавкой, позволяющей увеличивать раннюю прочность цементов и бетонов на их основе вне зависимости от минералогического состава. Однако, наиболее ярко выраженный эффект наблюдается на цементах с высоким содержанием силикатов кальция.

Действие мелассы в качестве замедлителя схватывания и твердения цемента в первую очередь зависит от содержания  $C_3A$  в составе (т.к. адсорбция молекул мелассы происходит непосредственно на зернах алюмината кальция). Так, Цемент 2 содержит в своем составе порядка 5,0 %  $C_3A$  (в пересчете на клинкер), в то время как у цемента Цемент 1 данное число составляет 3,5 %. Снижение количества цемента при замещении его ТМШ приводит к тому, что даже при самой низкой изученной

дозировке (0,02 % от массы вяжущего) происходит снижение прочности в ранние сроки твердения. Данный эффект объясняется тем, что фактически доля добавки по отношению к клинкерной части увеличилась на 22,2 %.

Таблица 3.13 – Изменение прочности образцов в присутствии мелассы в зависимости от минералогического состава цемента

| Содержание Мелассы, % | Прирост прочности относительно контрольных составов, % |        |          |        |                       |        |
|-----------------------|--------------------------------------------------------|--------|----------|--------|-----------------------|--------|
|                       | Цемент 1                                               |        | Цемент 2 |        | Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» |        |
|                       | 1 сут                                                  | 28 сут | 1 сут    | 28 сут | 1 сут                 | 28 сут |
| 0,02                  | 7                                                      | 5      | 10       | 5      | -9                    | 1      |
| 0,03                  | 3                                                      | 4      | 1        | 5      | -13                   | 5      |
| 0,05                  | -3                                                     | 4      | -3       | 5      | -23                   | 9      |
| 0,1                   | -16                                                    | 5      | -50      | 4      | -75                   | 7      |
| 0,2                   | -88                                                    | 5      | -100     | -12    | -100                  | 1      |

Таким образом, вне зависимости от типа и минералогического состава цемента применение мелассы позволит увеличить сроки схватывания и твердения цемента, тем самым улучшая сохраняемость бетонных смесей на его основе. Для каждого конкретного случая необходимо провести дополнительные испытания по определению эффективной дозировке добавки. Наиболее предпочтительный диапазон дозировок находится в интервале 0,02–0,05 %.

### 3.10 Выводы

1. Изучено влияние четырех представителей класса алканолламинов – триэтаноламина, диэтанолизопропаноламина, триизопропаноламина и метилдиэтаноламина, а также мелассы и тиоцианата натрия на свойства цементов, отличающихся минералогическим составом. Установлено, что в зависимости от своего химического строения изученные добавки по-разному влияют на процессы гидратации и структурообразования цементного камня в зависимости от его состава.

2. Введение триэтаноламина в диапазоне 0,02–0,05 % позволяет увеличить раннюю прочность на 10–30 % в зависимости от состава цемента. При этом дальнейшее увеличение дозировки приводит к снижению показателей прочности за счет адсорбции молекул ТЭА на  $C_3S$  и замедлению процессов твердения. Подтверждено, что основной механизм гидратации в присутствии добавки направлен на ускорение гидратации  $C_3A$  за счет образования хелатных комплексов  $[Ca(ТЭА)]^{2+}$  и  $[Al(ТЭА)]^{3+}$ , которые способствуют растворению этtringита, что освобождает поверхность цементных зерен для дальнейшей гидратации. Наибольший эффект от применения ТЭА достигается при

использовании цементов с высоким содержанием алюмината кальция, а также при применении тонкомолотого металлургического шлака в составе цемента.

3. Триизопропаноламин за счет наличия трех стерически разветвленных изопропильных групп, способен образовывать хелатные комплексы с ионами  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Взаимодействуя с продуктами реакции гидратации цемента, за счет образования комплексов  $[Al(ТИПА)]^{3+}$  и  $[Fe(ТИПА)]^{3+}$ , применение добавки позволяет «обнажать» поверхность двухкальциевого силиката кальция от продуктов реакции, что приводит к его дальнейшему взаимодействию с водой и как следствие увеличению степени гидратации. Установлено, что наибольший эффект от применения ТИПА наблюдается на цементах с высоким содержанием  $C_2S$  и  $C_4AF$  в диапазоне дозировок 0,03–0,1 % от массы вяжущих материалов. К тому же, ТИПА обладает синергетическим эффектом при совместном применении с минеральными добавками – выступая в роли органической щелочи молекула ТИПА увеличивает щелочность системы, что приводит к ускорению пуццолановой реакции, а также за счет образования хелатных комплексов с ионами металлов, способствует растворению пассивирующего слоя на частицах шлака, что, способствует его активации, которая приводит к увеличению прочности в возрасте 28 сут более чем на 20 %.

4. Применение диэтанализопропаноламина в дозировках 0,03–0,05 % позволяет увеличить активность цементов в ранние (+ 40 %), так и в поздние сроки твердения (+ 12 %) за счет своего гибридного строения молекулы. Механизм действия добавки в цементной системе направлен не только на дестабилизацию продуктов реакции (этtringита или моносulьфоалюмината кальция) за счет образования комплексов  $[Fe(ДЭИПА)]^{3+}$  и  $[Al(ДЭИПА)]^{3+}$  и высвобождении свободной поверхности для дальнейшей гидратации, но и в изменении сульфатного баланса в системе, приводящего к увеличению концентрации ионов  $Ca^{2+}$  в поровом пространстве и как следствие ускорению осаждения  $Ca(OH)_2$  и гидратации силикатов кальция. Установлено, что наибольший эффект от применения добавки наблюдается при ее использовании в цементах, содержащих повышенное количество минералов  $C_3A$ ,  $C_4AF$  и  $C_2S$ .

5. Установлено, что метилдиэтанолaмин способен образовывать прочные хелатные комплексы только с ионами  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , благодаря которым удается достичь большей степени гидратации силикатов кальция, что приводит к уплотнению структуры и увеличению прочности цементного камня. За счет ускорения процессов

гидратации высвобождение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  с поверхности силикатов кальция приводит к ускорению разрушения силикатной решетки и росту фазы C-S-H. Наиболее эффективная дозировка МДЭА составляет 0,02–0,03 %. Именно в таком интервале удается получить наибольший прирост прочности в возрасте 1 (+ 14 %) и 28 (+ 13 %) сут твердения. Установлено, что наибольшими увеличением прочности характеризуются цементы с высоким содержанием  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$  в составе.

6. Применение мелассы в качестве модифицирующей добавки для цемента обусловлено ее способностью увеличивать сохраняемость смесей и растворов за счет адсорбции молекул на поверхности  $\text{C}_3\text{A}$ . Образование прочных нерастворимых комплексов Меласса- $\text{Ca}^{2+}$ , которые осаждаются на поверхности частиц цемента, не только замедляют рост кристаллов за счет перекрытия центров кристаллизации, но и снижают концентрации ионов кальция в системе, что напрямую влияет на дальнейший рост кристаллов портландита, а также C-S-H геля. Превышение дозировки 0,03 % для цементных систем приводит к снижению прочности в ранние сроки твердения, но за счет образования более равномерной структуры удается увеличить прочность в возрасте 28 сут в среднем на 5 %. При совместном использовании со шлаком в дозировке 0,05 % происходит снижение прочности в возрасте 1 сут на 23 %, однако удается увеличить прочность в возрасте 28 сут на 9 % относительно бездобавочного состава.

7. Предположено, что механизм интенсификации процесса гидратации цемента в присутствии  $\text{NaSCN}$  обусловлен изменением ионного баланса раствора. Это приводит к увеличению щелочности поровой жидкости и как следствие увеличению скорости реакции, а также за счет ускорения гидратации силикатов кальция, которая обусловлена разрушением упорядоченной сетки водородных связей в гидратной оболочке в присутствии аниона  $\text{SCN}^-$ . Помимо этого, анион  $\text{SCN}^-$  участвует в разрушении связи Ca-O на поверхности силикатов кальция, образуя комплекс  $[\text{Ca-SCN}]^+$ , который при взаимодействии с водой разрушается с образованием ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SCN}^-$ , что приводит к увеличению концентрации ионов кальция в поровом растворе и как следствие смещению скорости реакции в сторону образования продуктов гидратации. Определено, что наиболее эффективные дозировки лежат в диапазоне 0,05–0,2 % от массы вяжущих. Такое количество добавки позволяет увеличить раннюю прочность образцов на 35 % относительно бездобавочного состава. Наибольший

прирост прочности наблюдается на цементах с высоким содержанием силикатов кальция.

8. Установлено, что характер влияния добавок на прочность цемента в возрасте 90 сут полностью коррелирует с данными, полученными в возрасте 28 сут твердения. Определено, что характер изменения прочности согласуется с предложенными механизмами действия добавок. Использование информации о количестве  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , выделяющегося в ходе гидратации цемента в жидкую фазу, может быть использовано в качестве индикатора изменений, происходящих при твердении цементного камня. Подтверждено, что изученные добавки не только увеличивают степень гидратации за счет ускорения процессов при твердении цемента, но и позволяют получить более плотную и совершенную структуру, что положительно сказывается на формировании прочности.

## ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ТАГУЧИ

### 4.1 Комплексное изучение влияния добавок на свойства цементов с помощью метода Тагучи

Для изучения комплексного влияния ранее изученных добавок на свойства цементов использовали метод Тагучи, который нашел широкое применение в управлении контролем качества, проектировании и производстве продукции [148, 149].

Данный метод позволяет выбрать три различные методики расчета оптимальных значений: «больше – лучше», «меньше – лучше» и «оптимальный вариант – лучше». В зависимости от исследуемого параметра для работы были выбраны методики расчета полученных значений по варианту «больше – лучше» и «меньше – лучше».

На первом этапе работы изучено влияние добавок на свойства трех различных бездобавочных цементов: «ЛЦО-0», «ЛЦН-0» и «ЛЦФ-0», полученных совместным помолом соответствующего клинкера и гипса в лабораторной шаровой мельнице. Выбор данных клинкеров был обусловлен различием их минералогического состава, а также географией производства (табл. 2.1 и 2.2).

В качестве исследуемых веществ выступали ранее изученные добавки: триэтаноламин (ТЭА), диэтанализопропаноламин (ДЭИПА), триизопропаноламин (ТИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА), тиоционат натрия (NaSCN) и меласса.

В табл. 4.1 представлена матрица планирования эксперимента по методу Тагучи, где ТЭА –  $X_1$ ; ДЭИПА –  $X_2$ ; ТИПА –  $X_3$ ; NaSCN –  $X_4$ ; МДЭА –  $X_5$ ; Меласса –  $X_6$ ).

Для определения зависимости прочностных характеристик на основании матрицы планирования эксперимента (табл. 4.1), были приготовлены растворы, с помощью которых затворяли цементы. Дополнительно вводили триизобутилфосфат (TiBP) в количестве 0,05 % в качестве пеногасителя, так как часть исследуемых добавок обладает способностью повышенного воздухововлечения в цементно-песчаную смесь.

Формование образцов-балочек размером 40x40x160 мм осуществляли на основании ГОСТ 30744–2001 [110]. Испытания по определению прочностных характеристик проводили в возрасте 1,7 и 28 сут.

Таблица 4.1 – Матрица планирования эксперимента по методу Тагучи

| №  | Закодированные факторы |                |                |                |                |                | Дозировка факторов |                |                |                |                |                |
|----|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|    | X <sub>1</sub>         | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> | X <sub>5</sub> | X <sub>6</sub> | X <sub>1</sub>     | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> | X <sub>5</sub> | X <sub>6</sub> |
| 1  | 0                      | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0                  | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              |
| 2  | 0                      | 0              | 0,5            | 0,5            | 1              | 1              | 0                  | 0              | 0,04           | 0,04           | 0,08           | 0,08           |
| 3  | 0                      | 0,5            | 0              | 1              | 1              | 0,5            | 0                  | 0,04           | 0              | 0,08           | 0,08           | 0,04           |
| 4  | 0,5                    | 0,5            | 0,5            | 0,5            | 0,5            | 0,5            | 0,04               | 0,04           | 0,04           | 0,04           | 0,04           | 0,04           |
| 5  | 0,5                    | 0,5            | 1              | 1              | 0              | 0              | 0,04               | 0,04           | 0,08           | 0,08           | 0              | 0              |
| 6  | 0,5                    | 1              | 0,5            | 0              | 0              | 1              | 0,04               | 0,08           | 0,04           | 0              | 0              | 0,08           |
| 7  | 1                      | 0              | 1              | 0,5            | 0,5            | 0              | 0,08               | 0              | 0,08           | 0,04           | 0,04           | 0              |
| 8  | 1                      | 1              | 0              | 0              | 0,5            | 0,5            | 0,08               | 0,08           | 0              | 0              | 0,04           | 0,04           |
| 9  | 1                      | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              | 0,08               | 0,08           | 0,08           | 0,08           | 0,08           | 0,08           |
| 10 | 0                      | 0,5            | 1              | 0              | 0,5            | 1              | 0                  | 0,04           | 0,08           | 0              | 0,04           | 0,08           |
| 11 | 0                      | 1              | 0,5            | 1              | 0,5            | 0              | 0                  | 0,08           | 0,04           | 0,08           | 0,04           | 0              |
| 12 | 0                      | 1              | 1              | 0,5            | 0              | 0,5            | 0                  | 0,08           | 0,08           | 0,04           | 0              | 0,04           |
| 13 | 0,5                    | 0              | 0              | 1              | 0,5            | 1              | 0,04               | 0              | 0              | 0,08           | 0,04           | 0,08           |
| 14 | 0,5                    | 0              | 1              | 0              | 1              | 0,5            | 0,04               | 0              | 0,08           | 0              | 0,08           | 0,04           |
| 15 | 0,5                    | 1              | 0              | 0,5            | 1              | 0              | 0,04               | 0,08           | 0              | 0,04           | 0,08           | 0              |
| 16 | 1                      | 0              | 0,5            | 1              | 0              | 0,5            | 0,08               | 0              | 0,04           | 0,08           | 0              | 0,04           |
| 17 | 1                      | 0,5            | 0              | 0,5            | 0              | 1              | 0,08               | 0,04           | 0              | 0,04           | 0              | 0,08           |
| 18 | 1                      | 0,5            | 0,5            | 0              | 1              | 0              | 0,08               | 0,04           | 0,04           | 0              | 0,08           | 0              |

В работе была выбрана допустимая погрешность полученных результатов 10 % при условии, что коэффициент вариации составлял не менее 85 %. Данные значения позволяют объективно судить о значимости данных по прочностным характеристикам на основании подбора оптимальных дозировок добавок с помощью математических методов планирования эксперимента.

#### 4.2 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦО-0»

При изучении комплексного влияния добавок на свойства лабораторного цемента «ЛЦО-0», полученного совместным помолом 96,4 % Клинкера 1 и 3,6 % гипса, было установлено, что в возрасте 1 сут ряд составов характеризуется большей прочностью (+ 4 МПа), по сравнению с бездобавочным составом  $R_{сж1}=14,5$  МПа (рис. 4.1). В возрасте 7 сут твердения все изученные образцы, кроме составов 5.О, 8.О, 9.О, 15.О и 18.О характеризуются повышенной прочностью относительно бездобавочного состава. Было отмечено, что наибольшим значением прочности  $R_{сж7}=50,1$  МПа характеризуется состав 2.О.

Полученные данные по прочности в возрасте 28 сут показывают, что составы 2.О и 10.О характеризуются значениями, равными  $R_{сж28}=63,4$  и  $R_{сж28}=62,8$  МПа. Комбинация добавок в соответствующих соотношениях позволяет увеличить

прочность до 10 МПа относительно контрольного состава, что может позволить повысить класс цемента или снизить количество вяжущего в составе бетонной смеси без потери эксплуатационных характеристик.

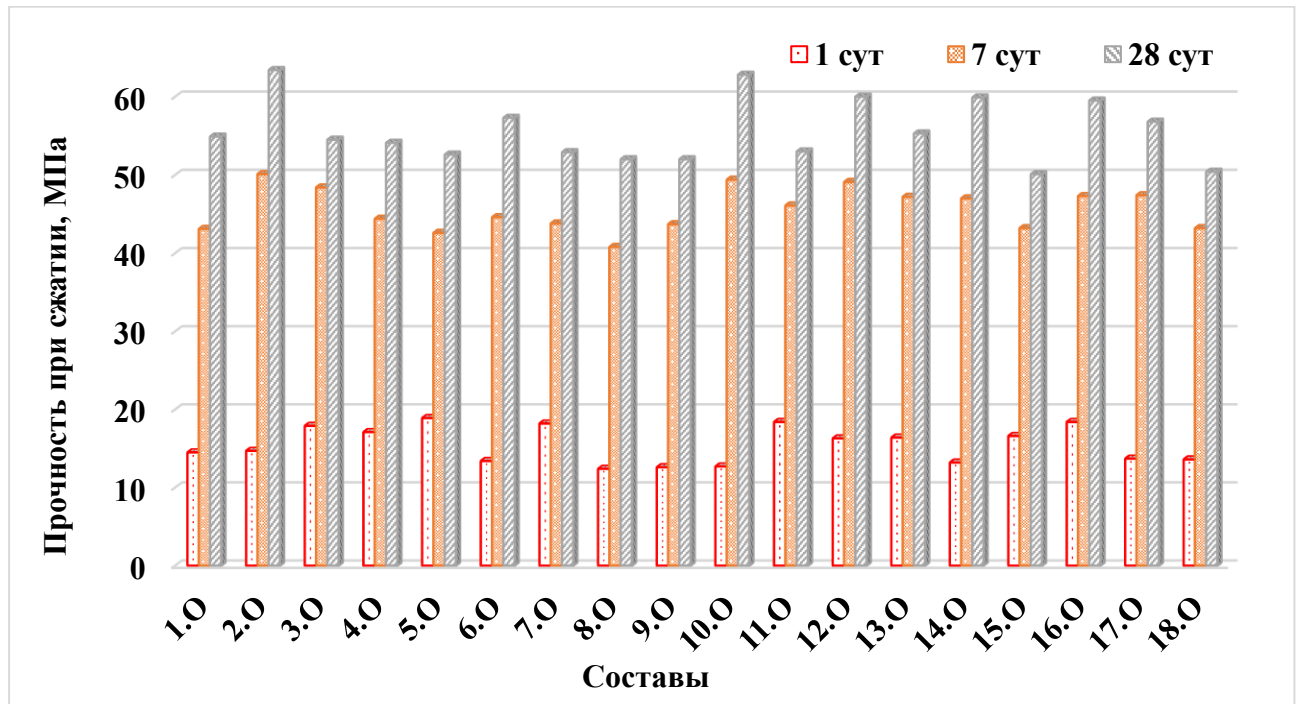


Рисунок 4.1 – Прочность образцов цемента «ЛЦО-0» в присутствии различных добавок

Анализ полученных данных в виде столбчатых диаграмм не позволяет сделать предположения о том, какой конкретно компонент добавки оказывает большее влияние на формирование прочности относительно контрольного состава 1.0.

Интерпретация результатов математического анализа Тагути методом «больше-лучше» сводится к анализу отношения сигнал/шум (S/N). Данный параметр позволяет получить максимальное значение необходимой характеристики при условии минимизации его изменений под воздействием шумовых факторов. Для оценки метода «больше-лучше» используется расчет значений S/N исходя из формулы 4.1.

$$S/N = -10 \cdot \log_{10} \left( \frac{1}{n} \sum \frac{1}{Y_i^2} \right), \quad (4.1)$$

где  $Y_i$  – значение отклика в каждом отдельном измерении,  $n$  – количество измерений в рамках одного эксперимента

Суть метода заключается в поиске наибольшего значения параметра S/N, которое соответствует оптимальному уровню фактора (дозировка добавки) для достижения наилучшего результата. Поиск необходимых значений S/N при изучении

влияния комплексной добавки на свойства цемента «ЛЦО-0» был выполнен с помощью ПО Mitlab 22 (рис. 4.2)

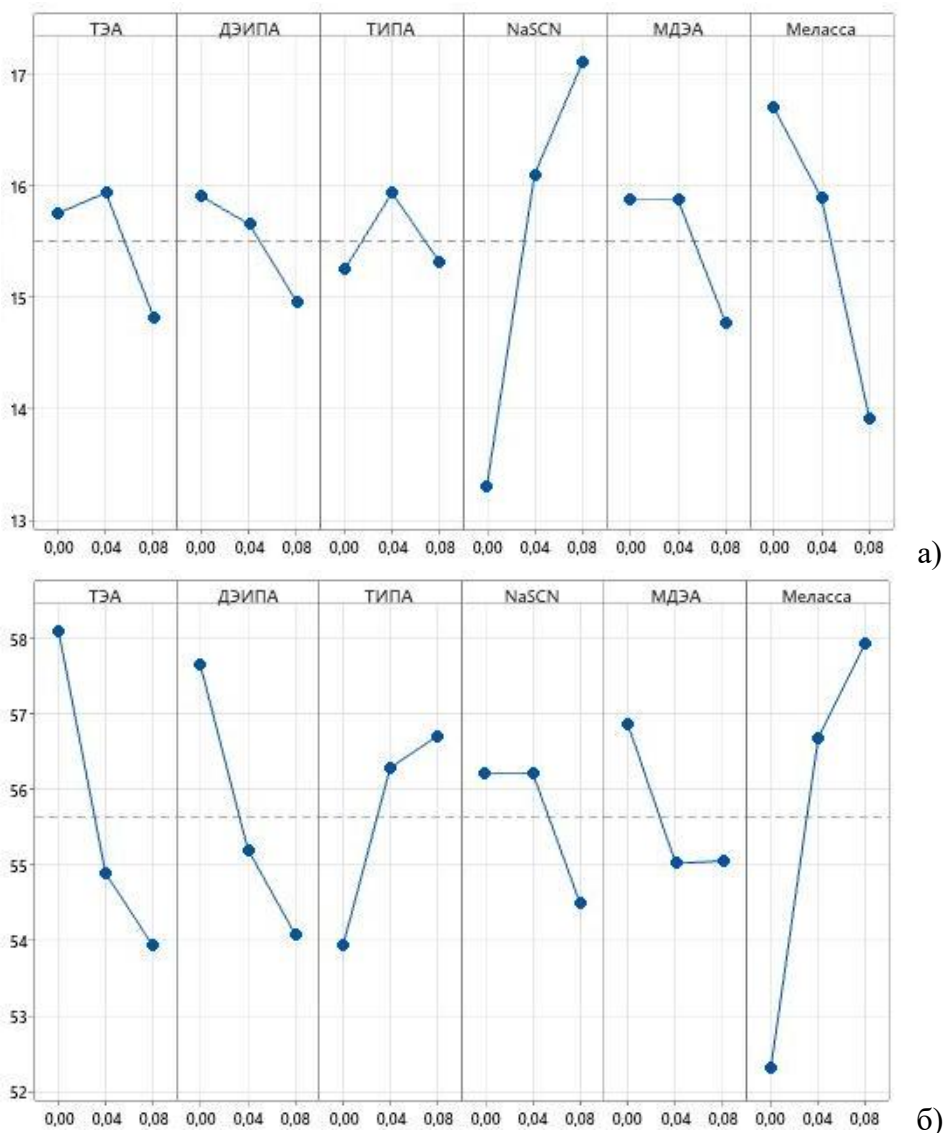


Рисунок 4.2 – Влияние добавок на прочностные характеристики цемента «ЛЦО-0»:  
а – 1 сут; б – 28 сут.

Отсутствие максимума на полученных зависимостях означает отсутствие или отрицательное влияние добавки в увеличение прочности относительно контрольного состава.

Так, в возрасте 1 сут твердения (рис. 4.2, а), на повышение ранней прочности влияет применение 0,04 % ТЭА, 0,04 % ТИПА и 0,08 % NaSCN, при этом введение ДЭИПА и мелассы носит резко негативный эффект, а применение 0,04 % не оказывает влияние на увеличение прочности вовсе.

Крайне важным критерием для подтверждения значимости полученных данных является  $p$ -критерий, являющийся частью дисперсионного анализа (ANOVA), который

отражает вероятностью того, что различия между группами были случайными и не связаны с изучаемым фактором. При значениях  $p < 0,05$  можно утверждать о том, что между изучаемыми группами есть статистически значимые различия.

Так, для изучаемых факторов (добавок) были получены следующие значения  $p$ -критерия  $X_1$   $p=0,1$ ,  $X_4$   $p<0,001$  и  $X_6$   $p=0,005$ . По полученным данным можно сделать вывод о том, что факторы  $X_1$ ,  $X_4$  и  $X_6$  являются значимыми и действительно позволяют увеличить прочность цемента «ЛЦО-0» в возрасте 1 сут твердения.

При рассмотрении полученных данных в возрасте 28 сут твердения, больший вклад в увеличение прочности вносит применение только лишь 0,08 % ТИПА ( $p=0,023$ ) и 0,08 % мелассы ( $p=0,019$ ) (рис. 4.2, б). Коэффициенты вариации  $R^2$  при определении отношения  $S/N$  равны  $R^2_{1\text{сут}} = 90\%$ ,  $R^2_{28\text{сут}} = 91\%$  соответственно (рис. 4.3), что для шестифакторного метода планирования эксперимента является высоким значением.

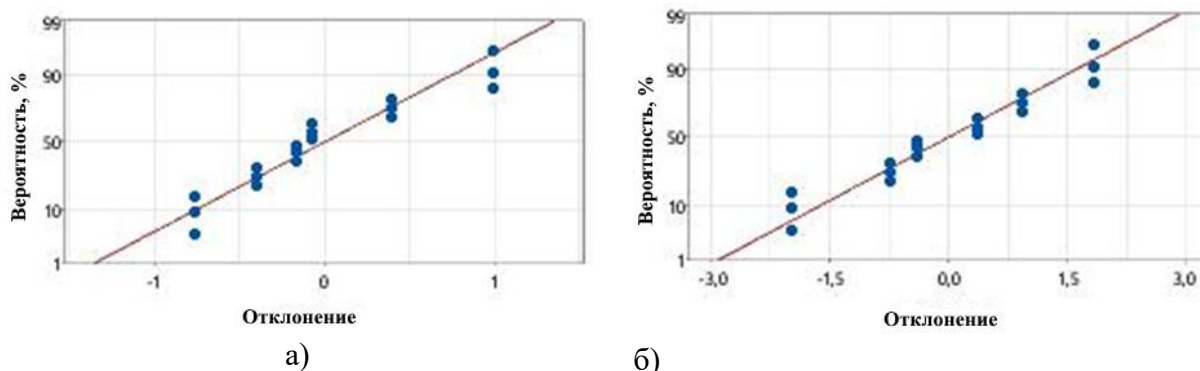


Рисунок 4.3 – График нормального распределения значений прочности для составов на основе цемента «ЛЦО-0»: а – 1 сут, б – 28 сут

Подобным образом были получены данные по поиску оптимальных значений дозировок добавок, позволяющие одновременно достичь наибольшие значения по прочности в возрасте 1 и 28 сут (рис. 4.4).

На основании полученных данных было определено количественное содержание каждого компонента для достижения наибольших значений: 0,04 % ТИПА, 0,04 % NaSCN и 0,04 % мелассы. Такое распределение компонентов (ТИПА и NaSCN) в составе комплексной добавки полностью коррелирует с ранее изученными механизмами действия добавок на процессы гидратации цемента. При совместном введении ТИПА и мелассы наблюдается увеличение прочности. Можно предположить, что совместное введение двух добавок характеризуется синергетическим эффектом: в то время, как меласса замедляет процессы гидратации силикатов кальция, ТИПА начинает активно растворять алюмоферритную составляющую клинкера, что

подтверждается исследованиями Hong и др. [89]. Авторами было установлено, что присутствие углеводов усиливает способность ТИПА к растворению  $C_4AF$ , за счет чего сильнее оголяется поверхность силикатов кальция для прохождения более полной реакции гидратации. Помимо этого, замедление гидратации  $C_3S$  приводит к образованию более плотной и кристаллической структуре, что напрямую сказывается на формировании большей прочности.

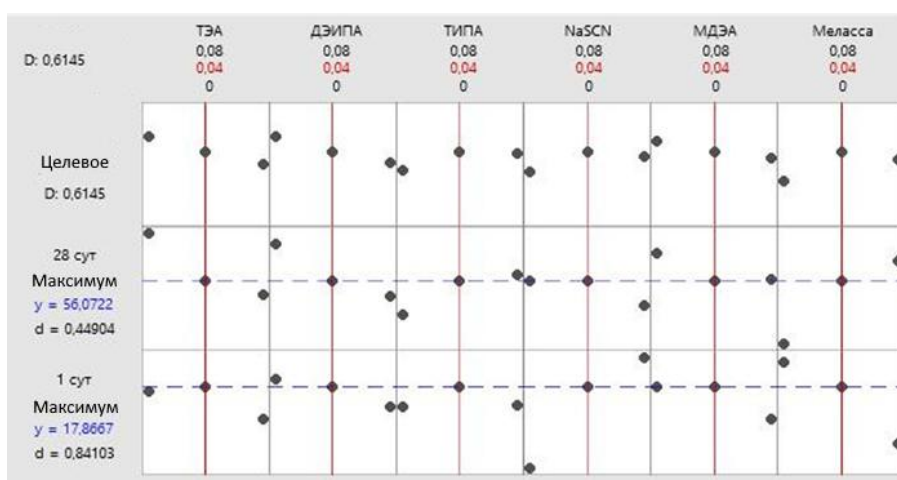


Рисунок 4.4 – Оптимизация состава комплексной добавки для достижения наибольших значений по прочности в возрасте 1 и 28 сут. Цемент «ЛЦО-0»

Предполагаемая прочность образца на основании математического анализа составляет:  $R_{сж1}=18,3$  МПа и  $R_{сж28}=60,5$  МПа. Для подтверждения значимости полученных результатов по оптимальному содержанию добавок для достижения наибольших значений по прочности были заформованы образцы цемента в присутствии вышеуказанных добавок и 0,005 % TiBr.

Характеристики полученного образца составляют:  $R_{сж1}=17,9$  МПа,  $R_{сж28}=62,4$  МПа. Погрешность полученных значений составляет менее 10 %, что подтверждает возможность использования метода для разработки состава добавок в зависимости от необходимых требований.

### 4.3 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦН-0»

При рассмотрении влияния различных комбинаций добавок на прочностные характеристики цемента «ЛЦН-0» (рис. 4.5), полученного путем совместного помола 96,2 % Клинкера 2 и 3,8 % гипса, можно сделать выводы, что в начальные сроки твердения различные комбинации добавок характеризуются отличной прочностью при сжатии, по сравнению с контрольным составом. Наибольшей прочностью  $R_{сж1}=15,8$

МПа характеризуется образец 13.Н в то время, как состав 9.Н имел прочность равную 0,8 МПа. Данная комбинация добавок не может быть использована для данного цемента в качестве модификатора ранней прочности. Однако, уже в возрасте 7 и 28 сут твердения прочностные характеристики состава 9.Н выше, чем у контрольного образца.

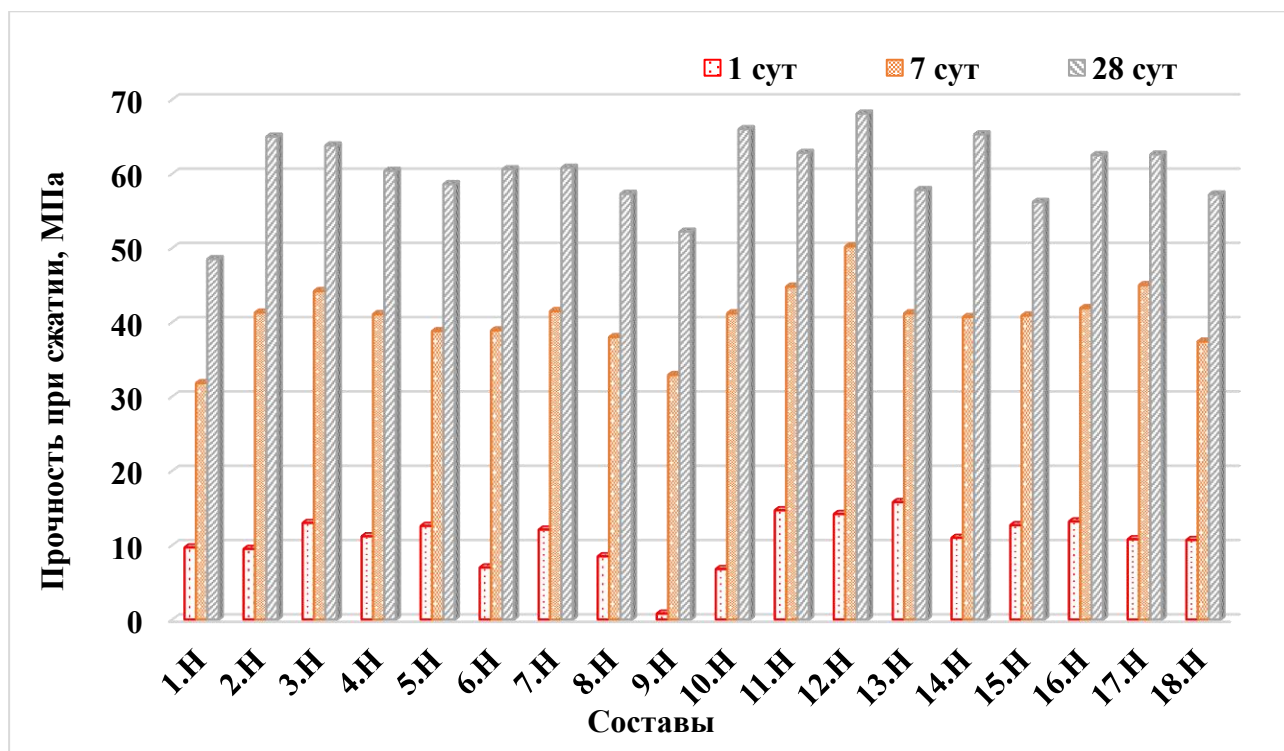


Рисунок 4.5 – Прочность образцов цемента «ЛЦН-0» в присутствии различных добавок

Такой эффект может быть связан с тем, что в составе 9.Н использовали добавки в максимальной изученной дозировке. Комбинация ТЭА и мелассы в высоких концентрациях замедляет процессы гидратации, происходящие в ранние сроки твердения, что сказывается на прочностных характеристиках цемента [150]<sup>4</sup>. Такие же закономерности наблюдаются и у других составов, начальная прочность которых была ниже, чем у контрольного образца.

В возрасте 7 и 28 сут все образцы в сравнении с контрольным составом характеризуются повышенной прочностью. Наибольшей прочностью  $R_{сж7}=50,2$  МПа и  $R_{сж28}=68,1$  МПа обладает состав 12.Н. Было также отмечено, что для данного состава прочность в возрасте 7 сут соответствует большей прочности в возрасте 28 сут, чем у контрольного состава  $R_{сж28}=48,5$  МПа.

<sup>4</sup> Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Применение метода Тагучи при исследовании модификаторов свойств цемента// Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 2. – С. 71-74.

Полученные данные по прочности были обработаны с помощью метода Тагучи для поиска наибольших значений параметра S/N (рис. 4.6).

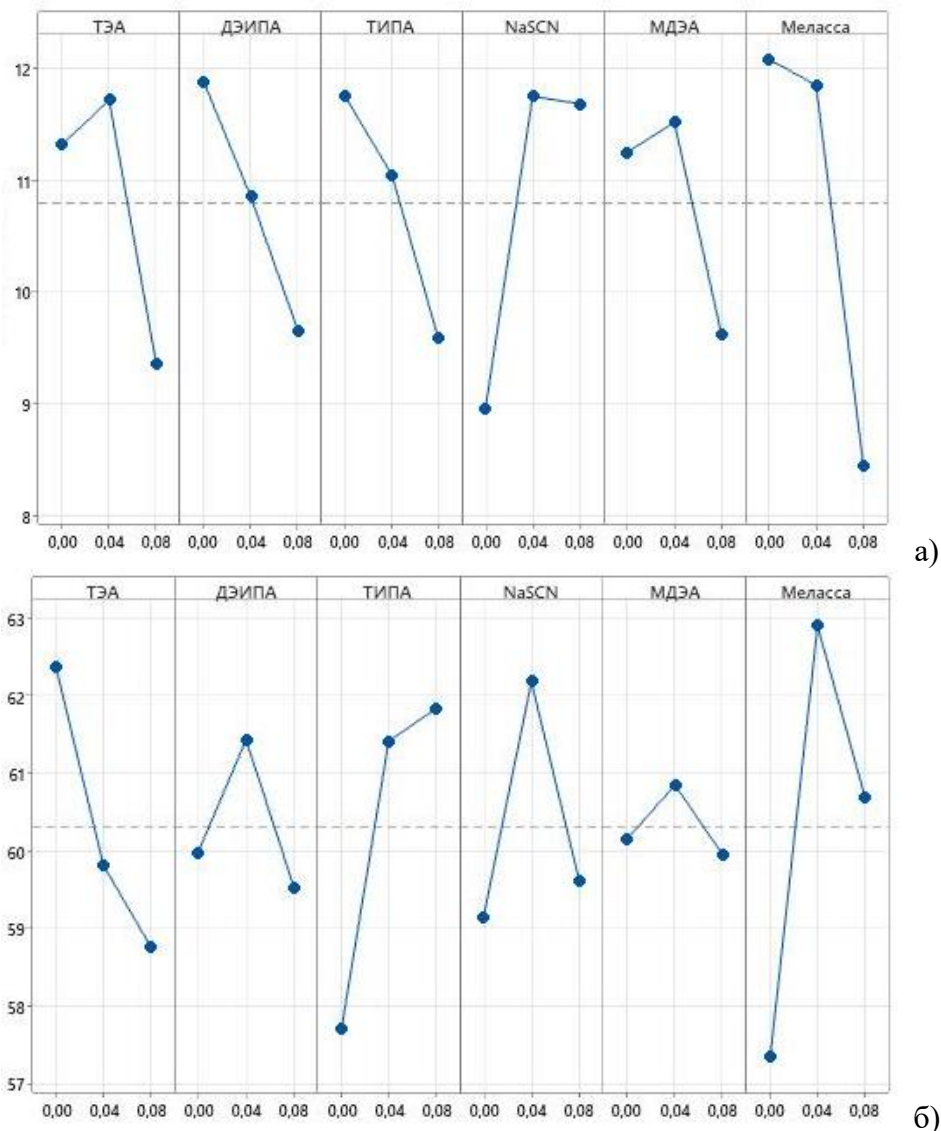


Рисунок 4.6 – Влияние добавок на прочностные характеристики цемента «ЛЦН-0»: а – 1 сут; б – 28 сут.

Так, в возрасте 1 сут твердения (рис. 4.6, а) на повышение прочности оказывает влияние введение в состав цемента 0,04 % ТЭА, 0,04 % NaSCN и 0,04 % МДЭА, что коррелирует с ранее полученными данными о влиянии добавок на процессы гидратации цементов. На основании дисперсионного анализа (ANOVA) рассчитан  $p$ -параметр, для каждой из добавок:  $p_{x1}=0,021$ ,  $p_{x2}=0,251$ ,  $p_{x3}=0,172$ ,  $p_{x4}=0,012$ ,  $p_{x5}=0,014$ ,  $p_{x6}=0,129$ . Полученные данные показывают, что только  $p$ -параметры  $p_{x1}$ ,  $p_{x4}$  и  $p_{x5}$  являются статистически значимыми ( $p<0,05$ ), следовательно данные добавки действительно вносят вклад в формирование ранней прочности цемента «ЛЦН-0».

Аналогичным образом был проведен математический анализ влияние добавок на формирование прочности образцов цемента «ЛЦН-0» в возрасте 28 сут (рис. 4.6, б). На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что большее влияние на увеличение прочности при сжатии относительно контрольного состава приводит введение 0,04 % ДЭИПА ( $p_{x2}=0,017$ ), 0,08 % ТИПА ( $p_{x3}=0,005$ ), 0,04 % NaSCN ( $p_{x4}=0,004$ ), 0,04 % МДЭА ( $p_{x5}=0,023$ ) и 0,04 % мелассы ( $p_{x6}=0,001$ ).

Коэффициенты вариации полученных значений S/N для 1 и 28 сут составляют:  
 $R^2_{1\text{ сут}} = 90\%$ ,  $R^2_{28\text{ сут}} = 87\%$  соответственно (рис. 4.7).

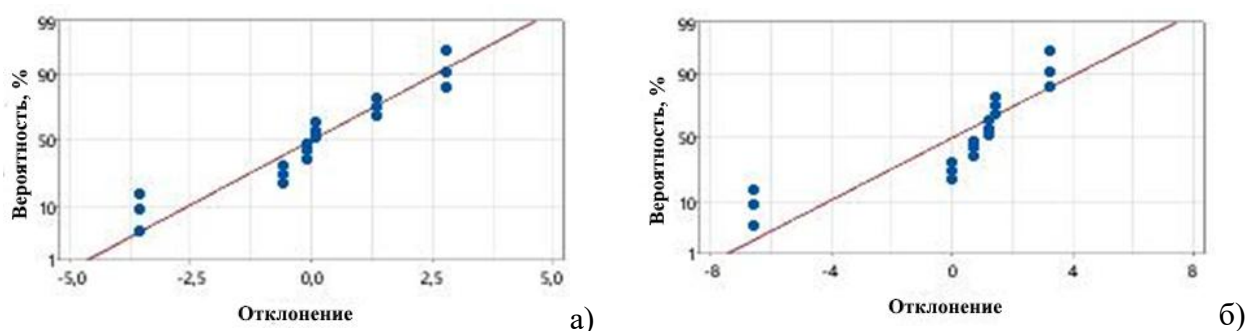


Рисунок 4.7 – График нормального распределения значений прочности для составов на основе цемента «ЛЦН-0»: а – 1 сут, б – 28 сут

Для определения оптимального состава добавки, с помощью которой можно увеличить прочностные характеристики цемента «ЛЦН-0» в возрасте 1 и 28 сут одновременно, был произведен поиск оптимальных значений дозировок добавок, с помощью метода Тагучи (рис. 4.8).

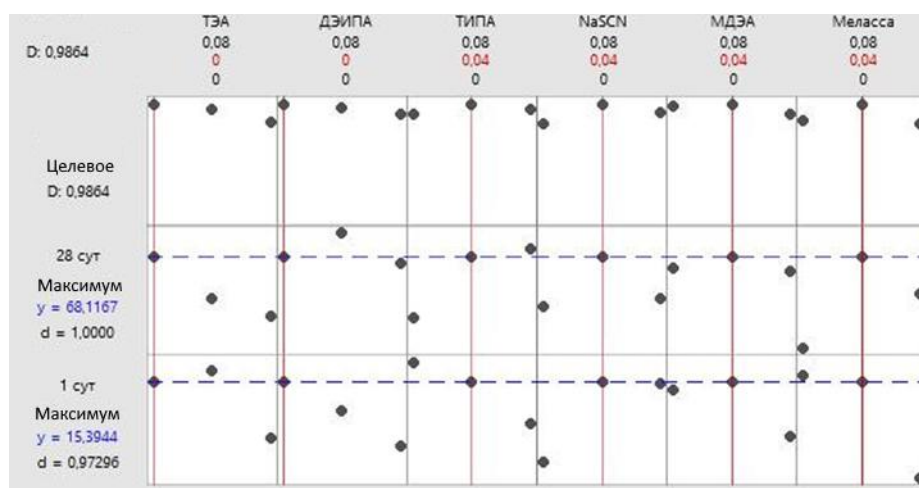


Рисунок 4.8 – Оптимизация состава комплексной добавки для достижения наибольших значений по прочности в возрасте 1 и 28 сут. Цемент «ЛЦН-0»

Полученные результаты показывают, что для достижения наибольших значений по прочности в возрасте 1 и 28 сут необходимо введение 0,04 % ТИПА, 0,04 % NaSCN, 0,04 % МДЭА и 0,08 % мелассы.

Предполагается, что введение в состав цемента «ЛЦН-0» совместно с водой затворения данного количества добавок позволит получить прочности  $R_{сж1}=16,1$  МПа и  $R_{сж28}=64,4$  МПа. Для подтверждения значимости полученного состава добавки было проведено формование образцов балочки в присутствии предложенного состава модифицирующей добавки, содержащей 0,04 % ТИПА, 0,04 % NaSCN, 0,04 % МДЭА, 0,08 % мелассы, а также 0,005 % TiBP.

Получены прочностные характеристики цемента в присутствии комплексной добавки:  $R_{сж1}=17,2$  МПа,  $R_{сж28}=62,3$  МПа. Погрешность полученных значений составляет менее 10 %, что также подтверждает возможность использования метода Тагучи для разработки состава добавок.

#### 4.4 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦФ-0»

Изучено влияние различных комбинаций добавок на свойства бездобавочного цемента «ЛЦФ-0», полученного путем совместного помола 94,8 % Клинкера 3 и 5,2 % гипса. Согласно таблице 4.1 были заформованы образцы-балочки, прочность которых определяли в возрасте 1, 7 и 28 сут (рис. 4.9).

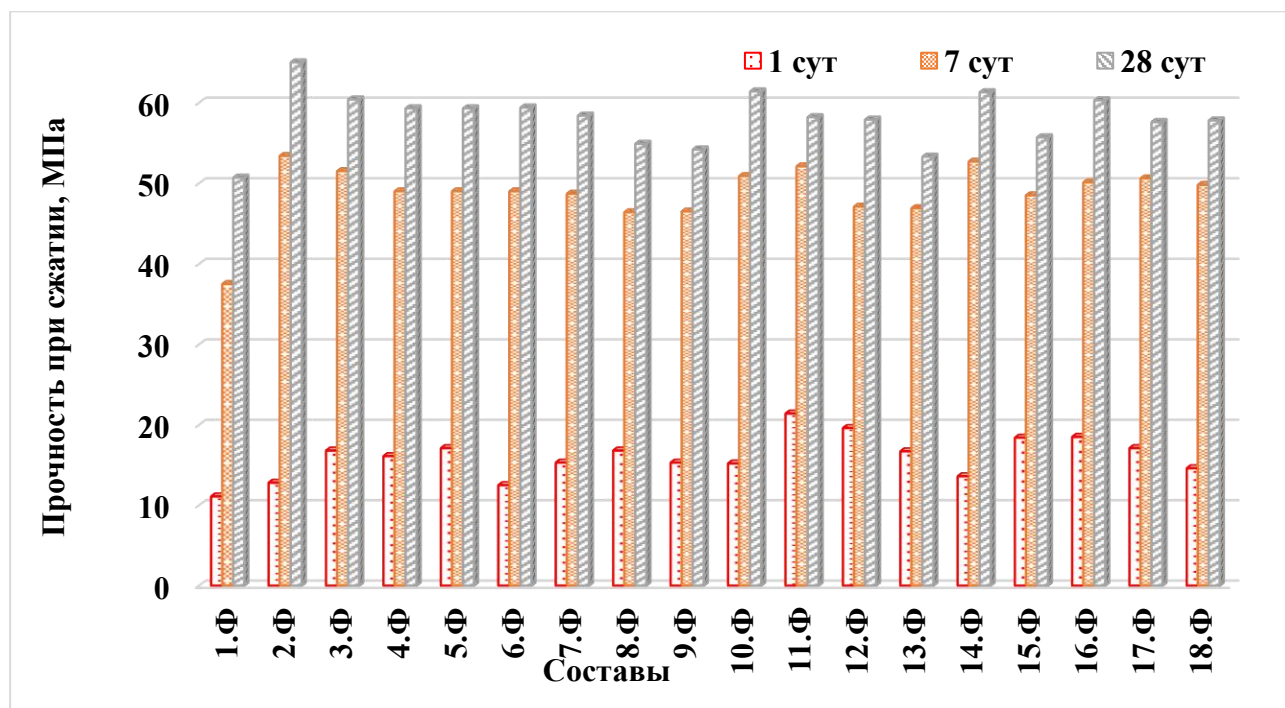


Рисунок 4.9 – Прочность образцов цемента «ЛЦФ-0» в присутствии различных добавок

Полученные результаты показывают, что в начальные сроки твердения (1 сут), все образцы характеризуются большей прочностью, чем контрольный состав ( $R_{сж1}=11,1$  МПа). Наибольшую прочностью при сжатии имел состав 11.Ф  $R_{сж1}=21,4$

МПа.

Исследование влияния добавок на прочность образцов в возрасте 7 и 28 показало, что все изученные составы обладают большей прочностью относительно контрольного состава. Так, наибольшими значениями в возрасте 28 сут характеризуется состав 2.Ф ( $R_{сж28}=65,3$  МПа), прочность которого на 14,6 МПа выше, чем состава  $R_{сж28}=50,7$  МПа.

Анализ полученных результатов по определению вклада отдельных добавок на формирование прочности цемента «ЛЦФ-0» с помощью метода Тагути показывает, что в возрасте 1 сут наибольший параметр S/N достигается при введении 0,08 % ТИПА и 0,08 % NaSCN (рис. 4.10, а). Также на увеличение прочности в возрасте 1 сут положительно влияет введение 0,04 % ТЭА и 0,04 % МДЭА. Применение 0,08 % ДЭИПА и 0,08 мелассы % позволяет незначительно увеличить прочность составов относительно контрольного состава.

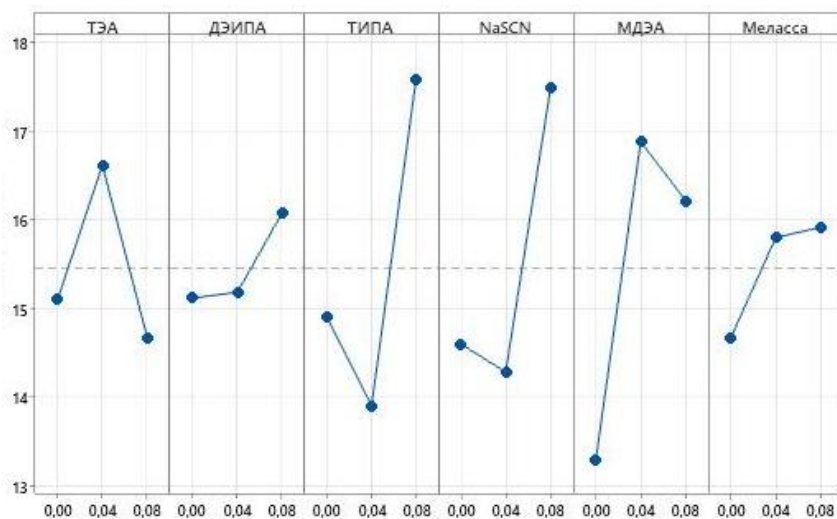
При рассмотрении полученных данных по влиянию добавок в возрасте 28 сут отмечали увеличение прочности при введении 0,04 % ДЭИПА, 0,04 % ТИПА, 0,04 % NaSCN, 0,08 % МДЭА и 0,04 % мелассы (рис. 4.10, б).

Полученные данные показывают, что на формирование прочности образцов на основе цемента «ЛЦФ-0» положительным образом сказывается введение большего количества из изученных добавок свидетельствует о высокой чувствительности клинкера к химическим добавкам, что может быть обусловлено его минералогическим составом [22, 151].

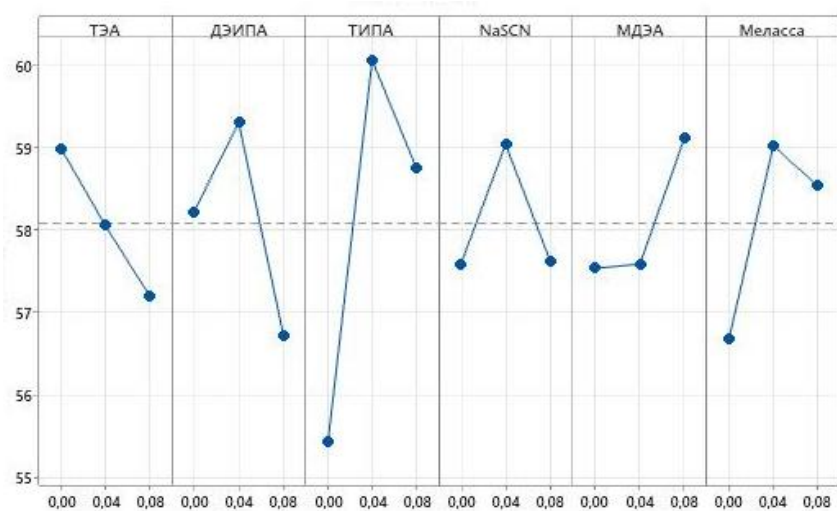
Значимость полученных зависимостей подтверждается результатами дисперсионного анализа. Так, в возрасте 1 сут твердения были определены р-критерии для наибольших значений  $p_{x1}=0,019$ ,  $p_{x2}=0,036$ ,  $p_{x3}=0,003$ ,  $p_{x4}=0,008$ ,  $p_{x5}=0,011$  и  $p_{x6}=0,042$ . Полученные данные полностью коррелируют с результатами по определению влияния добавок с помощью поиска наибольшего отношения S/N (рис. 4.10, а).

Аналогичным образом были получены р-критерии для добавок в возрасте 28 сут твердения:  $p_{x2}=0,022$ ,  $p_{x3}=0,004$ ,  $p_{x4}=0,021$ ,  $p_{x5}=0,019$  и  $p_{x6}=0,027$ , которые согласовывались с ранее полученными значениями S/N (рис. 4.10, б).

Коэффициенты вариации полученных значений в возрасте 1 и 28 сут составляют  $R^2_{1 \text{ сут}} = 92 \%$ ,  $R^2_{28 \text{ сут}} = 89 \%$  соответственно (рис. 4.11).

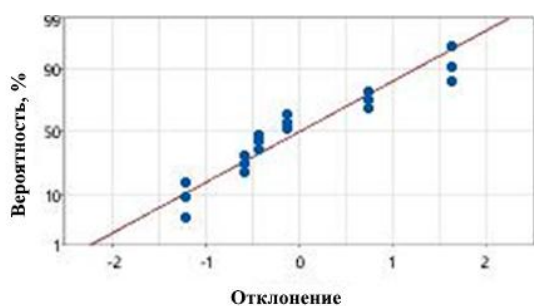


а)

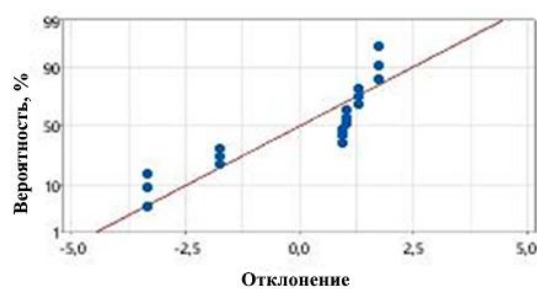


б)

Рисунок 4.10 – Влияние добавок на прочностные характеристики цемента «ЛЦФ-0»: а – 1 сут; б – 28 сут.



а)



б)

Рисунок 4.11 – График нормального распределения значений прочности для составов на основе цемента «ЛЦФ-0»: а – 1 сут, б – 28 сут

С помощью метода Тагучи при использовании ПО Minitab 22 была произведена оптимизация состава добавки для достижения наибольших значений по прочности цемента «ЛЦФ-0» в возрасте 1 и 28 сут (рис. 4.12).

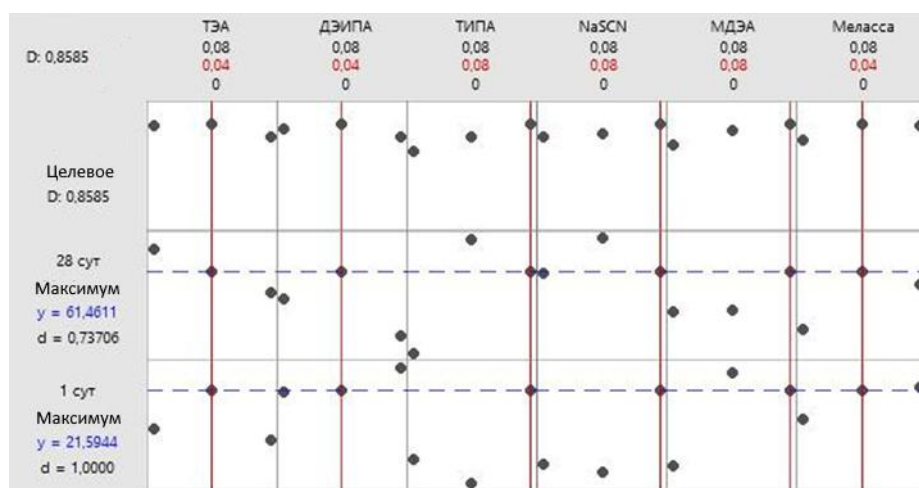


Рисунок 4.12 – Оптимизация состава комплексной добавки для достижения наибольших значений по прочности в возрасте 1 и 28 сут. Цемент «ЛЦФ-0»

Было отмечено, что на увеличение прочности цемента «ЛЦФ-0» требуется применения большего количества добавок. Предполагается, что при повышенном содержании  $C_3A$  (7,5 %) применение ТЭА и ДЭИПА может приводить к сильному ускорению гидратации. Для нивелирования данного эффекта использовалась меласса, т.к. содержащиеся в ее составе сахара замедляют процесс твердения алюминатной фазы, позволяя гипсу полностью прореагировать и сформировать однородную микроструктуру. Помимо этого, применение NaSCN было обусловлено большим содержанием силикатов кальция и позволило ускорить реакцию гидратации за счет изменения ионного баланса системы и разрушения связей Ca-O на поверхности минерала. Следовательно, применение большего количества добавок может быть связано необходимостью одновременно ускорить гидратацию алита и замедлить активный алюминат кальция в условиях высокого содержания гипса. Применение типа обусловлено не только увеличением общей степени гидратации цемента за счет растворения продуктов гидратации, но и формированию более плотной микроструктуры, что особенно важно для высококальцевых цементов. Помимо этого, при совместном применении с NaSCN предотвращает чрезмерно быструю реакцию на отдельных зернах и продлевает период активной гидратации, что также важно для цементов с высоким содержанием  $C_3S$  в связи с их склонности к высокой температуре гидратации и неравномерному твердению. Из-за высокой диспергирующей способности молекулы МДЭА могут снижать поверхностное натяжение воды, облегчая ее проникновение в микропоры цементных зерен, а также увеличивать плотность упаковки при формировании цементного камня.

Предполагается, что прогнозируемая прочность  $R_{сж1}=20,2$  МПа и  $R_{сж28}=63,8$  МПа может быть достигнуто путем введения в состав цемента совместно с водой затворения 0,08 % ДЭИПА, 0,04 % ТИПА, 0,08 % NaSCN, 0,04 % МДЭА и 0,04 % мелассы. При этом отличия в прочностных характеристиках не должны превышать 10 % от предполагаемых значений.

Для подтверждения прогнозируемой прочности были заформованы образцы-балочки цемента в присутствии полученного состава добавки. Результаты показывают, что прочность при сжатии в возрасте 1 и 28 сут составляет  $R_{сж1}=19,2$  МПа и  $R_{сж28}=61,5$  МПа, что полностью удовлетворяет требованиям.

#### 4.5 Установление закономерностей по влиянию добавок на свойства бездобавочных цемента

Рассмотренные цементы характеризуются различным минералогическим составом (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Расчетный минералогический состав цемента

| Цемент  | Минералогический состав, мас. % |        |        |         |      |
|---------|---------------------------------|--------|--------|---------|------|
|         | $C_3S$                          | $C_2S$ | $C_3A$ | $C_4AF$ | Гипс |
| «ЛЦО-0» | 63,5                            | 11,8   | 7,0    | 14,2    | 3,6  |
| «ЛЦН-0» | 59,9                            | 14,8   | 7,3    | 14,2    | 3,8  |
| «ЛЦФ-0» | 68,5                            | 8,1    | 7,5    | 10,7    | 5,2  |

Отличительной особенностью изученных бездобавочных цемента является различия в отношении  $C_3S$  и  $C_2S$ , а также в содержании  $C_4AF$  (у цемента «ЛЦФ-0»). Ниже представлены обобщенные результаты по влиянию химических соединений и их дозировок на прочностные показатели изученных цемента (табл. 4.3–4.5).

Таблица 4.3 – Влияние добавок и их дозировок на прочностные характеристики цемента в возрасте 1 сут

| Цемент  | ТЭА  | ДЭИПА | ТИПА | NaSCN | МДЭА | Меласса |
|---------|------|-------|------|-------|------|---------|
| «ЛЦО-0» | 0,04 | -     | 0,04 | 0,08  | -    | -       |
| «ЛЦН-0» | 0,04 | -     | -    | 0,04  | 0,04 | -       |
| «ЛЦФ-0» | 0,04 | 0,08  | 0,08 | 0,08  | 0,04 | 0,08    |

Таблица 4.4 – Влияние химических соединений и их дозировок на прочностные характеристики цемента в возрасте 28 сут

| Цемент  | ТЭА | ДЭИПА | ТИПА | NaSCN | МДЭА | Меласса |
|---------|-----|-------|------|-------|------|---------|
| «ЛЦО-0» | -   | -     | 0,08 | -     | -    | 0,08    |
| «ЛЦН-0» | -   | 0,04  | 0,08 | 0,04  | 0,04 | 0,04    |
| «ЛЦФ-0» | -   | 0,04  | 0,04 | 0,04  | 0,08 | 0,04    |

Таблица 4.5 – Оптимизация состава добавки для достижения лучших значений по прочности в возрасте 1 и 28 сут твердения

| Цемент  | ТЭА | ДЭИПА | ТИПА | NaSCN | МДЭА | Меласса |
|---------|-----|-------|------|-------|------|---------|
| «ЛЦО-0» | -   | -     | 0,04 | 0,04  | -    | 0,04    |
| «ЛЦН-0» | -   | -     | 0,04 | 0,04  | 0,04 | 0,08    |
| «ЛЦФ-0» | -   | 0,08  | 0,04 | 0,08  | 0,04 | 0,04    |

Для всех изученных цементов можно выделить общие закономерности, которые были разделены по срокам твердения.

Так, в возрасте 1 сут применение ТЭА в дозировке 0,04 % положительно сказывается на повышении ранней прочности, что может быть объяснено тем, что содержание  $C_3A$  во всех образцах достаточно высокое (от 7,0 до 7,5 %). Также стоит отметить вклад NaSCN в формирование ранней прочности, что подтверждается предыдущими исследованиями (воздействие на силикатные минералы в цементе, сумма которых в образцах составляет: «ЛЦО-0» - 75,3 %, «ЛЦН-0» - 74,7 % и «ЛЦФ-0» - 76,6 %). Отдельно стоит отметить цемент «ЛЦФ-0», для которого повышение ранней прочности наблюдается при введении всех компонентов (табл. 4.3).

В возрасте 28 сут твердения применение ТЭА негативно сказывается на прочности составов на основе «ЛЦО-0» и «ЛЦН-0» по причине адсорбции молекул добавки на поверхности силикатов кальция, что приводит к замедлению процессов гидратации. Введение в состав ТИПА, NaSCN, а также мелассы повышает прочность всех изученных образцов, в то время применение ДЭИПА и МДЭА положительно сказывается на свойствах цементов «ЛЦН-0» и «ЛЦФ-0». Для цемента «ЛЦФ-0» введение всех изученных добавок сказывается положительно (табл. 4.4).

При рассмотрении оптимизированных составов добавок, полученных с помощью обработки результатов метода Тагучи с помощью ПО Mtlab 22, можно выделить, что вне зависимости от состава цемента добавка должна содержать ТИПА, NaSCN и мелассу (табл. 4.5). Также допускается применение МДЭА и ДЭИПА, в зависимости от состава цемента.

Более детальное установление оптимальных дозировок добавок для достижения наилучших значений прочности с помощью математических методов анализа будет рассмотрена в следующих разделах.

#### 4.6 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦФ-II/I»

В предыдущих разделах работы было установлено, что наибольшей способностью к увеличению прочности при введении химических добавок характеризуется цемент на основе Клинкера 3. Известно, на основании данных Росстата, что с каждым последующим годом процент произведенного цемента в присутствии различных минеральных добавок увеличивается относительно бездобавочных цементов. Именно поэтому дальнейшая работа была направлена на изучение влияния добавок на свойства цементов, в составе которых содержатся различные минеральные добавки.

В первую очередь, данные типы цемента позволяют снижать себестоимость бетона, что делает его конкурентным на рынке строительных материалов. Во-вторых, замещение части клинкера на минеральные добавки позволяет снижать количество выбросов углекислого газа, образующихся при производстве цемента.

Цемент, применяемый для исследований, был получен путем совместного помола 75 % Клинкера 3, 5 % гипса и 20 % известняка. Параметры помола представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6 – Параметры помола цемента «ЛЦФ-II/I»

| Цемент     | Исходный материал, кг | Масса мелющих тел, кг | Время помола, мин | N, об/мин |
|------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| «ЛЦФ-II/I» | 12                    | 73                    | 75                | 40        |

В настоящее время содержание известняка в добавочных цементах редко превышает 15 %, поскольку он не является активной минеральной добавкой, а выступает в роли тонкомолотого заполнителя. Поэтому, в данной работе было взято заведомо большее количество минеральной добавки для того, чтобы оценить вклад изучаемых химических соединений на прочность [152]<sup>5</sup>.

На основании табл. 4.1 были заформованы 18 образцов-балочек с различным содержанием изучаемых добавок на основе цемента «ЛЦФ-II/I». Как и в предыдущих случаях, образцы хранились в водной среде и испытывались на прочность в возрасте 1, 7 и 28 сут твердения (рис. 4.13).

<sup>5</sup> Урбанов А.В., Потапова Е.Н., Бурвикова Ю.Н. Повышение эксплуатационных характеристик цементов при использовании добавок модификаторов // Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32. – № 1. – С. 74-90.

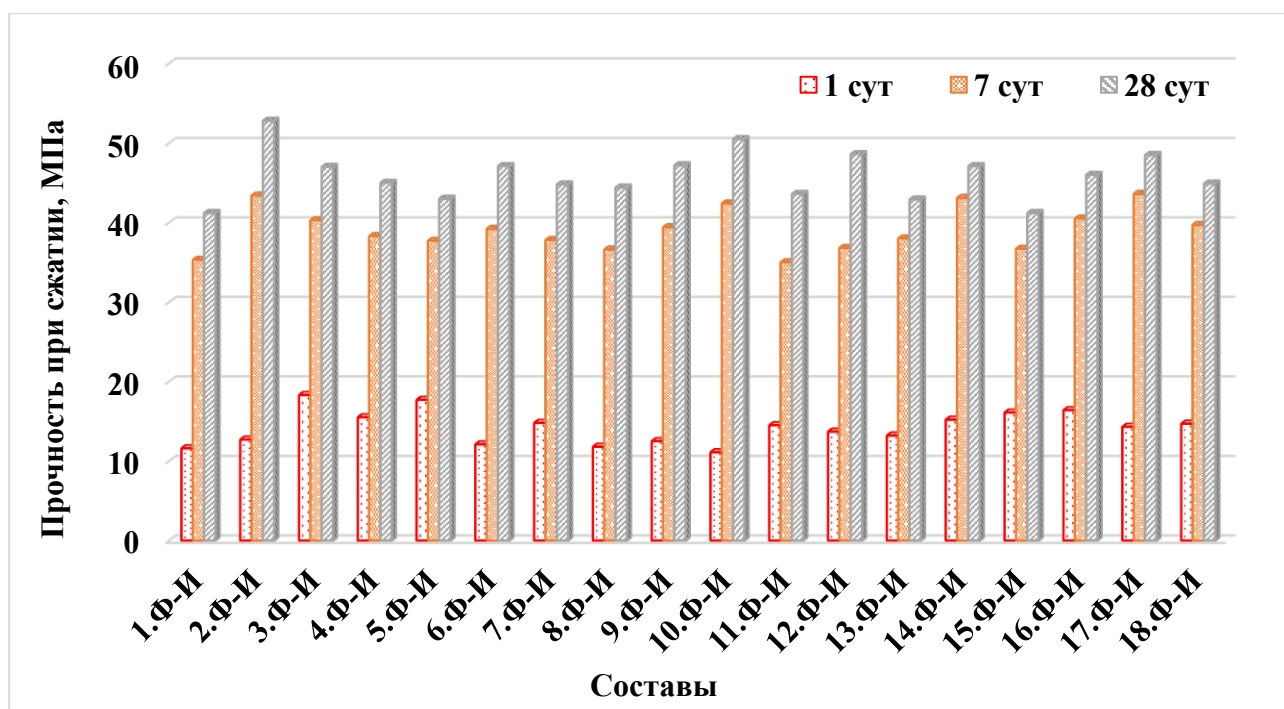


Рисунок 4.13 – Прочность образцов цемента «ЛЦФ-П/И в присутствии добавок

Так, в возрасте 1 сут твердения все образцы характеризуются равной или большей прочностью по сравнению с контрольным составом  $R_{сж1}=11,6$  МПа. Образец 3.Ф-И характеризуется наибольшей прочностью, равной  $R_{сж1}=18,3$  МПа, что на 60 % выше, чем у образца 1.Ф-И.

В возрасте 7 сут твердения, образцы 8.Ф-И ( $R_{сж7} = 36,6$  МПа), 11.Ф-И ( $R_{сж7} = 35,0$  МПа), 12.Ф-И ( $R_{сж7} = 36,8$  МПа) и 15.Ф-И ( $R_{сж7} = 36,7$  МПа) характеризуются прочностью схожей с контрольным составом ( $R_{сж7} = 35,3$  МПа). Наибольшей прочностью на сжатие характеризуются составы 2.Ф-И ( $R_{сж7} = 43,4$  МПа), 10.Ф-И ( $R_{сж7} = 42,4$  МПа), 14.Ф-И ( $R_{сж7} = 43,1$  МПа) и 17.Ф-И ( $R_{сж7} = 43,6$  МПа).

Анализ прочности в возрасте 28 сут твердения показал, что только состав 15.Ф-И ( $R_{сж28} = 41,2$  МПа) характеризуется схожей прочностью с контрольным составом ( $R_{сж28} = 41,2$  МПа). Наибольшими значениями прочности характеризуются образцы 2.Ф-И ( $R_{сж28} = 52,8$  МПа) и 10.Ф-И ( $R_{сж28} = 50,5$  МПа).

Было отмечено, что характер влияния добавок на прочность цемента «ЛЦФ-П/И» схож с данными по бездобавочному цементу (рис. 4.9). Это можно объяснить тем, что применяемый в качестве минеральной добавки известняк, не участвует в процессах гидратации цемента. Его наличие обуславливается снижением количества клинкера в составе с целью уменьшения клинкер-фактора, а также снижения себестоимости продукта.

Для анализа влияния дозировок и вида добавки на увеличение прочностных характеристик цемента «ЛЦФ-II/I» использовали метод Тагучи, функцию расчета значений отношения S/N «больше-лучше» (рис. 4.14).

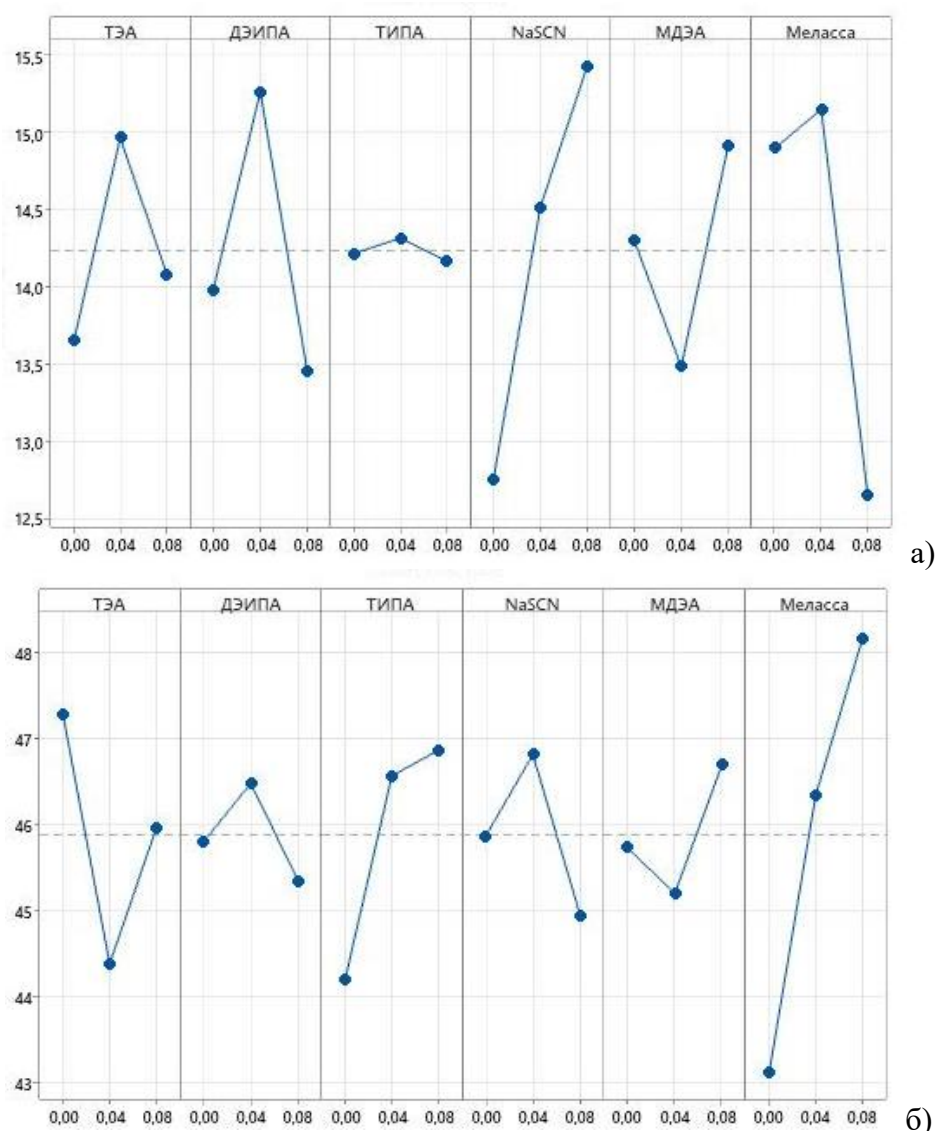


Рисунок 4.14 – Влияние добавок на прочностные характеристики цемента «ЛЦФ-II/I»: а – 1 сут; б – 28 сут.

Полученные данные показывают, что на увеличение ранней прочности (рис. 4.14, а) в большей степени влияет введение 0,04 % ТЭА, 0,04 % ДЭИПА, 0,08 % NaSCN, 0,08 % МДЭА и 0,04 % мелассы. Применение ТИПА в дозировке 0,04 % практически не сказывается на изменение прочности при сжатии образца цемента «ЛЦФ-II/I». Такое распределение параметра S/N полностью коррелирует с рассчитанными  $p$ -параметрами, где с уменьшением его значения возрастает значимость влияния добавки (табл. 4.7).

Таблица 4.7 – Значения  $p$ -параметра для изученных добавок при различных сроках твердения цемента «ЛЦФ-II/I»

| Сроки<br>твердения | $p$ -параметр |          |          |          |          |          |
|--------------------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                    | $p_{x1}$      | $p_{x2}$ | $p_{x3}$ | $p_{x4}$ | $p_{x5}$ | $p_{x6}$ |
| 1 сут              | 0,020         | 0,013    | 0,046    | 0,006    | 0,021    | 0,014    |
| 28 сут             | 0,088         | 0,033    | 0,025    | 0,028    | 0,030    | 0,012    |

На прочность в возрасте 28 сут твердения (рис. 4.14, б) положительный вклад вносит применение 0,04 % ДЭИПА, 0,08 % ТИПА, 0,04 % NaSCN, 0,08 % МДЭА и 0,08 % мелассы.

Коэффициенты вариации полученных значений по прочности при сжатии в возрасте 1 и 28 сут твердения цемента «ЛЦФ-II/I» составляют:  $R^2_{1\text{сут}} = 91\%$ ,  $R^2_{28\text{сут}} = 90\%$  (рис. 4.15).

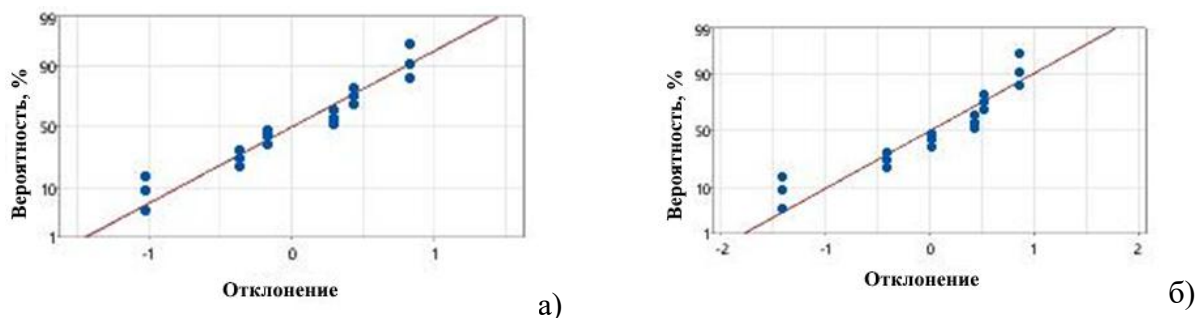


Рисунок 4.15 – График нормального распределения значений прочности для составов на основе цемента «ЛЦФ-II/I»: а – 1 сут, б – 28 сут

Был проведен поиск оптимальных значений дозировок добавок для достижения наибольших значений по прочности в возрасте 1 и 28 сут для цемента «ЛЦФ-II/I» (рис. 4.16).

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что для достижения наибольших значений по прочности в возрасте 1 и 28 сут необходимо введение 0,04 % ДЭИПА, 0,08 % ТИПА, 0,04 % NaSCN, 0,08 % МДЭА и 0,08 % мелассы. На основании полученных данных наблюдали схожие закономерности в составе комплексной добавки для двух цементов «ЛЦФ-0» и «ЛЦФ-II/I», что еще раз подтверждает отсутствие реакции между клинкером и минеральной добавкой в цементе.

Использование метода Тагучи позволяет рассчитать предполагаемую прочность цемента в присутствии комплексной добавки, которая составляет  $R_{сж1}=18,8$  МПа и  $R_{сж28}=50,0$  МПа.

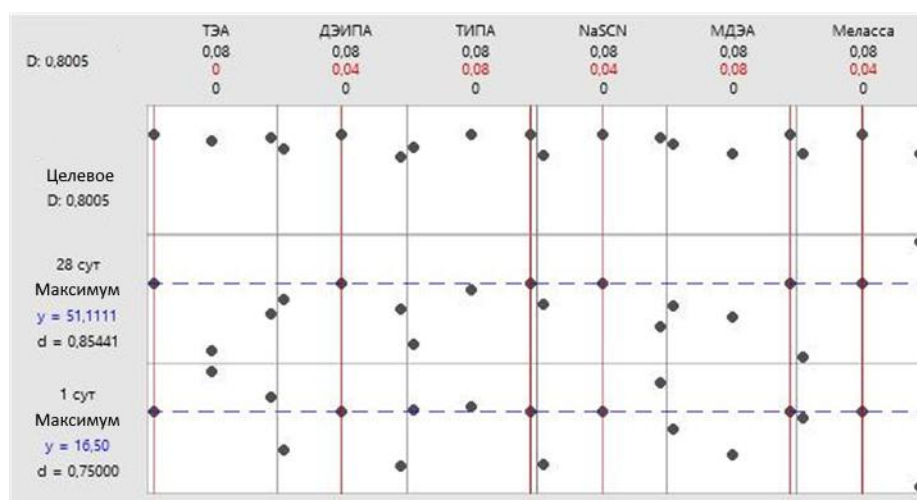


Рисунок 4.16 – Оптимизация состава комплексной добавки для достижения наибольших значений по прочности в возрасте 1 и 28 сут. Цемент «ЛЦФ-П/И»

Полученные данные по прочности при проверке оптимизированной добавки составляют  $R_{сж1}=19,2$  МПа и  $R_{сж28}=48,1$  МПа, что находится в пределах допустимой погрешности эксперимента.

#### 4.7 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦФ-П/Ш»

Еще одним распространенным типом цемента с минеральной добавкой является цемент, содержащий в своем составе тонкомолотый металлургический шлак (ТМШ). В отличие от добавки известняка шлак, содержащийся в цементе, характеризуется возможностью проведения пуццолановой реакции во время процесса гидратации, в результате которого происходит связывание портландита с образованием гидросиликатов кальция. В данной главе использовался шлак ТМШ «НЛМК», химический состав которого представлен в табл. 2.1.

Совместным помолом 75 % Клинкера 3, 20 % шлака и 5 % гипсового камня в лабораторной мельнице был получен цемент «ЛЦФ-П/Ш». Параметры помола представлены в табл. 4.8.

Таблица 4.8 – Параметры помола цемента «ЛЦФ-П/Ш»

| Цемент    | Исходный материал, кг | Масса мелющих тел, кг | Время помола, мин | N, об/мин |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| «ЛЦФ-П/Ш» | 12                    | 73                    | 75                | 40        |

Как и в предыдущих случаях, на основании матрицы планирования Тагути были заформованы 18 составов, один из которых являлся контрольным, а 17 других –

образцы, в состав которых вводились изучаемые добавки в различном содержании.

Были получены данные по прочности образцов в возрасте 1, 7 и 28 сут (рис. 4.17).

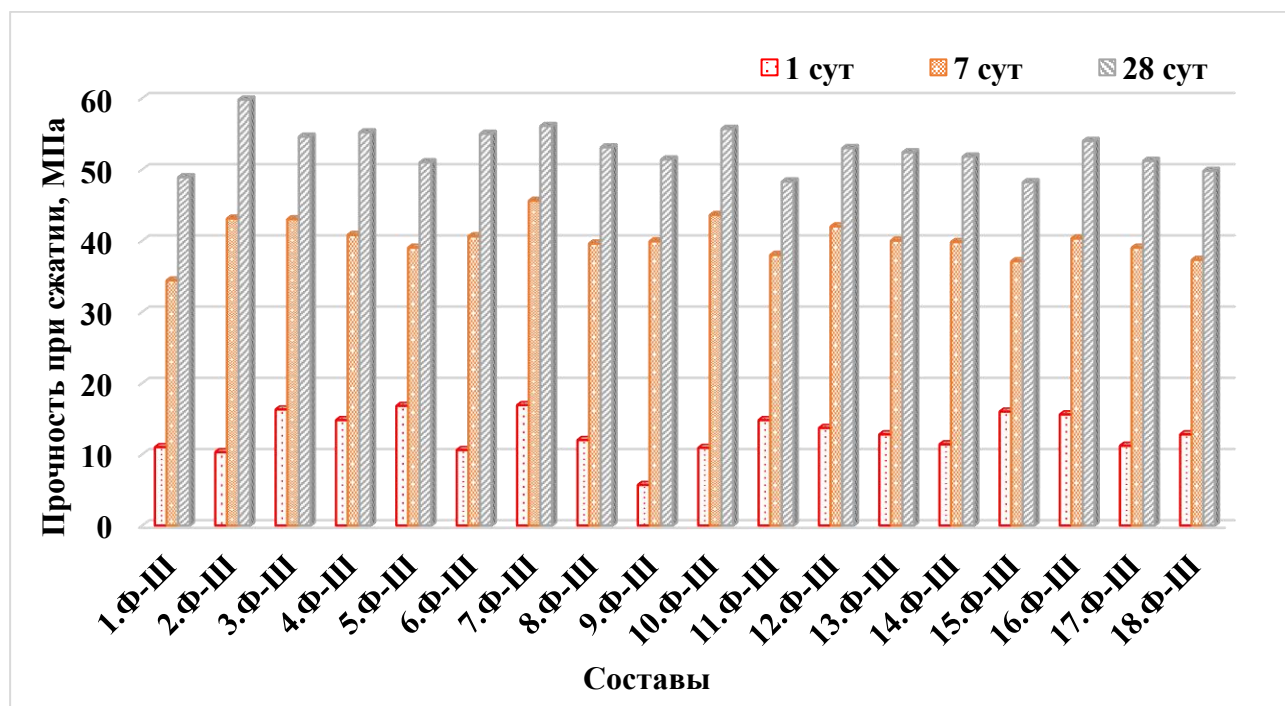


Рисунок 4.17 – Прочность образцов цемента «ЛЦФ-П/Ш» в присутствии различных химических соединений

При сравнении полученных зависимостей с предыдущими испытаниями на цементе с добавлением известняка видно, что ранняя прочность на цементе со шлаком отличается от цемента с добавлением известняка. Шлак, который добавляют в цемент, имеет меньшую гидратационную активность по сравнению с клинкерными минералами. Это замедляет набор прочности на ранних этапах твердения [153, 154]. Известняк, в свою очередь, ускоряет гидратацию цемента. Частицы известняка заполняют пространство между зёрнами клинкера, улучшая взаимодействие между ними и водой, и уплотняют структуру [155, 156]. В результате гидратированные частицы цемента, примыкающие к поверхности известняка, гидратируются быстрее, чем удалённые от неё.

Полученные данные показывают, что в возрасте 1 сут твердения все образцы, кроме состава 9.Ф-Ш, характеризуются аналогичной или большей прочностью по сравнению с контрольным образцом ( $R_{сж1}=11,0$  МПа). Наибольшей прочностью  $R_{сж1} > 15,5$  МПа обладают составы 3.Ф-Ш, 5.Ф-Ш, 7.Ф-Ш, 15.Ф-Ш и 16.Ф-Ш.

В возрасте 7 сут твердения все образцы характеризуются большей прочностью, по сравнению с бездобавочным составом  $R_{сж7} = 34,4$  МПа. Наибольшей прочностью

$R_{сж7} = 45,6$  МПа характеризуется состав 7.Ф-Ш.

Анализируя полученные данные в возрасте 28 сут твердения можно отметить, что тенденция по динамике набора прочности меняется: не все составы характеризуются большей прочностью, относительно контрольного состава ( $R_{сж28} = 48,9$  МПа). Наибольшей прочностью на сжатие характеризуется состав 2.Ф-Ш  $R_{сж28} = 59,8$  МПа, что на 22 % выше прочности контрольного состава.

На рис. 4.18 представлены данные об отношении S/N, которое показывает влияние каждой добавки и ее дозировки на прочность цемента «ЛЦФ-П/Ш» в возрасте 1 и 28 сут твердения.

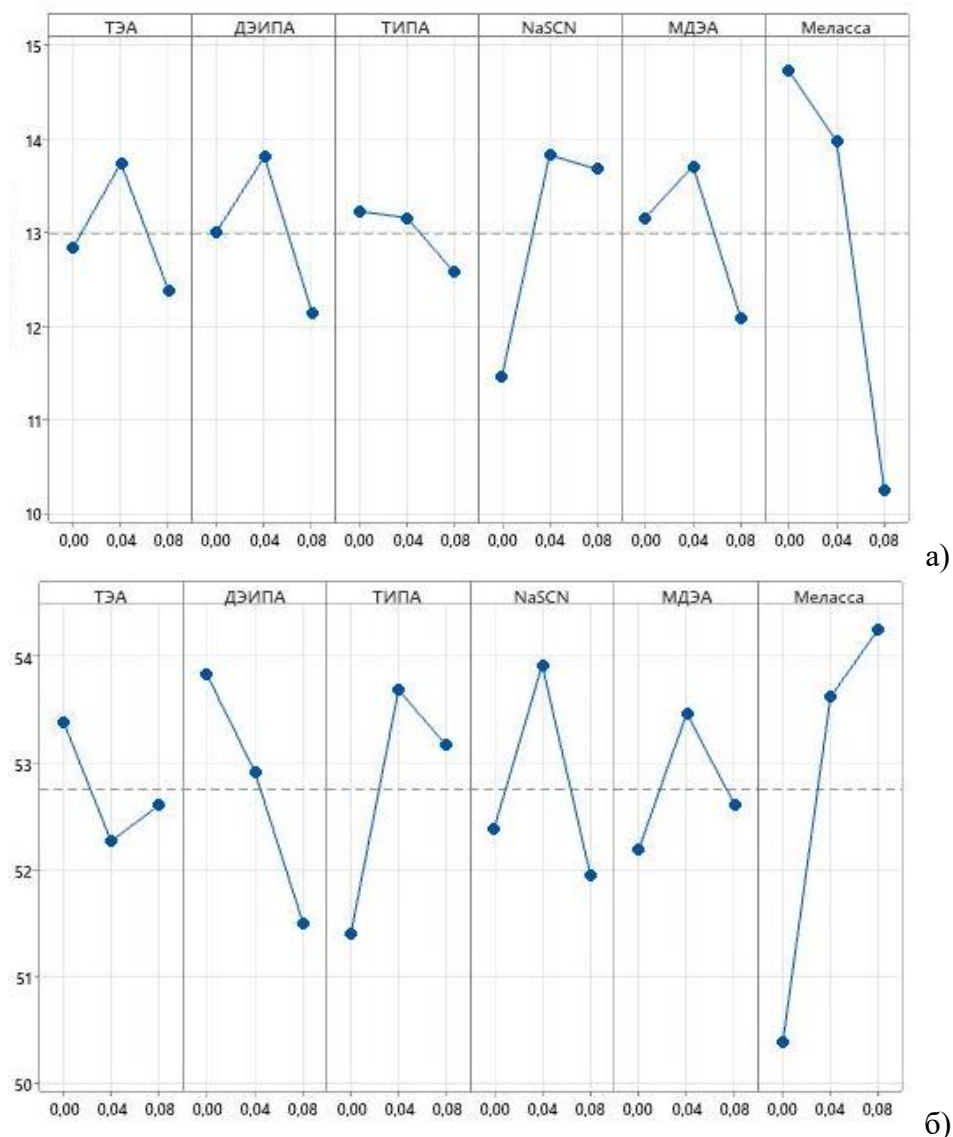


Рисунок 4.18 – Влияние добавок на прочностные характеристики цемента «ЛЦФ-П/Ш»: а – 1 сут; б – 28 сут.

На увеличение ранней прочности влияет применение следующих добавок: ТЭА, ДЭИПА, NaSCN и МДЭА в дозировке 0,04 % от массы цемента. На увеличение

прочности в возрасте 28 сут твердения большой вклад вносит использование ТИПА, NaSCN и МДЭА в количестве 0,04 %, а также 0,08 % мелассы.

Полученные данные по отношению S/N полностью коррелируют с данными  $p$ -параметра, которые были рассчитаны на основании дисперсионного анализа (табл. 4.9) и показывают, что применение добавок, у которых отношение S/N максимально действительно характеризуются высокой значимостью по отношению влияния на формирование прочности цемента «ЛЦФ-II/III».

Таблица 4.9 – Значения  $p$ -параметра для изученных добавок при различных сроках твердения цемента «ЛЦФ-II/III»

| Сроки<br>твердения | $p$ -параметр |          |          |          |          |          |
|--------------------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                    | $p_{x1}$      | $p_{x2}$ | $p_{x3}$ | $p_{x4}$ | $p_{x5}$ | $p_{x6}$ |
| 1 сут              | 0,026         | 0,033    | 0,053    | 0,016    | 0,032    | 0,108    |
| 28 сут             | 0,078         | 0,093    | 0,021    | 0,018    | 0,027    | 0,010    |

Также были получены коэффициенты вариации полученных значений по прочности  $R^2_{1\text{сут}} = 92\%$ ,  $R^2_{28\text{сут}} = 93\%$  (рис. 4.19), что также подтверждает высокую степень значимости полученных данных.

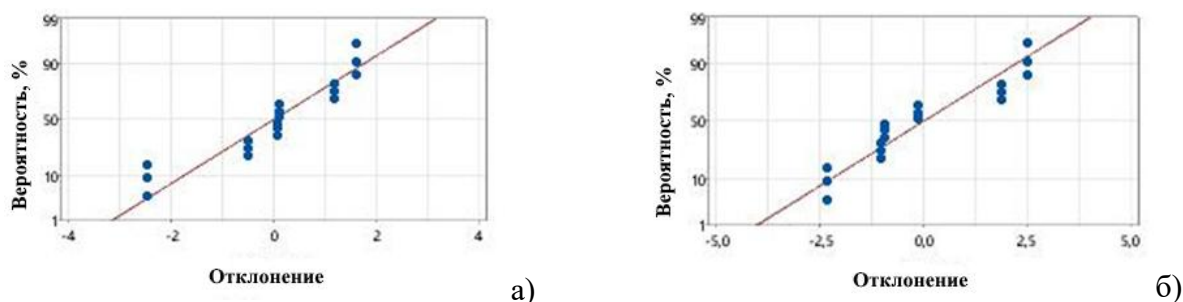


Рисунок 4.19 – График нормального распределения значений прочности для составов на основе цемента «ЛЦФ-II/III»: а – 1 сут, б – 28 сут

На основании метода Тагучи, с помощью с помощью ПО Minitab 22 были получены данные о необходимом содержании добавок для увеличения прочности цемента «ЛЦФ-II/III» в возрасте 1 и 28 сут относительно контрольного состава (рис. 4.20).

Так, для достижения наибольших значений необходимо использовать ТИПА, NaSCN, МДЭА и мелассу в дозировке 0,04 % от массы цемента. Предполагаемые прочности цемента с использованием комбинации добавок может составлять  $R_{сж1}=17,2$  МПа и  $R_{сж28}=54,7$  МПа.

Для подтверждения полученных данных был заформован состав на основе цемента «ЛЦФ-II/III» содержащий вышеуказанные добавки.

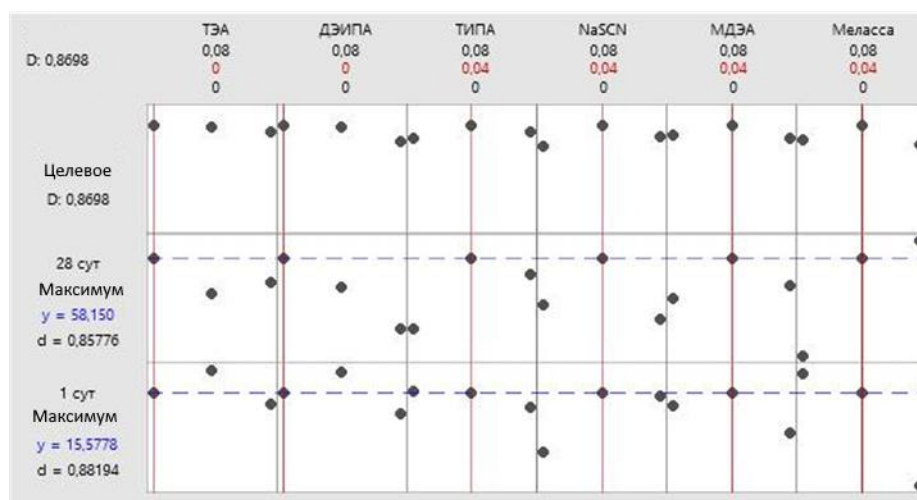


Рисунок 4.20 – Оптимизация состава комплексной добавки для достижения наибольших значений по прочности в возрасте 1 и 28 сут. Цемент «ЛЦФ-П/Ш»

Полученные данные по прочности на сжатие соответствуют прогнозируемым значениям  $R_{сж1}=17,2$  МПа и  $R_{сж28}=56,7$  МПа, которые находятся в пределах допустимой погрешности эксперимента.

#### 4.8 Изучение влияния добавок на свойства цемента «ЛЦФ-П/ШИ»

Последним изученным в данном разделе цементом, является «ЛЦФ-П/ШИ», который представляет собой композиционный цемент, полученный путем совместного помола 60 % Клинкера 3, 20 % ТМШ «НЛМК», 15 % известняка и 5 % гипсового камня. Параметры помола соответствуют ранее приведенным значениям.

Данный вид цемента был выбран на основании того, что в последнее время тенденция по применению добавочных типов цементов в строительстве начинает меняться: по состоянию на конец 2025 г. на долю цемента с минеральными добавками приходится порядка 30 % рынка, что на 5 % выше по сравнению с 2024 г. [157].

Полученный состав содержит 15 % известняка и 20 % шлака, что по ГОСТ 31108–2020 [26] можно назвать как ЦЕМ II/В-К(Ш-И). По состоянию на конец 2025 г. такой тип цемента не нашел широкого применения на территории РФ в связи с низкой активностью, что делает поиск решения по увеличению его прочности актуальным.

Для определения влияния добавок были получены прочностные характеристики цемента «ЛЦФ-П/ШИ) на сжатие в возрасте 1, 7 и 28 сут (рис. 4.21).

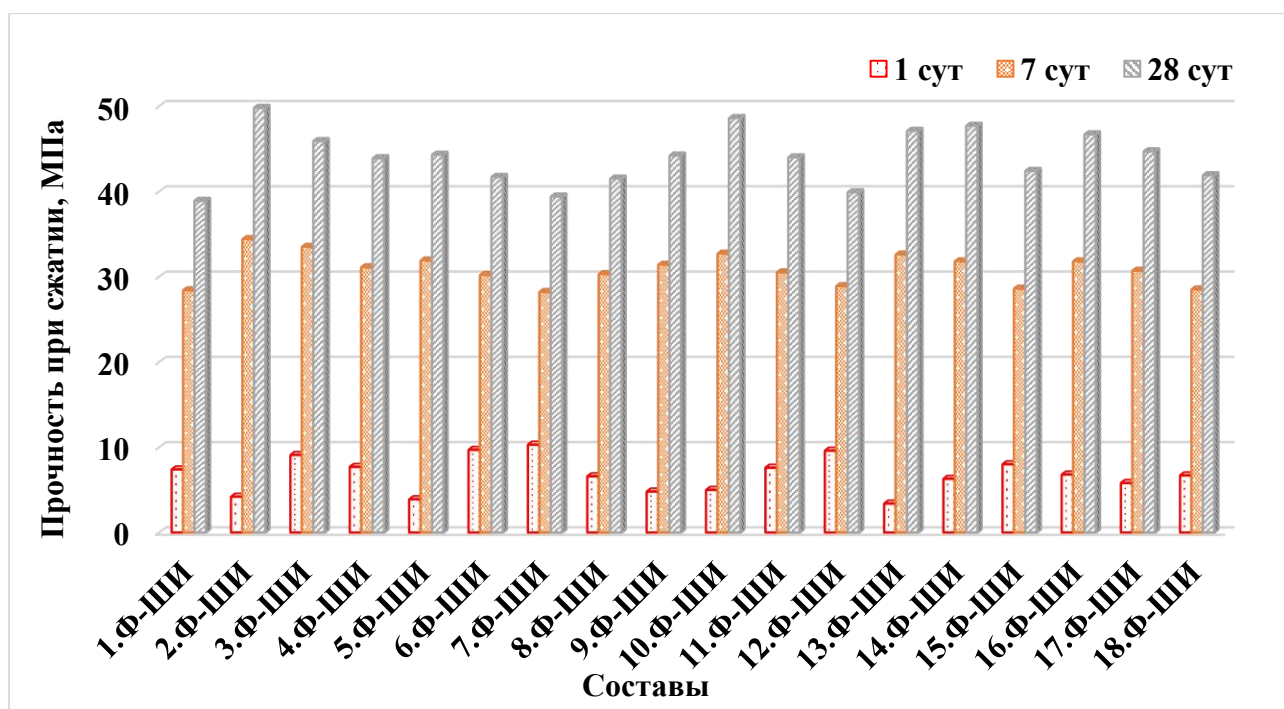


Рисунок 4.21 - Образцы цемента «ЛЦФ-II/ШИ» в присутствии различных химических соединений

Так, контрольный образец в возрасте 1 сут твердения характеризуется прочностью  $R_{1сж}=7,4$  МПа. Образцы 3.Ф-ШИ, 6.Ф-ШИ, 7.Ф-ШИ и 12.Ф-ШИ имеют бóльшую прочность по сравнению с бездобавочным составом (диапазон прочности составляет 9,1–10,3 МПа). Образцы 4.Ф-ШИ, 11.Ф-ШИ и 15.Ф-ШИ характеризуются аналогичной прочностью, что и состав 1.Ф-ШИ. Для остальных образцов характерно наличие меньшей прочности.

В возрасте 7 сут твердения наблюдается изменение тенденции по влиянию комбинаций добавок на прочность цемента «ЛЦФ-II/ШИ»: за исключением 7.Ф-ШИ, 12.Ф-ШИ, 15.Ф-ШИ и 18.Ф-ШИ все составы характеризуются бóльшей прочностью по сравнению с контрольным образцом ( $R_{сж7} = 28,4$  МПа), при этом наибольшей прочностью характеризуется состав 2.Ф-ШИ ( $R_{сж7} = 34,4$  МПа).

Анализ полученных данных в возрасте 28 сут твердения показал, что контрольный образец характеризуется прочностью при сжатии  $R_{сж28} = 38,9$  МПа. Составы 7.Ф-ШИ и 12.Ф-ШИ обладают аналогичными значениями. При этом, наибольшими значениями по прочности характеризуются образцы 2.Ф-ШИ и 10.Ф-ШИ ( $R_{сж28} = 49,8$  МПа и  $R_{сж28} = 48,6$  МПа соответственно), что более чем на 25 % выше значений бездобавочного состава.

Получены данные по поиску значений отношения S/N для цемента «ЛЦФ-

П/ШИ» в присутствии добавок (рис. 4.22), которые показывают, что в возрасте 1 сут твердения на увеличение прочности благоприятно влияет введение 0,08 % ДЭИПА, 0,04 % NaSCN и 0,04 % мелассы. Также, положительно влияет, но в меньшей степени, введение 0,04% ТИПА. Остальные химические соединения отрицательно сказываются на прочности образцов (рис. 4.22, а), что соотносится с данными дисперсионного анализа (табл. 4.10).

Таблица 4.10 – Значения  $p$ -параметра для изученных добавок при различных сроках твердения цемента «ЛЦФ-П/ШИ»

| Сроки<br>твердения | $p$ -параметр |          |          |          |          |          |
|--------------------|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                    | $p_{x1}$      | $p_{x2}$ | $p_{x3}$ | $p_{x4}$ | $p_{x5}$ | $p_{x6}$ |
| 1 сут              | 0,066         | 0,017    | 0,033    | 0,021    | 0,087    | 0,035    |
| 28 сут             | 0,051         | 0,063    | 0,026    | 0,013    | 0,014    | 0,002    |

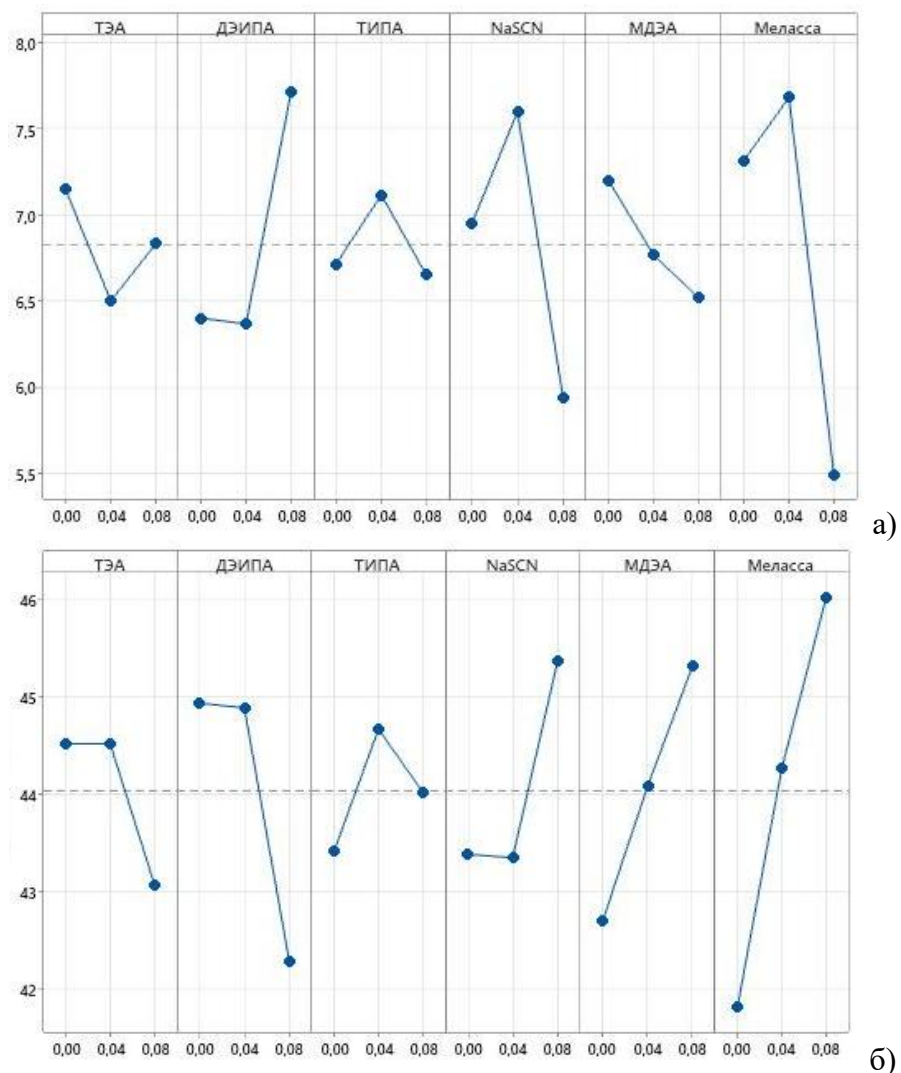


Рисунок 4.22 – Влияние добавок на прочностные характеристики цемента «ЛЦФ-П/ШИ»: а – 1 сут; б – 28 сут.

В возрасте 28 сут твердения наибольший вклад в прочность вносит введение 0,08

% NaSCN, 0,08 % МДЭА и 0,08 % мелассы. Также положительное влияние на прочностные характеристики оказывает ТИПА в дозировке 0,04 % от массы цемента (рис. 4.22, б).

Коэффициенты вариации полученных данных по влиянию добавок на прочность составляют:  $R^2_{1 \text{ сут}} = 88 \%$ ,  $R^2_{28 \text{ сут}} = 91 \%$  (рис. 4.23), что является пограничным значением, но все равно удовлетворяют условию о значимости результатов исследования.

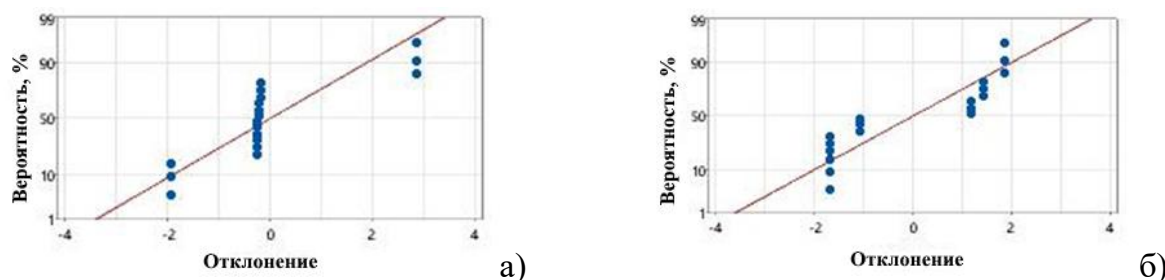


Рисунок 4.23 – График нормального распределения значений прочности для составов на основе цемента «ЛЦФ-П/ШИ»: а – 1 сут, б – 28 сут

Определение оптимальных значений дозировок добавок, с помощью которых можно достичь наилучшей прочности при сжатии в возрасте 1 и 28 сут показало (рис. 4.24), что, как и в случае с цементом «ЛЦФ-П/Ш» необходимо использовать 0,04 % ТИПА, 0,04 % NaSCN и 0,04 % мелассы, а также 0,08 % МДЭА (увеличение дозировки добавки относительно цемента со шлаком).

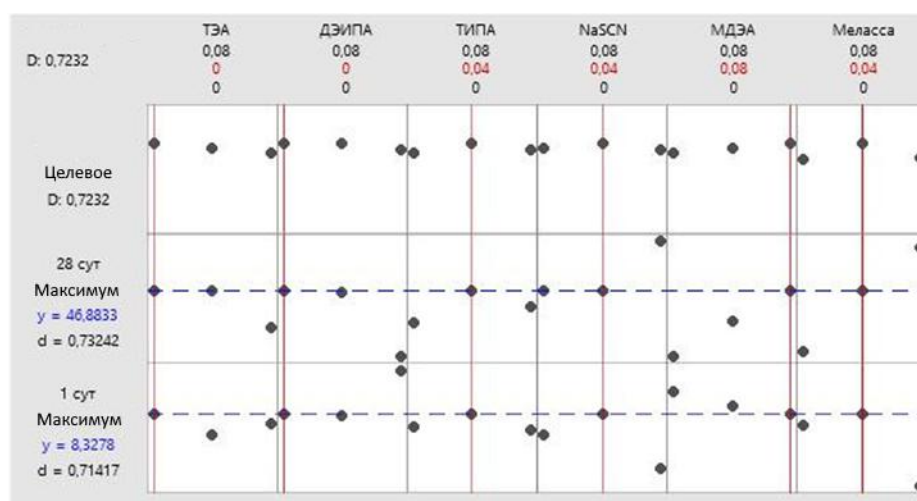


Рисунок 4.24 – Оптимизация состава комплексной добавки для достижения наибольших значений по прочности в возрасте 1 и 28 сут. Цемент «ЛЦФ-П/ШИ»

Высокое замещение клинкера приводит к тому, что наблюдается смещение содержания добавок в сторону средних значений (0,04 % от массы цемента). За счет снижения количества  $C_3S$  происходит снижение активности цемента без присутствия

химических добавок, что подтверждает необходимость применения ускорителей твердения в виде NaSCN. Использование мелассы совместно с ТИПА может быть обусловлено их синергетическим эффектом и способностью эффективно влиять на гидратацию цемента, к тому же, являясь активатором шлака, ТИПА вносит еще больший вклад в формирование прочности цементного камня. Ранее было сделано предположение о том, что МДЭА является эффективным диспергатором, который снижает поверхностное натяжение воды, за счет чего происходит ее более глубокое проникновение через микротрещины и поры в клинкерные минералы, увеличивая скорость гидратации. В условиях сниженного содержания силикатов кальция это может также являться условием для повышения активности цемента.

Как и в предыдущих исследованиях для подтверждения полученных данных был заформован состав на основе цемента «ЛЦФ-II/ШИ» содержащий 0,04 % ТИПА, 0,04 % NaSCN, 0,08 % МДЭА и 0,04 % мелассы. Полученные данные по прочности на сжатие соответствуют прогнозируемым значениям  $R_{сж1}=10,3$  МПа и  $R_{сж28}=50,3$  МПа (прогнозируемые значения  $R_{сж1}=9,7$  МПа и  $R_{сж28}=51,1$  МПа), которые находятся в пределах допустимой погрешности эксперимента.

#### **4.9 Установление закономерностей по влиянию химических добавок на свойства цементов с минеральными добавками**

В работе было рассмотрено влияние 6 различных добавок (4 алканолamina, неорганическая соль и карбогидрат) на прочностные характеристики трех бездобавочных цементов и трех цементов, часть клинкера которых была замещена на минеральные добавки. Оптимальные дозировки добавок, полученные с помощью метода Тагучи, необходимые для повышения прочности в различные сроки твердения представлены в табл. 4.11.

Для определения оптимального состава добавок, повышающих прочностные характеристики цементов, необходимо условно разделить все изученные цементы на две группы: в первую группу входят бездобавочные цементы («ЛЦО-0», «ЛЦН-0» и «ЛЦФ-0»), во вторую группу входят цементы в присутствии минеральных добавок («ЛЦФ-II/И», «ЛЦФ-II/Ш» и «ЛЦФ-II/ШИ»). Также были предложены составы добавок для увеличения прочностных характеристик цементов в зависимости от их минералогического состава.

Таблица 4.11 – Оптимальные дозировки добавок для достижения наибольших значений прочности цементов в различные сроки твердения

| Цемент                | ТЭА  | ДЭИПА | ТИПА | NaSCN | МДЭА | Меласса |
|-----------------------|------|-------|------|-------|------|---------|
| 1 сут                 |      |       |      |       |      |         |
| «ЛЦО-0»               | 0,04 | -     | 0,04 | 0,08  | -    | -       |
| «ЛЦН-0»               | 0,04 | -     | -    | 0,04  | 0,04 | -       |
| «ЛЦФ-0»               | 0,04 | 0,08  | 0,08 | 0,08  | 0,04 | 0,08    |
| «ЛЦФ-II/I»            | 0,04 | 0,04  | 0,04 | 0,08  | 0,08 | 0,04    |
| «ЛЦФ-II/Ш»            | 0,04 | 0,04  | -    | 0,04  | 0,04 | -       |
| «ЛЦФ-II/ШИ»           | -    | 0,08  | 0,04 | 0,04  | -    | 0,04    |
| 28 сут                |      |       |      |       |      |         |
| «ЛЦО-0»               | -    | -     | 0,08 | -     | -    | 0,08    |
| «ЛЦН-0»               | -    | 0,04  | 0,08 | 0,04  | 0,04 | 0,04    |
| «ЛЦФ-0»               | -    | 0,04  | 0,04 | 0,04  | 0,08 | 0,04    |
| «ЛЦФ-II/I»            | -    | 0,04  | 0,08 | 0,04  | 0,08 | 0,08    |
| «ЛЦФ-II/Ш»            | -    | -     | 0,04 | 0,04  | 0,04 | 0,08    |
| «ЛЦФ-II/ШИ»           | -    | -     | 0,04 | 0,08  | 0,08 | 0,08    |
| Комплексная прочность |      |       |      |       |      |         |
| «ЛЦО-0»               | -    | -     | 0,04 | 0,04  | -    | 0,04    |
| «ЛЦН-0»               | -    | -     | 0,04 | 0,04  | 0,04 | 0,08    |
| «ЛЦФ-0»               | -    | 0,08  | 0,04 | 0,08  | 0,04 | 0,04    |
| «ЛЦФ-II/I»            | -    | 0,04  | 0,08 | 0,04  | 0,08 | 0,08    |
| «ЛЦФ-II/Ш»            | -    | -     | 0,04 | 0,04  | -    | 0,04    |
| «ЛЦФ-II/ШИ»           | -    | -     | 0,04 | 0,04  | 0,08 | 0,04    |

Для каждой группы цементов и каждого срока твердения оптимальный состав добавок был получен на основании определения среднего арифметического векторов индивидуальных оптимальных дозировок (усреднение оптимальных дозировок). Данная методика минимизирует сумму квадратов отклонений от частных оптимумов и обеспечивает наилучшие значения при использовании одного состава добавки для всех групп цементов. Для учета минералогического состава использовался метод интерполяции по содержанию силикатов кальция.

Расчет состава комплексных добавок для групп бездобавочных цементов, а также цементов со шлаком, осуществляли по модели, на основании которой для каждой группы и каждого срока твердения искомый вектор дозировок  $x_i = (x_1, \dots, x_6)$  определяли как решение задачи минимизации суммы квадратов отклонений от индивидуальных оптимальных дозировок, полученных методом Тагучи и описывается уравнением 4.2.

$$x_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N d_{ij}, \quad (4.2)$$

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

На основании уравнения 4.2 были рассчитаны дозировки комплексных добавок для первой группы (бездобавочные – профиль I) и второй группы (добавочные – профиль II) цементов в зависимости от сроков твердения (табл. 4.12 и 4.13).

Таблица 4.12 – Расчетный состав комплексных добавок для достижения наибольших значений прочности бездобавочных цементов при различных сроках твердения

| Сроки<br>твердения | Оптимальная дозировка добавок, % |                |                |                |                |                |
|--------------------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                    | x <sub>1</sub>                   | x <sub>2</sub> | x <sub>3</sub> | x <sub>4</sub> | x <sub>5</sub> | x <sub>6</sub> |
| 1 сут              | 0,04                             | 0,027          | 0,04           | 0,067          | 0,027          | 0,027          |
| 28 сут             | 0                                | 0,027          | 0,067          | 0,027          | 0,04           | 0,05           |
| Комплекс           | 0                                | 0,027          | 0,04           | 0,053          | 0,027          | 0,053          |

Таблица 4.13 – Расчетный состав комплексных добавок для достижения наибольших значений прочности добавочных цементов при различных сроках твердения

| Сроки<br>твердения | Оптимальная дозировка добавок, % |                |                |                |                |                |
|--------------------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                    | x <sub>1</sub>                   | x <sub>2</sub> | x <sub>3</sub> | x <sub>4</sub> | x <sub>5</sub> | x <sub>6</sub> |
| 1 сут              | 0,027                            | 0,053          | 0,027          | 0,053          | 0,04           | 0,027          |
| 28 сут             | 0                                | 0,013          | 0,053          | 0,04           | 0,067          | 0,067          |
| Комплекс           | 0                                | 0,013          | 0,053          | 0,04           | 0,053          | 0,053          |

Полученные данные показывают, что в зависимости от применяемого типа цемента меняется состав комплексной добавки. Так, в цементах, где часть клинкера было замещено на минеральную добавку, наблюдается увеличение ТИПА и МДЭА, что полностью коррелирует с полученными ранее выводами о синергетическом эффекте механизма гидратации цемента в присутствии данных добавок.

Зависимость оптимальных дозировок добавок от минералогического состава рассчитывали на основе модели линейной регрессии на плоскости по трем бездобавочным составом.

Для корректного анализа изучаемые цементы были нормированы так, чтобы сумма клинкерных минералов в сумме давала 100 % (табл. 4.14).

Таблица 4.14 – Нормированный минералогический состав цементов

| Цемент  | Минералогический состав, мас. % |                  |                  |                   |
|---------|---------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
|         | C <sub>3</sub> S                | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
| «ЛЩО-0» | 65,80                           | 12,23            | 7,25             | 14,72             |
| «ЛЩН-0» | 62,27                           | 15,39            | 7,59             | 14,76             |
| «ЛЩФ-0» | 72,27                           | 8,54             | 7,91             | 11,29             |

Для определения значений целевого профиля использовали округленные до целых чисел минералогические составы используемых в работе цементов. Так, цементам с высоким содержанием алита (III) соответствовал состав цемента «ЛЦФ-0». Цементам с высоким содержанием белита (IV) соответствовал округленный минералогический состав цемента «ЛЦН-0». Нормированные значения по содержанию клинкерных минералов представлены в табл. 4.15

Таблица 4.15 – Нормированный минералогический состав целевых профилей цементов

| Профиль | Минералогический состав, мас. % |                  |                  |                   |
|---------|---------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
|         | C <sub>3</sub> S                | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
| III     | 72,78                           | 8,44             | 8,44             | 11,60             |
| IV      | 62,37                           | 15,59            | 7,27             | 14,55             |

Для определения концентрации добавки в зависимости от минералогического профиля цемента в работе использовали уравнение плоскости 4.3, которое показывает изменение дозировки добавки от содержания силикатов кальция в клинкере.

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot C_{3S_n} + \beta_2 \cdot C_{2S_n} \quad (4.3)$$

где  $y$  – прогнозируемая оптимальная дозировка добавки;  $C_{3S_n}$  и  $C_{2S_n}$  – нормированные содержания алита и белита в клинкере;  $\beta_0, \beta_1, \beta_2$  – коэффициенты, определяющие наклон и положение плоскости.

Данная модель является стандартным математическим приемом, с помощью которого можно сделать прогноз о свойствах объекта на основании уже известных данных. Знак и величина коэффициентов отражают степень влияния добавки на конкретный минерал.

Коэффициенты рассчитывали методом точного решения системы трех уравнений (табл. 4.16).

Таблица 4.16 – Рассчитанные коэффициенты линейных моделей для каждой добавки

| Коэффициенты | Оптимальная дозировка добавок*, % |                |                |                |                |                |
|--------------|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|              | X <sub>1</sub>                    | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> | X <sub>5</sub> | X <sub>6</sub> |
| $\beta_0$    | const                             | -2,7308        | const          | -1,3259        | -3,1150        | -1,7089        |
| $\beta_1$    | const                             | 3,4360         | const          | 1,7180         | 3,7241         | 2,0051         |
| $\beta_2$    | const                             | 3,8504         | const          | 1,9252         | 5,4931         | 3,5131         |

\*-коды добавок соответствуют добавкам из табл. 4.1

На основании полученных данных были получены уравнения расчета дозировки добавки в зависимости от минералогического состава (4.4–4.7):

$$x_2 = -2,7308 + 3,4360 \cdot C_{3S_n} + 3,8504 \cdot C_{2S_n} \quad (4.4)$$

$$x_4 = -1,3259 + 1,7180 \cdot C_{3S_n} + 1,9252 \cdot C_{2S_n} \quad (4.5)$$

$$x_5 = -3,1150 + 3,7241 \cdot C_3S_n + 5,4931 \cdot C_2S_n \quad (4.6)$$

$$x_6 = -1,7089 + 2,0051 \cdot C_3S_n + 3,5131 \cdot C_2S_n \quad (4.7)$$

В связи с тем, что дозировки ТЭА и ДЭИПА для изученных цементов были равнозначными, для них не применяется данный вид расчета.

Были рассчитаны дозировки добавок для каждого из клинкерного профиля. Полученные данные представлены в табл. 4.17.

Таблица 4.17 – Рассчитанные оптимальные дозировки добавок в зависимости от минералогического профиля цемента

| Профиль | Оптимальная дозировка добавок, % |                |                |                |                |                |
|---------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|         | x <sub>1</sub>                   | x <sub>2</sub> | x <sub>3</sub> | x <sub>4</sub> | x <sub>5</sub> | x <sub>6</sub> |
| III     | 0                                | 0,07           | 0,04           | 0,07           | 0,03           | 0,03           |
| IV      | 0                                | 0,01           | 0,04           | 0,04           | 0,05           | 0,09           |

Полученные данные показывают, что составы добавок, разработанные в зависимости от минералогического состава цемента, характеризуются большими различиями дозировок по сравнению с составами, разработанными в зависимости от типа цемента.

Именно поэтому, для дальнейшей работы использовали составы добавок на основе минералогического профиля III и IV (табл. 4.17), которые были обозначены ДП-I и ДП-II соответственно.

Таким образом, с помощью метода планирования эксперимента Тагучи были получены зависимости влияния дозировок добавок на прочностные характеристики цементов. На основании данных о параметре S/N (сигнал/шум), который является основополагающим в данном методе, а также с помощью дисперсионного анализа были обоснованы значимости полученных результатов, благодаря чему удалось разработать комплексные составы добавок в зависимости от минералогического состава цемента, позволяющие получить наибольшую прочность цементного камня в возрасте 1 и 28 сут твердения.

#### 4.10 Выводы

1. С помощью метода планирования эксперимента Тагучи проведены исследования по влиянию добавок на свойства цементов различного минералогического и вещественного составов. Установлено, что совместное применение добавок позволяет увеличить прочностные характеристики цементов на

10–25 % в зависимости от вида цемента и сроков твердения. Определено, что добавки ТИПА, NaSCN и мелассы являются универсальными компонентами, повышающими прочность цементов во всех проведенных исследованиях. Их сочетание приводит к синергетическому эффекту: применение мелассы обуславливает замедление гидратации  $C_3A$ , что позволяет совместно введенным добавкам ТИПА и NaSCN сильнее влиять на гидратацию  $C_3S$  и  $C_4AF$ . Установлено, что применение ТЭА может быть целесообразно только для повышения ранней прочности высокоалюминатных клинкеров. При этом прочность в возрасте 28 сут снижается, поэтому данная добавка не рекомендуется в составе комплексов. Определено, что эффект от применения добавок ДЭИПА и МДЭА по большей части наблюдается при их введении в цементы с высоким содержанием  $C_3S$  и могут быть исключены из состава комплексных добавок для низкоалитовых цементов, а также цементов со шлаком.

2. Изучено комплексное влияние добавок на прочностные характеристики клинкерных цементов, отличающихся минералогическим составом. Установлено, что данные, полученные с помощью метода Тагучи характеризуются низким значением среднеквадратичного отклонения менее 15 %, что в условиях проведения многофакторного эксперимента означает высокую степень достоверности результатов. На основании метода Тагучи был предложен состав комплексных добавок для каждого из изученных цементов, позволяющих получить наибольшую прочность в возрасте 1 и 28 сут твердения. Так, для цемента «ЛЦО-0» состав добавки может быть представлен в виде 0,04 % ТИПА, 0,04 % NaSCN и 0,04 % мелассы; использование его совместно с водой затворения позволяет увеличить прочность в возрасте 1 сут на 3,4 МПа, в возрасте 28 сут на 7,5 МПа. Для цемента «ЛЦН-О» применение 0,04 %, 0,04 % NaSCN, 0,04 % МДЭА и 0,08 % мелассы позволяет увеличить прочности на 7,5 МПа и 13,5 МПа в возрасте 1 и 28 сут твердения соответственно. Цемент на основе клинкера «Ферзиково» характеризуется высокой активностью по отношению к химическим добавкам, при этом состав комплексной добавки имеет вид: 0,08 % ДЭИПА, 0,04 % ТИПА, 0,08 % NaSCN, 0,04 % МДЭА и 0,04 % мелассы. Введение данной комплексной добавки позволяет увеличить прочность относительно контрольного состава на 8,1 и 10,8 МПа в возрасте 1 и 28 сут твердения соответственно. Прочность цементов, полученных в присутствии комплексных добавок, отличается от прогнозируемых

значений менее чем на 10 %, что также подтверждает высокую значимость используемого метода.

3. Изучено влияние комплексной добавок на цемент «ЛЦФ-II/I» с содержанием известняка 15 %. Определено, что характер изменения прочности схож с цементом «ЛЦФ-0», что подтверждает использование минеральной добавки для снижения клинкер-фактора цемента и себестоимости продукта. Установлено, что на увеличение прочности в возрасте 1 и 28 сут твердения положительно влияет применение 0,04 % ДЭИПА, 0,08 % ТИПА, 0,04 % NaSCN, 0,08 % МДЭА и 0,08 % мелассы. Цемент, в состав которого введена комплексная добавка такого состава, характеризуется прочностью  $R_{сж1}=19,2$  МПа и  $R_{сж28}=48,1$  МПа. Полученные данные полностью коррелируют с прогнозируемой прочностью, полученной при оптимизации состава комплексной добавки с помощью метода Тагучи.

4. Определено, что характер изменения прочности при введении добавок в состав цемента «ЛЦФ-II/Ш» отличается от бездобавочных цементов, а также цементов в присутствии известняка, что подтверждает факт изменения механизма гидратации в присутствии шлака и химических добавок. Установлено, что применение метода Тагучи позволяет оптимизировать состав комплексной добавки таким образом, чтобы получить наибольшие прочностные характеристики в возрасте 1 и 28 сут твердения. Для достижения прочностей  $R_{сж1}=17,2$  МПа и  $R_{сж28}=56,7$  МПа необходимо вводить в состав цемента 0,04 % ТИПА, 0,04 % NaSCN и 0,04 % мелассы. Данные, полученные о совместном влиянии комбинации добавок на характеристики цемента, полностью коррелирует с результатами с предыдущими исследованиями и подтверждает синергетический эффект между ТИПА, NaSCN и мелассой.

5. Изучено влияние химических добавок на свойства композиционного цемента «ЛЦФ-II/ШИ», содержащего 20 % тонкомолотого металлургического шлака и 15 % известняка. Установлено, что характер изменения прочности в зависимости от содержания добавок в большей степени схож с данными о влиянии добавок на цемент «ЛЦФ-II/Ш». Так, наибольшее влияние на формирование прочности во всех изученных этапах твердения, было получено при введении 0,04 % ТИПА, 0,04 % NaSCN, 0,08 % МДЭА и 0,04 % мелассы. Состав комплексного модификатора был получен на основании математического планирования эксперимента с помощью метода Тагучи при характеристике значений «больше-лучше» и позволяет увеличить прочность в

возрасте 1 сут на 40 % и в возрасте 28 сут на 29 % относительно контрольного состава. Полученные данные характеризуются низким среднеквадратичным отклонением, что подтверждает их высокую значимость при проведении эксперимента.

6. Определены составы комплексных модификаторов, введение которых позволяет увеличить прочностные характеристики цементов в возрасте 1 и 28 сут твердения в зависимости от типа цемента. Для расчета состава комплексных модификаторов в зависимости от вещественного состава цемента был предложен метод определения среднего арифметического векторов индивидуальных оптимальных дозировок. На основании данного метода были получены составы двух комплексных модификаторов. Так, для клинкерных цементов наибольшее влияние в формирование прочности оказывает введение 0,03 % ДЭИПА, 0,04 % ТИПА, 0,05 % NaSCN, 0,03 % МДЭА и 0,05 % мелассы. Для цементов, в составе которых содержатся минеральные добавки – 0,01 % ДЭИПА, 0,05 % ТИПА, 0,04 % NaSCN, 0,05 % МДЭА и 0,05 % мелассы.

7. Определены составы комплексных модификаторов в зависимости от минералогического состава цементов. Изученные цементы были разделены на две группы: высокоалитовые (профиль III) и высокобелитовые (профиль IV). Оптимальные дозировки модификаторов рассчитывали на основе модели линейной регрессии на плоскости по трем бездобавочным составом. Установлено, что для увеличения прочности цементов группы III необходимо использовать 0,07 % ДЭИПА, 0,04 % ТИПА, 0,07 % NaSCN, 0,03 % МДЭА и 0,03 % мелассы. Определено, что для цементов группы IV необходимо использовать 0,01 % ДЭИПА, 0,04 % ТИПА, 0,04 % NaSCN, 0,05 % МДЭА и 0,09 % мелассы.

8. Установлено, что высокая значимость полученных данных при проведении эксперимента обуславливает использование метода Тагучи в качестве инструмента для изучения и подбора состава добавок для цемента в зависимости от предъявляемых требований.

## **ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ СОСТАВОВ БЕТОНА СО СНИЖЕННЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ЦЕМЕНТА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК**

### **5.1 Изучение влияния вида и дозировок комплексных добавок на свойства бетонов на основе различных систем вяжущих**

В настоящее время самой эффективной добавкой, которая способна существенно влиять на свойства бетонных смесей и на эксплуатационные характеристики бетонов, является пластификатор. Самыми распространенными основами пластифицирующих добавок являются: лигносульфонаты [158, 159], соединения на основе нафталинформальдегидных смол [160], а также на основе поликарбоксилатных эфиров [161]. Основными механизмами их действия, в зависимости от основы, являются электростатическое отталкивание и расклинивание зерен цемента за счет стерического эффекта боковых цепей, что позволяет не только увеличивать время удобоукладываемости (сохраняемости) бетонной смеси, но и снижать водо-вяжущее отношение, тем самым увеличивая прочность.

Однако, снижение водо-вяжущего отношения направлено в первую очередь на уплотнение структуры: снижение пористости и как следствие увеличение плотности изделий из бетона приводит к заметному улучшению эксплуатационных характеристик [162]. Но все это не влияет на процессы гидратации цемента и других вяжущих материалов. Использование же добавок модификаторов, особенно в комплексе с суперпластификаторами, позволяет существенно улучшать характеристики бетонов за счет катализа процессов гидратации [163]<sup>6</sup>.

На основании исследований, представленных в гл.4, были получены составы двух комплексных модификаторов (КМ), разработанных для применения в зависимости от минералогического состава цемента и позволяющих значительно увеличить прочностные характеристики. Так, для цементов с низким содержанием алита была разработана добавка ДП-I, для цементов с высоким содержанием  $C_3S$  – ДП-II.

Первым этапом работы было изучение оптимального интервала дозировок двух комплексных модификаторов на свойства бетонов на основе различных систем вяжущих. В работе использовались составы на основе бездобавочного Цемента 2, а

---

<sup>6</sup> Urbanov A.V., Potapova E.N. Improving the efficiency of concrete properties using modifier admixtures // Technique and technology of silicates. - 2025. – Vol. 32. - №5. – Pp. 475-484.

также системы вяжущих Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» и Цемент 1 + ТМШ «НЛМК», где 10 % цемента было замещено на такое же количество тонкомолотого металлургического шлака «НЛМК». В работе были выбраны ранее изучаемые цементы, отличающиеся минералогическим составом.

Исследование дозировки комплексных модификаторов проводили на бетонных смесях, составы которых представлены в табл. 5.1–5.3. Для улучшения удобоукладываемости и снижению водо-вяжущего отношения (В/В) в состав бетонных смесей вводили суперпластификатор SikaViscoCrete-3300 (VC-3300).

Таблица 5.1 – Составы бетонных смесей на основе Цемента 2 при использовании модификаторов

| Состав | Цемент 2, кг | ТМШ «НЛМК», кг | Вода, кг | Щебень, кг | Песок, кг | VC-3300, % | КМ, % |
|--------|--------------|----------------|----------|------------|-----------|------------|-------|
| ДП-I   |              |                |          |            |           |            |       |
| 5.1    | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0     |
| 5.2    | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,02  |
| 5.3    | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,03  |
| 5.4    | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,05  |
| 5.5    | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,10  |
| 5.6    | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,20  |
| ДП-II  |              |                |          |            |           |            |       |
| 5.7    | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0     |
| 5.8    | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,02  |
| 5.9    | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,03  |
| 5.10   | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,05  |
| 5.11   | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,10  |
| 5.12   | 330          | -              | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,20  |

Таблица 5.2 – Составы бетонных смесей на основе Цемента 2 + ТМШ «НЛМК» при использовании модификаторов

| Состав | Цемент 2, кг | ТМШ «НЛМК», кг | Вода, кг | Щебень, кг | Песок, кг | VC-3300, % | КМ, % |
|--------|--------------|----------------|----------|------------|-----------|------------|-------|
| ДП-I   |              |                |          |            |           |            |       |
| 5.13   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0     |
| 5.14   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,02  |
| 5.15   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,03  |
| 5.16   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,05  |
| 5.17   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,10  |
| 5.18   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,20  |
| ДП-II  |              |                |          |            |           |            |       |
| 5.19   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0     |
| 5.20   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,02  |
| 5.21   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,03  |
| 5.22   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,05  |
| 5.23   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,10  |
| 5.24   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,20  |

Таблица 5.3 – Составы бетонных смесей на основе Цемента 1 + ТМШ «НЛМК» при использовании модификаторов

| Состав | Цемент 1, кг | ТМШ «НЛМК», кг | Вода, кг | Щебень, кг | Песок, кг | VC-3300, % | КМ, % |
|--------|--------------|----------------|----------|------------|-----------|------------|-------|
| ДП-I   |              |                |          |            |           |            |       |
| 5.25   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0     |
| 5.26   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,02  |
| 5.27   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,03  |
| 5.28   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,05  |
| 5.29   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,10  |
| 5.30   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,20  |
| ДП-II  |              |                |          |            |           |            |       |
| 5.31   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0     |
| 5.32   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,02  |
| 5.33   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,03  |
| 5.34   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,05  |
| 5.35   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,10  |
| 5.36   | 300          | 30             | 180      | 930        | 930       | 0,8        | 0,20  |

Приготовлены составы бетонных смесей на основе различных систем вяжущих в присутствии двух комплексных модификаторов ДП-I и ДП-II. Изучение влияния данных комплексных модификаторов на свойства и характеристики бетонных смесей является крайне важным аспектом исследования в связи с тем, что возможный негативный эффект от введения добавок в состав смеси, будет являться сдерживающим фактором для их дальнейшего применения.

Именно поэтому в работе изучали влияние комплексных модификаторов на реологические характеристики бетонных смесей (пластификация и сохраняемость), а также показания плотности бетона (табл. 5.4–5.6).

Так, введение в состав бетонной смеси модификатора ДП-I практически не сказывается на реологических характеристиках образцов: при увеличении содержания модификатора происходит незначительное увеличение стартовой подвижности смеси с 17,5 до 18,5 см, пропорционально увеличивается сохраняемость смеси в возрасте 120 мин (табл. 5.4). Также стоит отметить, что введение до 0,05 % модификатора немного снижает плотность бетонной смеси, что может быть связано с тем, что в состав ДП-I входят изопропаноламины, которые вовлекают воздух в смесь [164, 165].

При рассмотрении влияния ДП-II на реологические характеристики бетонных смесей видно, что также происходит увеличение стартовой подвижности с повышением содержания добавки. Так, составы 5.10 и 5.11 характеризуются стартовой

пластификацией на 2,5 см выше, чем у контрольного образца. К тому же, данные образцы характеризуются аналогичной плотностью, что и базовый состав 5.7.

Таблица 5.4 – Характеристики бетонных смесей на основе Цемент 2 в присутствии модификаторов

| Состав | КМ, % | Осадка конуса, см, через |         | Плотность бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup> |
|--------|-------|--------------------------|---------|---------------------------------------------|
|        |       | 5 мин                    | 120 мин |                                             |
| ДП-I   |       |                          |         |                                             |
| 5.1    | 0     | 17,5                     | 18,0    | 2370                                        |
| 5.2    | 0,02  | 18,0                     | 18,5    | 2360                                        |
| 5.3    | 0,03  | 18,0                     | 18,5    | 2360                                        |
| 5.4    | 0,05  | 18,5                     | 19,0    | 2370                                        |
| 5.5    | 0,10  | 18,5                     | 19,0    | 2380                                        |
| 5.6    | 0,20  | 18,5                     | 19,5    | 2370                                        |
| ДП-II  |       |                          |         |                                             |
| 5.7    | 0     | 17,0                     | 18,0    | 2360                                        |
| 5.8    | 0,02  | 18,0                     | 19,0    | 2340                                        |
| 5.9    | 0,03  | 18,5                     | 19,5    | 2350                                        |
| 5.10   | 0,05  | 19,5                     | 20,0    | 2360                                        |
| 5.11   | 0,10  | 19,5                     | 20,0    | 2360                                        |
| 5.12   | 0,20  | 18,0                     | 19,5    | 2350                                        |

При смене системы вяжущих на Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» происходит снижение сохраняемости бетонной смеси у контрольных образцов 5.13 и 5.19, где потеря подвижности за 120 мин составляет 4 см (табл. 5.5). Введение в состав модификаторов ДП-I и ДП-II приводит к постепенному увеличению стартовой подвижности, но что самое главное – сохраняемость при 120 мин остается без изменений (нет потери подвижности бетонных смесей).

Таблица 5.5 – Характеристики бетонных смесей на основе Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» в присутствии модификаторов

| в присутствии модификаторов |       |                          |         |                                             |
|-----------------------------|-------|--------------------------|---------|---------------------------------------------|
| Состав                      | КМ, % | Осадка конуса, см, через |         | Плотность бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup> |
|                             |       | 5 мин                    | 120 мин |                                             |
| ДП-I                        |       |                          |         |                                             |
| 5.13                        | 0     | 18,5                     | 14,5    | 2320                                        |
| 5.14                        | 0,02  | 18,5                     | 18,5    | 2320                                        |
| 5.15                        | 0,03  | 19,5                     | 19,5    | 2320                                        |
| 5.16                        | 0,05  | 19,5                     | 20,0    | 2330                                        |
| 5.17                        | 0,10  | 19,5                     | 20,0    | 2340                                        |
| 5.18                        | 0,20  | 20,0                     | 20,5    | 2330                                        |
| ДП-II                       |       |                          |         |                                             |
| 5.19                        | 0     | 18,0                     | 14,0    | 2320                                        |
| 5.20                        | 0,02  | 18,0                     | 18,5    | 2320                                        |
| 5.21                        | 0,03  | 19,5                     | 18,5    | 2330                                        |
| 5.22                        | 0,05  | 19,5                     | 19,0    | 2330                                        |
| 5.23                        | 0,10  | 19,5                     | 19,0    | 2340                                        |
| 5.24                        | 0,20  | 20,0                     | 20,0    | 2330                                        |

Эффект снижения сохраняемости бетонной смеси при замещении части цемента на минеральную добавку связан с особенностями адсорбции молекул пластификатора на зернах цементах и шлака. В нулевое время гидратации (момент затворения) смесь имеет заданную подвижность, затем суперпластификатор начинает распределяться между высокоактивными зернами клинкера и инертным шлаком. В возрасте 30–90 мин происходит активная гидратация клинкерной части цемента, что приводит к повышению щелочности раствора. Шлак остается относительно инертным, но продолжает физически связывать воду и «блокировать» добавку (за счет большей удельной поверхности, а также пористости). После 120 мин при достаточной щелочности в системе начинается активация шлака, что также ведет к связыванию воды, приводя к потере сохраняемости бетонной смеси, что подтверждено в работе Zhang Y. и др. [166].

Положительный эффект на сохраняемость при введении модификаторов связан с наличием замедляющего компонента, а также различных алканоламинов, которые характеризуются более быстрой адсорбцией на поверхности зерен цемента и минеральной добавки по сравнению с суперпластификатором [167].

При рассмотрении составов на основе Цемент 1 + ТМШ «НЛМК» установлено, что введение ДП-I также позволяет увеличить стартовую подвижность и сохраняемость бетонных смесей, но при содержании модификатора свыше 0,10 % наблюдается незначительное снижение стартовой пластификации без потери сохраняемости (табл. 5.6). Наибольшей плотностью характеризуются образцы 5.27 и 5.28 (2370 и 2365 кг/м<sup>3</sup> соответственно).

Аналогичное влияние на свойства бетонных смесей оказывает введение ДП-II: с повышением содержания модификатора происходит увеличение сохраняемости бетонной смеси. Если в случае бездобавочного состава 5.31 потеря подвижности составляла 5 см, то введение модификатора позволяло снизить этот параметр до 2 см (в таком случае бетонная смесь остается в одном классе по подвижности, согласно ГОСТ 10181–2014 [112]).

Получены прочностные характеристики бетона на основе Цемента 2 в возрасте 1, 7 и 28 сут твердения (рис. 5.1). Анализируя полученные данные, можно отметить, что введение ДП-I при содержании до 0,05 % практически не сказывается на прочности образцов, однако дальнейшее увеличение содержания модификатора приводит к

снижению прочности (рис. 5.1, а). В возрасте 7 сут прочность всех составов, содержащих модификатор ДП-I, выше контрольного образца в среднем на 3,5 МПа. На марочную прочность (28 сут) введение модификатора сказывается схожим образом: контрольный состав имеет прочность на сжатие  $R_{сж28}=50,2$ , в то время как образцы с добавкой имеют прочность  $R_{сж28}=52,2\div 52,9$  МПа.

Таблица 5.6 – Характеристики бетонных смесей на основе Цемент 1 + ТМШ «НЛМК» в присутствии модификаторов

| Состав | КМ, % | Осадка конуса, см, через |         | Плотность бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup> |
|--------|-------|--------------------------|---------|---------------------------------------------|
|        |       | 5 мин                    | 120 мин |                                             |
| ДП-I   |       |                          |         |                                             |
| 5.25   | 0     | 22,0                     | 18,0    | 2350                                        |
| 5.26   | 0,02  | 22,5                     | 19,5    | 2360                                        |
| 5.27   | 0,03  | 23,0                     | 20,0    | 2370                                        |
| 5.28   | 0,05  | 23,0                     | 20,0    | 2365                                        |
| 5.29   | 0,10  | 22,5                     | 21,0    | 2355                                        |
| 5.30   | 0,20  | 21,5                     | 21,0    | 2340                                        |
| ДП-II  |       |                          |         |                                             |
| 5.31   | 0     | 23,0                     | 18,0    | 2350                                        |
| 5.32   | 0,02  | 22,0                     | 18,0    | 2345                                        |
| 5.33   | 0,03  | 22,5                     | 18,5    | 2350                                        |
| 5.34   | 0,05  | 23,0                     | 19,5    | 2365                                        |
| 5.35   | 0,10  | 23,0                     | 20,0    | 2365                                        |
| 5.36   | 0,20  | 22,0                     | 20,0    | 2360                                        |

Введение в состав бетона модификатора ДП-II не приводит к увеличению ранней прочности, напротив, с повышением содержания модификатора происходит снижение прочности на сжатие относительно контрольного образца (рис. 5.1, б). Также, в отличие от составов на основе модификатора ДП-I, в возрасте 7 сут не происходит увеличения прочности относительно состава 5.7 – она остается примерно в тех же значениях. Ситуация меняется при рассмотрении прочности в возрасте 28 сут: введение 0,02 % модификатора никак не сказывается на прочности бетона, однако дальнейшее повышение его содержания способствует увеличению прочности прямо пропорционально вводимой дозировке. Так, наибольшей прочностью  $R_{сж28}=55,8$  МПа, характеризуется образец 5.12 ( $R_{сж28}=51,6$  МПа – прочность контрольного состава 5.7).

Для двух изученных модификаторов наблюдается снижение прочности в ранние сроки твердения при их высоком содержании, что может быть объяснено содержанием в составе карбогидратов, которые активно замедляют процессы гидратации. Также, за счет адсорбции молекул алканоламинов на поверхности цемента, происходит перекрытие центров гидратации, что также негативно сказывается на ранней

прочности. Однако, к 7 сут процессы гидратации начинают ускоряться в присутствии добавок, что приводит к увеличению эксплуатационных характеристик.

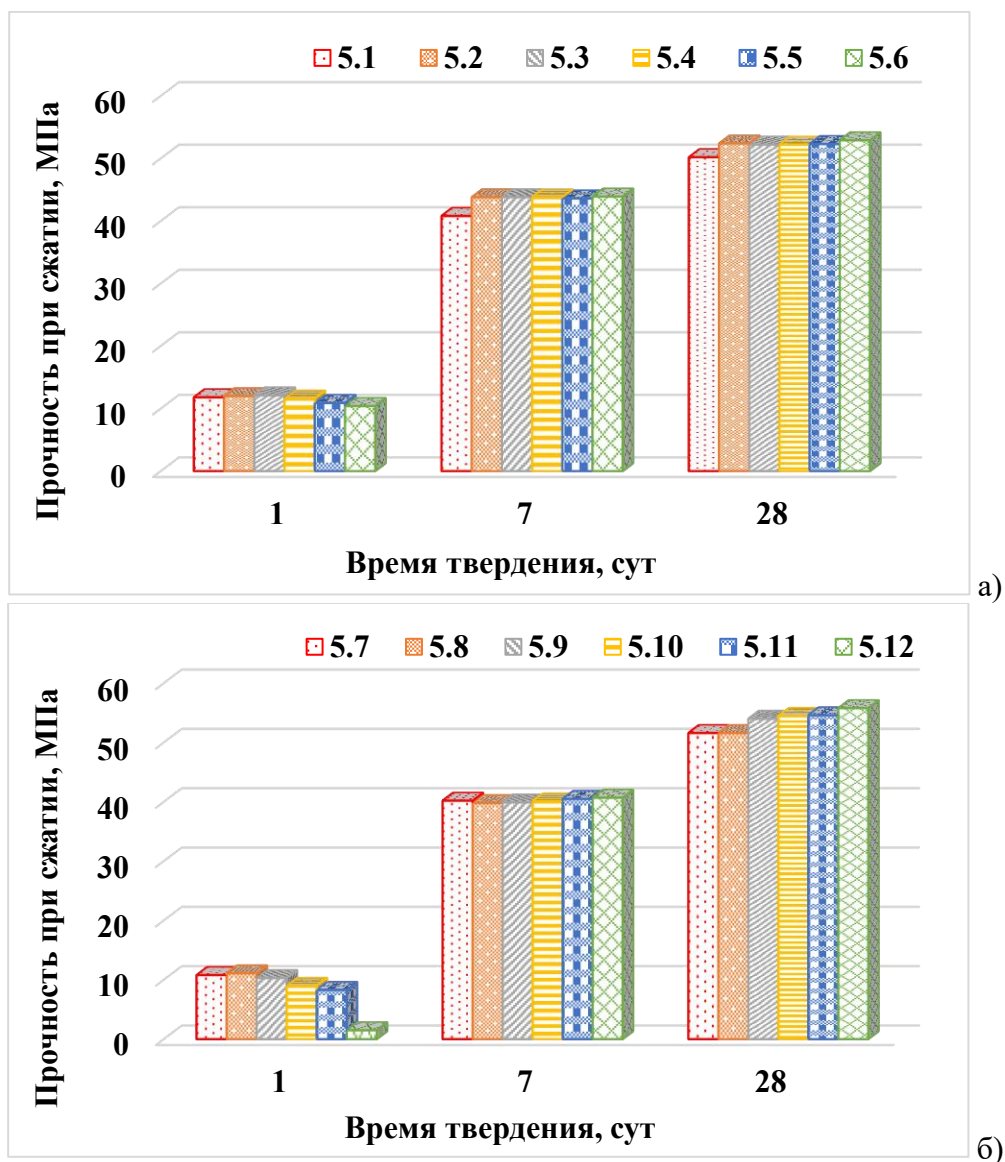


Рисунок 5.1 – Прочностные характеристики бетонов на основе «Пролетарий» в зависимости от содержания модификатора: а – ДП-I; б – ДП-II

Замещение части цемента на активную минеральную добавку в виде тонкомолотого металлургического шлака «НЛМК» приводит к изменению характера влияния добавок на прочностные характеристики бетонов (рис. 5.2). При рассмотрении действия ДП-I можно отметить увеличение ранней прочности на 1 МПа для составов 5.14–5.18. В возрасте 7 сут твердения наибольшим приростом по прочности + 8 МПа характеризуется состав 5.18, содержащий 0,25 % модификатора. Введение 0,03 % позволяет получить прочность в возрасте 28 сут равную 50,5 МПа, что на 8,2 МПа выше контрольного состава.

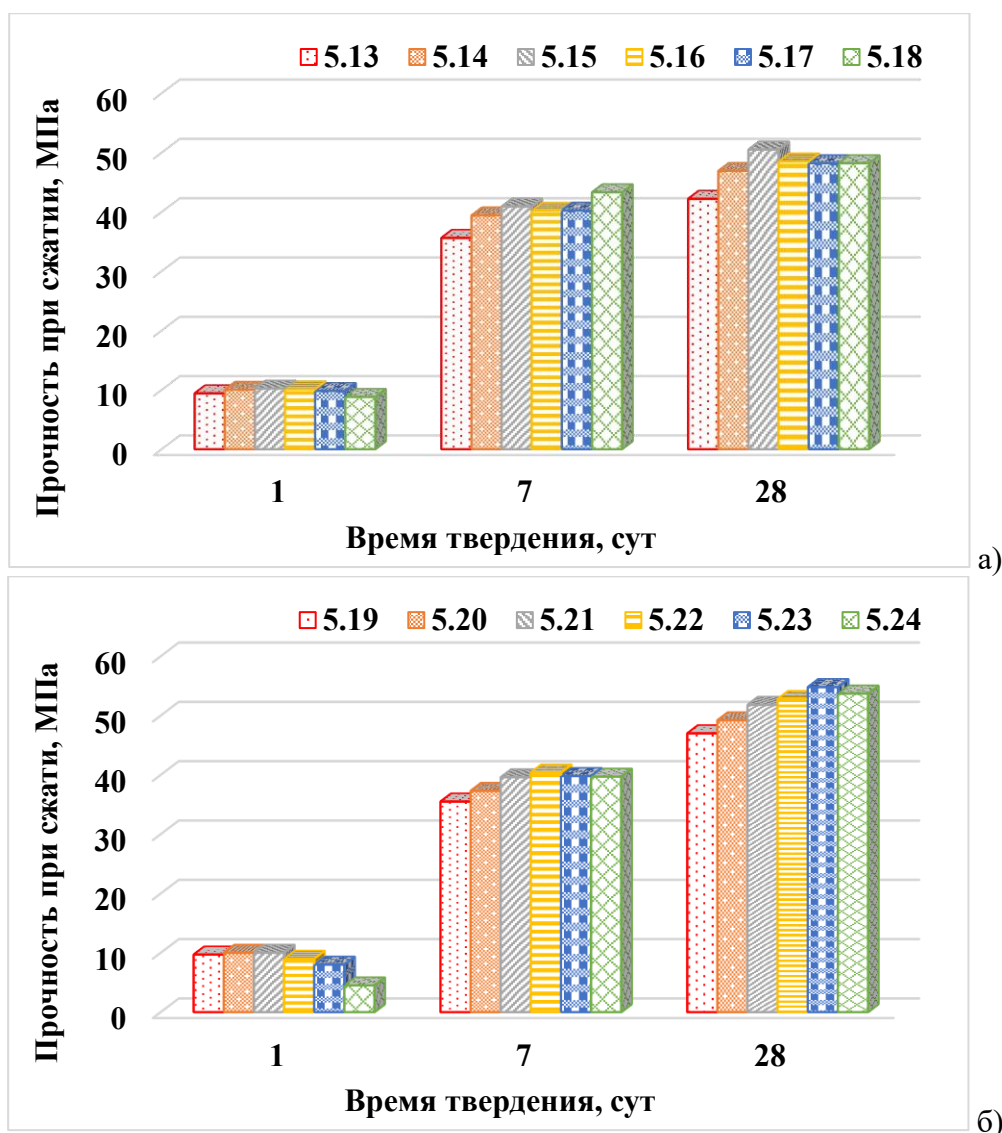


Рисунок 5.2 – Прочностные характеристики бетонов на основе Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» в зависимости от содержания модификатора: а – ДП-I; б – ДП-II

Введение добавки ДП-II в бетоны, в составе которых присутствует шлак, не приводит к увеличению ранней прочности (рис. 5.2, б). Положительное влияние от действия добавки проявляется в более поздние сроки твердения. Так, в возрасте 7 сут оптимальной дозировкой, позволяющей увеличить прочность на 4,5 МПа, является 0,05 % от массы вяжущих. На марочную прочность в возрасте 28 сут наибольший прирост оказывает введение 0,1 % добавки ( $R_{\max 28}=54,8$  МПа).

При смене системы вяжущих на Цемент 1 + ТМШ «НЛМК» характер изменения схож с составами 5.13–5.24. Так, для образцов в присутствии ДП-I, происходит увеличение ранней прочности на 2 МПа относительно контрольного состава (рис. 5.3, а). В возрасте 7 сут тренд сохраняется, но уже образец 5.29 (0,1 % ДП-I) имеет прочность 45,8 МПа, что на 6 МПа выше бездобавочного состава. На 28 сут твердения

также все образцы с добавкой модификатора имеют бóльшую прочность, но при дозировках от 0,03–0,25 % она остается неизменной и равной 55,3 МПа ( $R_{сж28}=48,6$  МПа – контрольный состав).

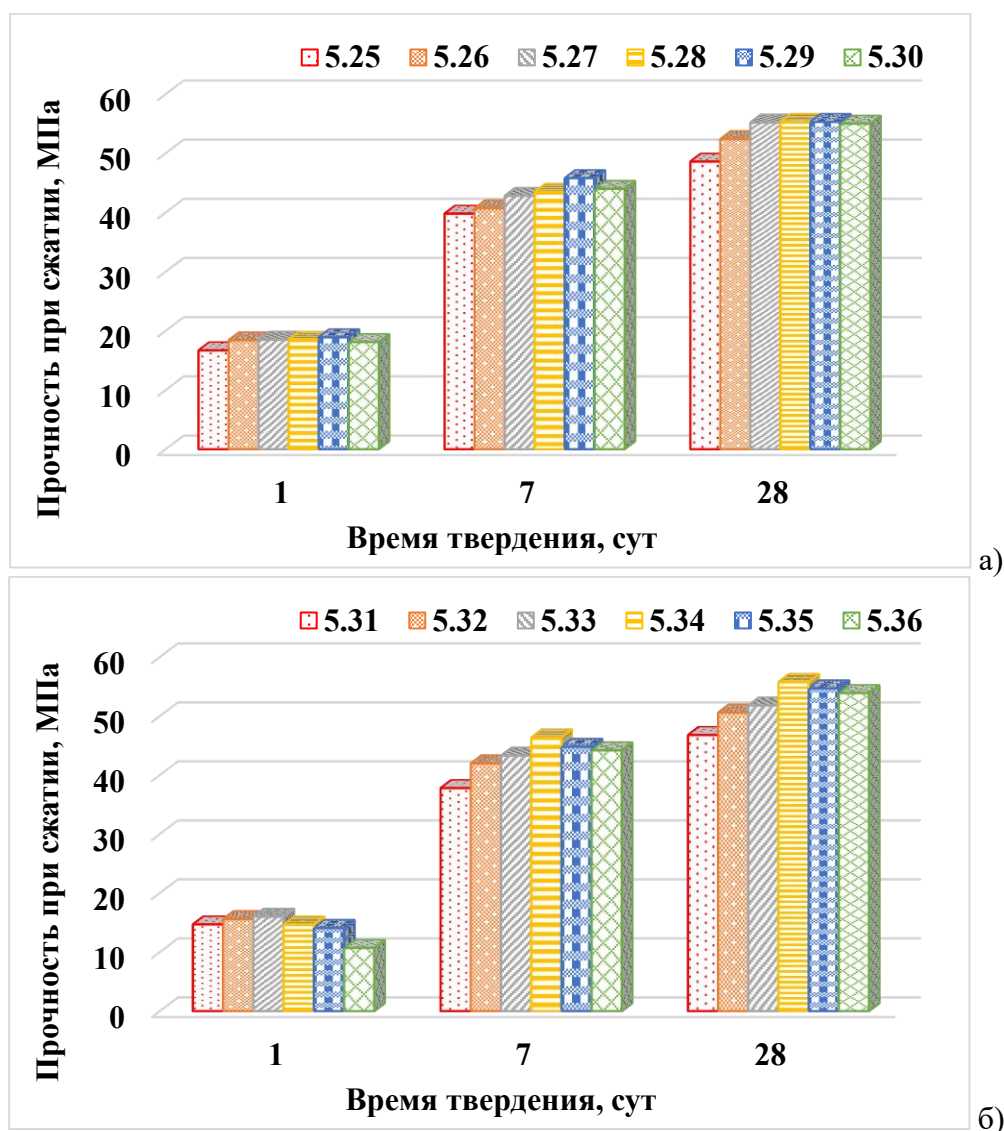


Рисунок 5.3 – Прочностные характеристики бетонов на основе Цемент 1 + ТМШ «НЛМК» в зависимости от содержания модификатора: а – ДП-I; б – ДП-II

Подобные закономерности по изменению прочности характерны для составов 5.31–5.36, содержащих различное количество ДП-II. Так, введение до 0,03 % модификатора приводит сначала к небольшому увеличению ранней прочности (+1,5 МПа), однако дальнейшее увеличение модификатора приводит к снижению показателей (при 0,25 % снижение прочности составляет – 4 МПа). Однако, в возрасте 7 сут все составы имеют бóльшую прочность относительно контрольного состава. Наибольший прирост + 8,5 МПа соответствует составу, содержащему 0,05 % ДП-II. Тенденция сохраняется и в возрасте 28 сут (рис. 5.3, б).

Для определения оптимального диапазона каждого модификатора данные по прочности были интерпретированы в виде процентного изменения значений относительно контрольных образцов (рис. 5.4). Представленные в таком виде данные позволяют оценить характер влияния прочности каждой добавки в зависимости от применяемой системы вяжущих. Приведенные ниже данные представлены в виде относительных, а не абсолютных значений.

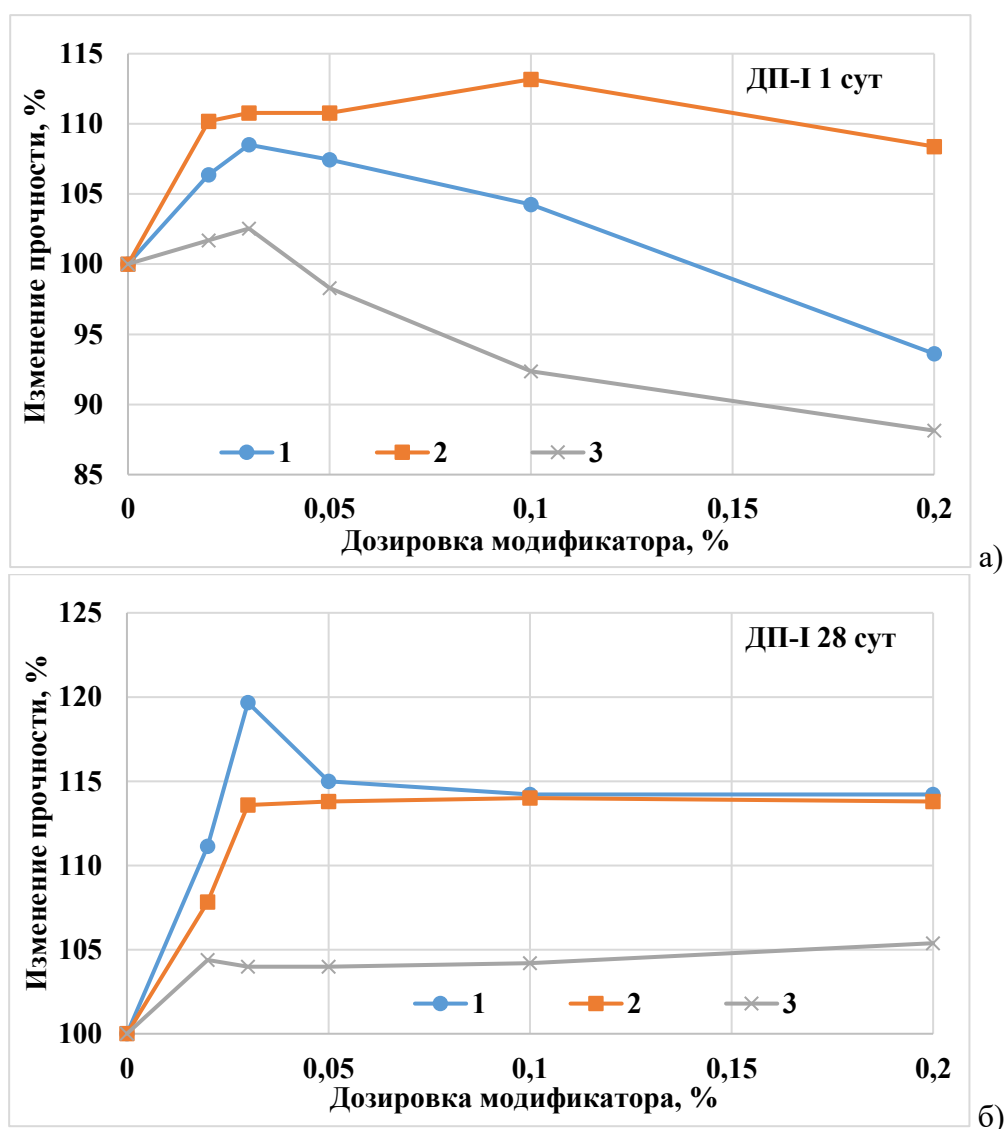


Рисунок 5.4 – Изменение прочности бетонов в зависимости от содержания модификатора ДП-I и состава вяжущего: а – 1 сут; б – 28 сут: 1 – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК», 2 – Цемент 1 + ТМШ «НЛМК», 3 – Цемент 2

Для большей наглядности полученные результаты были разделены в зависимости от вида модификатора и по срокам твердения. Было отмечено, что введение до 0,03 % ДП-I к системе Цемент 2 позволяет незначительно увеличить значения прочности на сжатие изученных образцов (рис. 5.4, а). Однако в поздние сроки (28 сут) твердения введение модификатора позволяет увеличить прочности на

3÷5 % независимо от его содержания (рис. 5.4, б). Стоит отметить, что в данном случае применение модификатора мало эффективно: прочность незначительно повышается, но в недостаточном количестве для дальнейшего промышленного применения. Однако, несмотря на это, наиболее эффективной дозировкой следует считать 0,03 % ДП-I от массы цемента.

При замещении 10 % цемента на тонкомолотый металлургический шлак ситуация изменяется: в 1 сут твердения введение 0,03 % модификатора позволяет увеличить прочность уже на 9 % относительно контрольного состава (рис. 5.4, а). И именно это количество добавки позволяет получить прочность в возрасте 28 сут на 20 % выше контрольных значений (рис. 5.4, б). Именно поэтому, для данной системы вяжущих наиболее эффективной дозировкой модификатора является также 0,03 % от массы вяжущих материалов.

При смене вяжущих, в результате введения 0,1 % ДП-I к системе Цемент 1 + ТМШ «НЛМК» удастся увеличить прочность на 13 % относительно контрольного состава. Введение от 0,02 до 0,05 % приводит к приросту прочности на 11 % (рис. 5.4, а). Однако, в возрасте 28 сут твердения при введении 0,03 % достигается максимальный прирост значений в +14 % и дальнейшее увеличение содержания модификатора не изменяет этот параметр (рис. 5.4, б). Следовательно, для данной системы наиболее эффективной дозировкой добавки является ее содержание в размере 0,03 % от массы.

Изменение прочности в ранние сроки твердения (рис. 5.5, а) при смене модификатора на ДП-I носит схожий характер на всех изученных типах вяжущих. Так, введение добавки к составам на основе Цемента 2 до 0,02 % позволяет незначительно увеличить прочность на 3 % относительно контрольного образца 5.7. Дальнейшее увеличение содержания модификатора снижает прочность прямо пропорционально его введению. При максимально изученной дозировке (0,25 %) прочность ниже на 86 % относительно контрольного состава. Такое значительное снижение прочности можно объяснить наличием большего количества мелассы в составе добавки ДП-I, за счет чего происходит замедление гидратации [168].

При замещении 10 % Цемента 2 на шлак «НЛМК» и введении добавки ДП-II (составы 5.19–5.24) наблюдается схожая картина, что и в предыдущем случае, за исключением того, что снижение прочности в максимально изученной дозировке

снижается до 54 % относительно контрольного состава 5.19. Применяя 0,02–0,03 % модификатора можно увеличить раннюю прочность на 3 %.

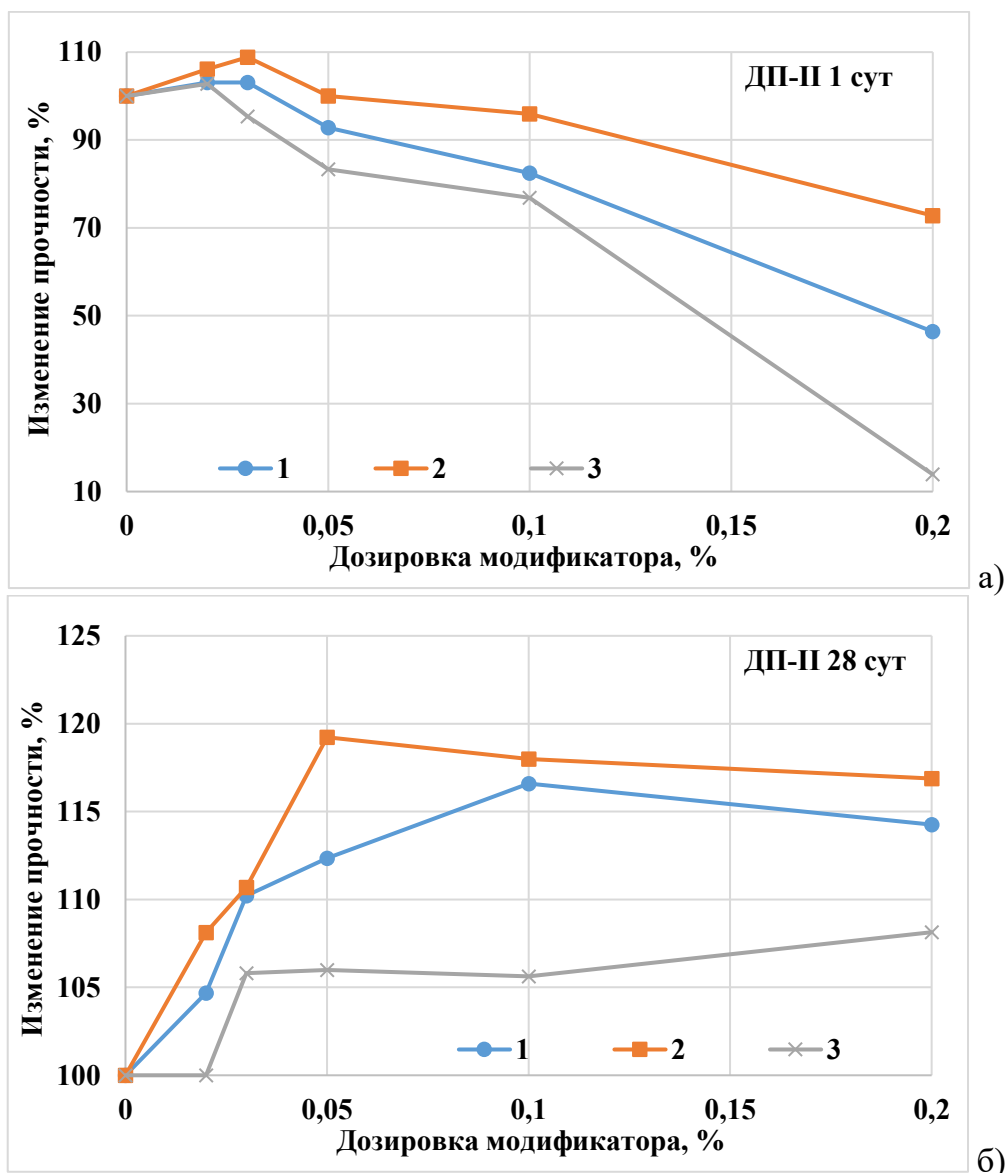


Рисунок 5.5 – Изменение прочности бетонов в зависимости от содержания модификатора ДП-II и состава вяжущего: а – 1 сут; б – 28 сут. 1 – Цемент 2 + ТМШ «НЛМК», 2 – Цемент 1 + ТМШ «НЛМК», 3 – Цемент

Наибольший эффект на увеличение ранней прочности оказывается при введении ДП-II в образцы 5.31–5.36 на системе вяжущих Цемент 1 + «НЛМК». Введение 0,02 % позволяет увеличить прочность на 6 %, в то время как содержание добавки 0,03 % повышает раннюю прочность на 10 %. Однако, при последующем увеличении содержания добавки происходит снижение прочности аналогично системам на основе Цемент 2 и Цемент 2 + ТМШ «НЛМК». При дозировке 0,25 % падение прочности составляет 27 % относительно бездобавочного состава 5.31.

Полученные данные показывают, что введение ДП-II в высоких дозировках сильнее замедляет процессы гидратации Цемент 2, однако в системах, где часть цемента замещено шлаком такое явление менее выражено. Так, карбогидраты (в данном случае меласса) сильнее замедляет гидратацию портландцемента, поскольку активно адсорбируются на поверхности высокореакционных минералов ( $C_3S$ ,  $C_3A$ ) и связывает  $Ca^{2+}$  на самых ранних этапах. В системах со шлаком, где реакционная способность исходных частиц ниже, а механизм гидратации включает стадию активации, этот механизм работает менее эффективно, и карбогидраты вступают во взаимодействие преимущественно с более поздними продуктами гидратации алюминатов, не блокируя столь критично начальные процессы. К тому же, в состав модификатора входят алканол амины, которые, являясь органической щелочью, способствует активации пуццолановой реакции шлака, что также влияет на достижение более высокой прочности в ранние этапы твердения, что отмечается также в работе Wang J. и др. [169].

При рассмотрении действия ДП-II на прочность в возрасте 28 сут образцов на различных системах вяжущих (рис. 5.5, б), можно отметить, что вне зависимости от дозировки и вида применяемого вяжущего в составе, удастся повысить прочностные характеристики. Так, введение модификатора к образцам на основе Цемент 2 в диапазоне 0,02–0,1 % позволяет увеличить значения прочности на 6 % относительно контрольного состава, дальнейшее повышение до 0,25 % приводит к изменению значений на 8 %.

Для системы вяжущих Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» введение добавки до 0,1 % позволяет увеличить прочность на 17 %, что является максимальным значением: дальнейшее повышение дозировки приводит к снижению прочностных характеристик.

Аналогичная картина наблюдается для системы Цемент 1 + ТМШ «НЛМК»: введение 0,05 % модификатора позволяет увеличить прочность на 19 % относительно референсных значений.

Анализируя полученные результаты по изменению прочности различных систем в зависимости от применяемого модификатора ДП-II и его дозировок, можно сделать вывод, что для системы Цемент 2 наиболее эффективная дозировка составляет 0,03 % от массы цемента, в то время как для систем Цемент 2 + ТМШ «НЛМК» и Цемент 1 + ТМШ «НЛМК» наиболее эффективная дозировка лежит в диапазоне 0,03 – 0,05 %.

Цемент 2 по сравнению с Цемент 1 можно отнести к цементу с низкоалитовым профилем. Применение модификатора ДП-II приводит к большему увеличению прочности, что коррелирует с данными, полученными в Главе 4. Помимо этого было отмечено, что наибольший прирост прочности при применении модифицирующих добавок был получен на системе вяжущих Цемент 1 + ТМШ «НЛМК», что также подтверждает полученные ранее выводы об увеличении скорости пуццолановой реакции при применении алканоламинов. При этом сравнение двух добавок модификаторов на составах вяжущих в присутствии шлака показало, что большей модифицирующей способностью (способностью к увеличению прочности при сжатии) обладает ДП-I. Это связано с тем, что в его состав входит большее количество изопропаноламинов, которые способствует активации минеральной добавки.

Таким образом, определено, что наибольшим приростом прочности характеризуются составы, в которых часть цемента замещено на тонкомолотый металлургический шлак. Входящие в состав модификаторов изопропаноламины увеличивают активность шлака за счет разрушения пассивирующего слоя на частицах минеральной добавки, а также повышают щелочность раствора, что позволяет ускорить пуццолановую реакцию. Определены оптимальные дозировки для каждого из изученного модификатора. Так, для ДП-I оптимальная дозировка составляет 0,03 % от массы цемента, в то время как для ДП-II наиболее эффективным диапазоном дозировок является 0,03–0,05 %.

## **5.2 Изучение влияния вида минеральной добавки на свойства бетона в присутствии добавок модификаторов**

Применение различных минеральных добавок нашло широкое применение, как и в цементной, так и бетонной промышленности [170, 171]. Вне зависимости от способа добавления минеральной добавки в состав смеси: при производстве цемента – совместный помол или последующая гомогенизация отдельно полученных компонентов цемента; при производстве бетона – дозирование компонентов в миксере, основная цель использования такого вида добавок заключается в снижении количества цемента в составе, за счет взаимодействия портландита с активным оксидом кремния, являющимся основным компонентом МД [172], и образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция, характеризующихся большей прочностью по

сравнению с исходными компонентами.

Замещение части цемента МД в большей степени прерогатива именно цементных заводов, в то время как бетонная промышленность использует данные добавки не только чтобы снизить себестоимость своей продукции, но и улучшить реологические, а иногда и эксплуатационные характеристики бетона [173].

В настоящее время на первом месте по объемам использования в составах цементов или бетонных смесей находятся различные шлаки, получаемые в качестве отхода, при производстве стали и чугуна [174-177]. Также используются золы-уноса, но уже в меньшей степени.

Ранее в работе (Глава 3) было исследовано влияние различных химических добавок на свойства цементов, в том числе и в присутствии тонкомолотого металлургического шлака «НЛМК». Однако в зависимости от вида шлака и места его производства может варьироваться и его химический состав, что делает одни шлаки более активными по отношению к другим. Именно поэтому в данном разделе было изучено влияние двух различных по составу тонкомолотых металлургических шлаков: «НЛМК» и «Мечел», а также золы-уноса «Рефтинская» на свойства и эксплуатационные характеристики бетонных смесей и бетонов в присутствии ранее полученных модификаторов ДП-I и ДП-II.

Для исследования был выбран контрольный состав бетонной смеси класса В35 на основе Цемента 3 (табл. 5.7). В данный цемент уже входит порядка 13 % известняка, что при добавлении МД в количестве 10 % снижает общий уровень клинкера в составе до 72 % (в составе цемента содержится 5 % гипса).

Таблица 5.7 – Составы бетонных смесей на основе Цемента 3 при использовании различных видов МД

| Состав       | Цемент, кг | МД, кг | Вода, кг | Щебень, кг | Песок, кг | VC-3300, % | КМ, %        |
|--------------|------------|--------|----------|------------|-----------|------------|--------------|
| ТМШ «НЛМК»   |            |        |          |            |           |            |              |
| 5.37         | 300        | 30     | 180      | 900        | 960       | 0,93       | 0            |
| 5.38         | 300        | 30     | 180      | 900        | 960       | 0,93       | 0,05 (ДП-I)  |
| 5.39         | 300        | 30     | 180      | 900        | 960       | 0,93       | 0,05 (ДП-II) |
| ТМШ «Мечел»  |            |        |          |            |           |            |              |
| 5.40         | 300        | 30     | 180      | 900        | 960       | 0,93       | 0            |
| 5.41         | 300        | 30     | 180      | 900        | 960       | 0,93       | 0,05 (ДП-I)  |
| 5.42         | 300        | 30     | 180      | 900        | 960       | 0,93       | 0,05 (ДП-II) |
| «Рефтинская» |            |        |          |            |           |            |              |
| 5.43         | 300        | 30     | 180      | 900        | 960       | 0,93       | 0            |
| 5.44         | 300        | 30     | 180      | 900        | 960       | 0,93       | 0,05 (ДП-I)  |
| 5.45         | 300        | 30     | 180      | 900        | 960       | 0,93       | 0,05 (ДП-II) |

Использовали щебень гранитный фр. 5–20 мм «Еврогранит», песок карьерный мытый «Богаевский» и пластифицирующую добавку SikaViscoCrete-3300 (VC-3300) в дозировке, необходимой для достижения класса по подвижности П4-П5.

Пластифицирующую добавку вводили в каждый из изученных составов с целью снижения водо-вяжущего отношения, а также увеличения времени сохраняемости бетонных смесей.

Изучение свойств бетонных смесей, приготовленных в соответствии с табл. 5.7, показывает, что введение модификаторов не сказывается на реологических характеристиках образцов вне зависимости от вида МД (табл. 5.8).

Таблица 5.8 – Характеристики бетонных смесей с различными минеральными добавками

| Состав       | Осадка конуса, см, через |        |         | Плотность смеси, кг/м <sup>3</sup> |
|--------------|--------------------------|--------|---------|------------------------------------|
|              | 5 мин                    | 60 мин | 120 мин |                                    |
| ТМШ «НЛМК»   |                          |        |         |                                    |
| 5.37         | 19,5                     | 19,0   | 17,5    | 2360                               |
| 5.38         | 19,5                     | 19,0   | 17,5    | 2360                               |
| 5.39         | 20,0                     | 19,5   | 18,0    | 2355                               |
| ТМШ «Мечел»  |                          |        |         |                                    |
| 5.40         | 22,0                     | 22,0   | 21,0    | 2370                               |
| 5.41         | 22,5                     | 22,0   | 21,5    | 2365                               |
| 5.42         | 22,0                     | 22,0   | 21,0    | 2365                               |
| «Рефтинская» |                          |        |         |                                    |
| 5.43         | 22,0                     | 21,0   | 20,0    | 2370                               |
| 5.44         | 22,5                     | 21,5   | 20,5    | 2370                               |
| 5.45         | 22,5                     | 22,0   | 21,5    | 2365                               |

Активность шлаков и других минеральных добавок может зависеть от различных факторов, но в основном все сводится к трем параметрам: модуль основности ( $M_o$ ), алюминатный модуль ( $M_r$ ) и гидравлический модуль ( $M_{гд}$ ). Данные критерии были рассчитаны для трех изученных МД по формулам 5.1–5.3 и представлены в табл. 5.9.

$$M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (5.1)$$

$$M_r = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \quad (5.2)$$

$$M_{гд} = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \quad (5.3)$$

Данные критерии используются для прогнозирования активности шлаков и других МД на основе их химического состава. Полученные эмпирические коэффициенты позволяют предположить какую именно пуццолановую активность

стоит ожидать от добавки.

Таблица 5.9 - Основные характеристики минеральных добавок

| Минеральная добавка | $M_o$ | $M_r$ | $M_{гд}$ |
|---------------------|-------|-------|----------|
| ТМШ «НЛМК»          | 1,13  | 0,19  | 1,53     |
| ТМШ «Мечел»         | 0,92  | 0,34  | 1,57     |
| «Рефтинская»        | 0,27  | 0,51  | 0,93     |

Так, при  $M_o > 1,1$  шлаки являются высокоактивными, при  $M_o = 0,9-1,1$  среднеактивными, а значения  $M_o < 0,9$  говорят о низкой способности шлаков к пуццолановой реакции. Алюминатный модуль, находящийся в диапазоне 0,2–0,4, предполагает оптимальную пуццолановую активность. При  $M_r < 0,2$  происходит снижение прочности. Глиноземистый модуль используется для предварительной оценки: чем он выше, тем выше потенциальная гидравлическая активность.

Получены прочностные характеристики образцов на основе различных МД и добавок модификаторов (рис. 5.6). Дальнейшее описание будет происходить поэтапно в зависимости от вида минеральной добавки.

Так, при сравнении действия модификаторов на бетоны, в составе которых присутствует шлак «НЛМК» (рис. 5.6, а), видно, что наибольший прирост по прочности во все этапы твердения ( $R_{сж1} + 0,5$  МПа,  $R_{сж7} + 6,2$  МПа и  $R_{сж28} + 6,1$  МПа) достигается путем введения в состав 0,04 % ДП-II. Применение ДП-II вносит значительно меньший вклад в формирование прочности: в возрасте 1 сут происходит снижение прочности на 1 МПа по сравнению с контрольным составом 5.37; на 7 и 28 сут твердения прирост прочности составляет + 2 и 3 МПа соответственно.

При смене минеральной добавки на шлак «Мечел», до 7 сут включительно оба модификатора вносят весомый вклад в увеличение прочности относительно контрольного состава 5.40 (рис. 5.6, б). Так, на ранних этапах твердения прирост прочности для ДП-I и ДП-II составляет +2 МПа. В возрасте 7 сут прирост по прочности на сжатие для ДП-I  $R_{сж7} + 5,4$  МПа, для ДП-II  $R_{сж7} + 4,5$  МПа. Однако, на 28 сут добавки модификаторы начинают влиять по-разному: для ДП-I  $R_{сж28} + 7,3$  МПа, для ДП-II  $R_{сж28} + 5,1$  МПа.

Изучение влияния модификаторов на прочность бетонов в присутствии золы-уноса «Рефтинская» показало, что кардинальных отличий в работе добавок не наблюдается (рис. 5.6, в).

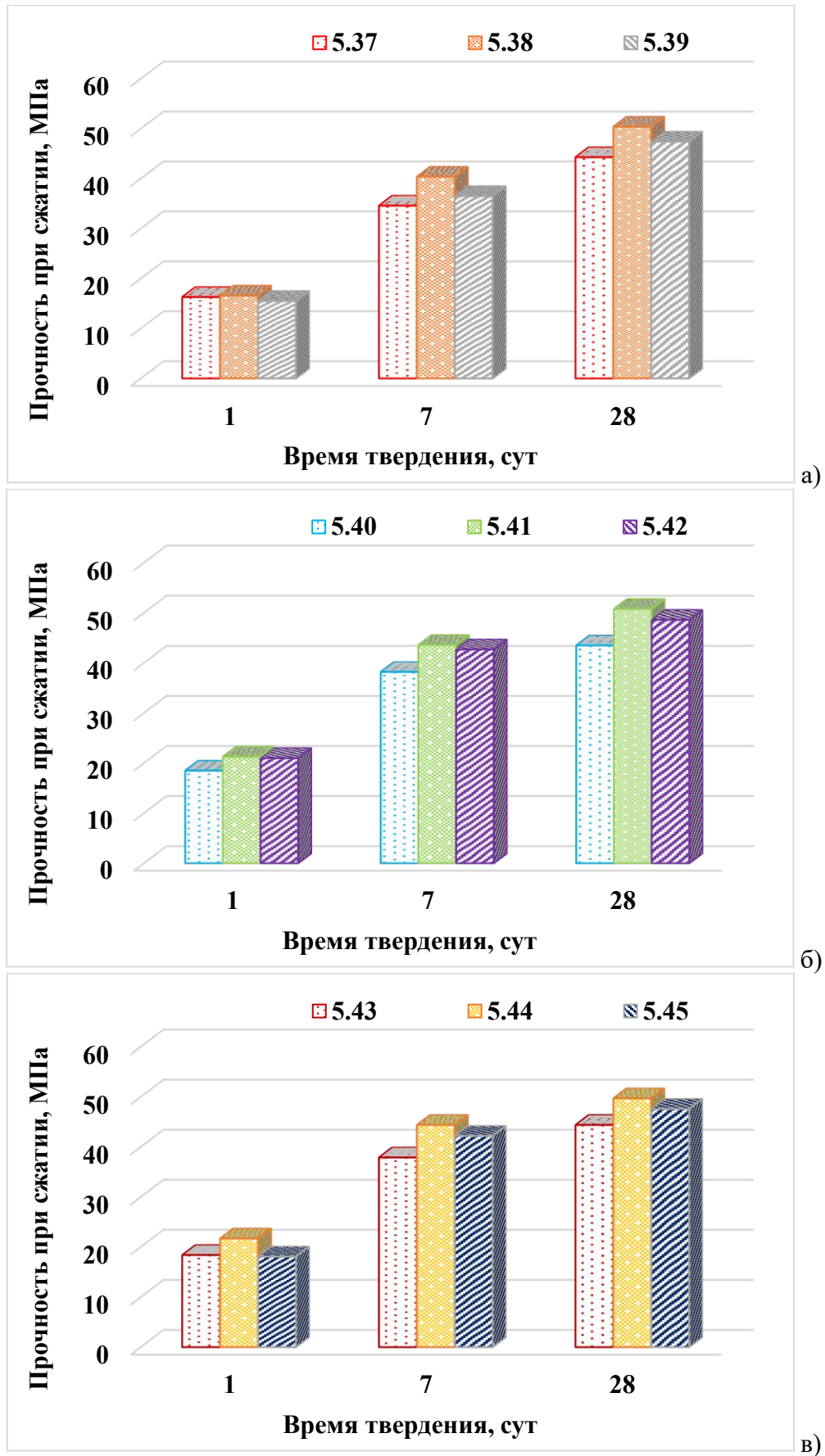


Рисунок 5.6 – Прочность образцов бетона в присутствии модификаторов и минеральных добавок: а – ТМШ «НЛМК», б – ТМШ «Мечел», в – «Рефтинская»

В возрасте 1 сут введение ДП-I позволяет увеличить прочность относительно состава 5.43 (бездобавочный) на 3,3 МПа, при этом образец, в состав которого входил ДП-II характеризуется аналогичной прочностью с контрольным составом. На 7 сут твердения обе добавки имеют большую прочность: ДП-I  $R_{сж7} + 6,5$  МПа, ДП-II  $R_{сж7} + 4,5$  МПа. На марочную прочность (28 сут) наибольшее влияние оказывает модификатор ДП-I, введение которого в дозировке 0,04 % позволяет увеличить прочностные характеристики на 6,1 МПа, что составляет + 15 % от прочности образца 5.43.

Возможное несоответствие между модульными характеристиками МД и реальными значениями по прочности может быть связано с тем, что, во-первых, все вышеуказанные параметры были разработаны для доменных гранулированных шлаков, используемых в больших количествах (30–70 % от массы вяжущего). При малых дозировках (10 % от массы цемента) эти критерии становятся менее информативны. Соответственно при низком содержании гидравлической добавки эффект «разбавления» цемента перекрывает специфические особенности добавок. К тому же пуццолановая реакция требует наличия  $\text{Ca(OH)}_2$ , выделяющегося при гидратации цемента. При замене 10 % вяжущего на минеральные добавки количество портландита, образующегося к 28 сут, все еще достаточно велико, чтобы «насытить» любую из используемых добавок, при этом разница в скорости или полноте связывания извести становится трудноуловимой при использования стандартных методов. Во-вторых, разница в пуццолановой активности шлаков и зол становится заметной в более поздние сроки твердения. Для золы-уноса модуль основности зачастую характеризуется низкими значениями, но она может проявлять высокую пуццолановую активность в поздние сроки (более 56–90 сут). Однако, зачастую при проектировании зданий и сооружений нет требований к оценке прочностных характеристик бетона свыше 28 сут твердения.

Таким образом, было изучено влияние двух модификаторов на свойства бетонов, в состав которых входили различные минеральные добавки. Установлено, что вне зависимости от их типа и состава, введение модификаторов позволяет увеличить прочность образцов во все изученные сроки твердения. Определено, что наибольший прирост прочности достигается при введении ДП-I, что также подтверждает синергетический эффект от взаимного применения модификатора и минеральной добавки, способной к пуццолановой реакции. Полученные результаты показывают, что

превалирующий эффект от введения в состав бетона добавки модификатора достигается за счет активации пуццолановой реакции, что позволяет увеличить прочность бетона на 17 % относительно контрольных образцов.

### 5.3 Разработка состава бетона со сниженным количеством цемента в составе

На основании вышеизложенных результатов о влиянии содержания комплексных модификаторов, а также типов применяемых добавок, следующим и завершающим этапом работы являлась разработка составов бетонов со сниженным количеством цемента в составе (снижение клинкер фактора системы). Ранее было установлено, что наибольший эффект от применения комплексных модификаторов достигается при их совместном использовании с минеральными добавками. В данной главе приведены результаты изучения свойств различных составов бетонных смесей, где количество цемента было снижено относительно контрольного состава, а также часть цемента замещена на ТМШ «НЛМК». Выбор данной минеральной добавки был обусловлен большей гидравлической активностью (на основании расчета модульных характеристик).

Ниже приведены составы бетонных смесей с различным содержанием цемента, (табл. 5.10). Содержание модификаторов было взято на основании предыдущих исследований. Количество пластификатора было скорректировано исходя из изменения состава бетонных смесей и подобрано для достижения класса по подвижности П4-П5.

Таблица 5.10 – Составы бетонных смесей со сниженным количеством при использовании ТМШ и добавок модификаторов

| Состав | Цемент 3, кг | Вода, кг | Щебень, кг | Песок, кг | VC-3300, % | КМ, %        |
|--------|--------------|----------|------------|-----------|------------|--------------|
| 5.46   | 330          | 180      | 900        | 960       | 0,80       | 0            |
| 5.47   | 330          | 180      | 900        | 960       | 0,80       | 0,05 (ДП-I)  |
| 5.48   | 330          | 180      | 900        | 960       | 0,80       | 0,05 (ДП-II) |
| 5.49   | 300          | 180      | 910        | 970       | 0,75       | 0            |
| 5.50   | 300          | 180      | 910        | 970       | 0,75       | 0,05 (ДП-I)  |
| 5.51   | 300          | 180      | 910        | 970       | 0,75       | 0,05 (ДП-II) |

В составах 5.49–5.51 для компенсации потери плотности бетонной смеси в связи со снижением количества цемента, было увеличено количество песка и щебня. Стоит отметить, что важным параметром при уменьшении количества цемента является снижение связности смеси за счет уменьшения теста в составе. Также немаловажными

параметрами являются основные характеристики бетонных смесей, которые позволяют оценить технологичность их использования (табл. 5.11).

Таблица 5.11 – Характеристики бетонных смесей со сниженным количеством цемента

| Состав | Осадка конуса, см, через |        |         | Плотность смеси, кг/м <sup>3</sup> |
|--------|--------------------------|--------|---------|------------------------------------|
|        | 5 мин                    | 60 мин | 120 мин |                                    |
| 5.46   | 20,0                     | 20,5   | 19,0    | 2340                               |
| 5.47   | 21,5                     | 22,0   | 22,0    | 2360                               |
| 5.48   | 21,5                     | 22,0   | 22,0    | 2360                               |
| 5.49   | 20,0                     | 20,5   | 19,0    | 2340                               |
| 5.50   | 22,0                     | 21,0   | 20,0    | 2340                               |
| 5.51   | 21,0                     | 20,5   | 20,0    | 2350                               |

Полученные данные показывают, что введение добавок модификаторов увеличивает стартовую подвижность смесей в среднем на 1–2 см относительно контрольных составов 5.46 и 5.49. К тому же наблюдается увеличение сохраняемости бетонных смесей в возрасте 120 мин. Объяснение причин данных явлений было указано ранее. Помимо этого, происходит увеличение плотности в среднем на 10–20 кг/м<sup>3</sup>, что указывает на формирование структуры со сниженным количеством вовлеченного воздуха. Сравнение составов 5.50–5.51 с контрольным образцом 5.46 показывает отсутствие различий в параметрах бетонных смесей, что с точки зрения процесса бетонирования, делает возможным использование данных составов в качестве альтернативных вариантов.

Основным параметром, по которому в работе определяется эффективность от применения, добавок модификаторов является прочность. Получены зависимости прочности от количества цемента в составе бетона, а также от применения различных добавок модификаторов (рис. 5.7).

Полученные данные подтверждают эффективность от применения модификаторов: вне зависимости от количества цемента наблюдается увеличение прочностных характеристик. Было отмечено, что прирост прочности происходит на всех этапах твердения. Для состава с содержанием цемента 330 кг наибольший прирост прочности на 1 и 28 сут достигается при введении 0,05 % ДП-I (+1 МПа и +5,8 МПа). Ситуация меняется при снижении цемента до 300 кг/м<sup>3</sup>: в ранние сроки твердения (1 сут) наибольшей прочностью характеризуется составы 5.47 (0,05 % ДП-I), но уже в возрасте 7 и 28 состав 5.51 характеризуется бóльшими значениями. Сравнивая составы 5.50 и 5.51 с контрольным образцом 5.46, можно отметить, что в возрасте 1 сут

наблюдается незначительное снижение прочности на 1 МПа, однако, начиная с 7 сут прочности выравниваются и становятся аналогичными, что и контрольный образец.

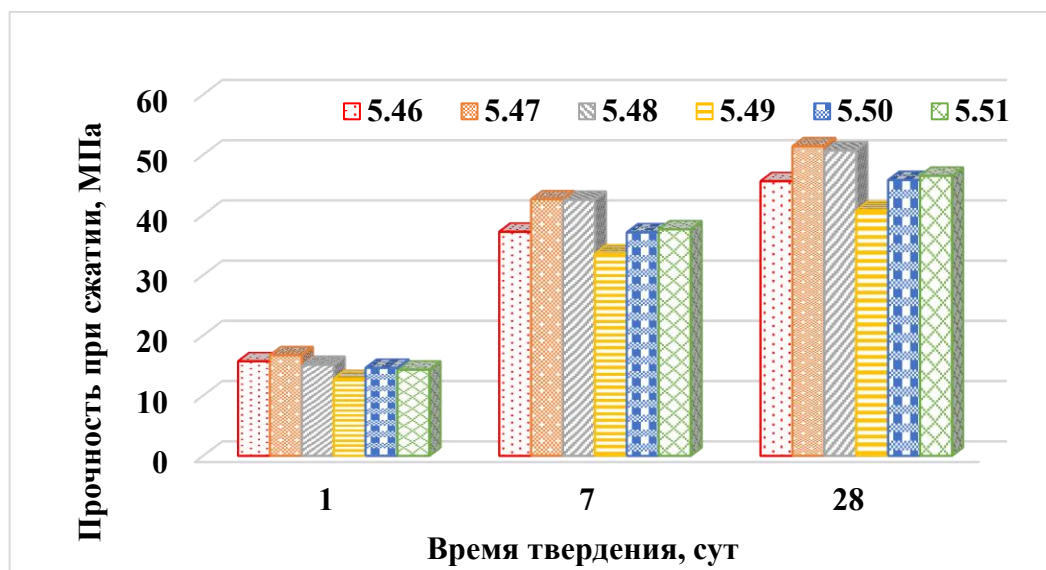


Рисунок 5.7 – Прочность образцов бетона различного состава

Анализируя все полученные данные по параметрам бетонных смесей, а также прочности бетона, можно сделать вывод, что снижение количества цемента на 10 % и введение модификаторов позволяет получить бетон с аналогичными свойствами без потери эксплуатационных характеристик.

Дальнейшая работа была направлена на снижение количества цемента в составе бетонной смеси и замещение его части на ТМШ «НЛМК», как наиболее из активных изученных добавок. На основании данных из главы 5.2 для дальнейших исследований было решено использовать добавку модификатор ДП-I в связи с тем, что она показывает наилучшую модифицирующую способность по отношению к цементам, содержащих минеральные добавки (способные участвовать в пуццолоановой реакции). Количество цемента в составе было снижено на 23 % по сравнению с контрольным составом 5.46 (табл. 5.12).

Таблица 5.12 – Составы бетонных смесей со сниженным количеством цемента при использовании ТМШ

| Состав | Цемент 3, кг | ТМШ «НЛМК», кг | Вода, кг | Щебень, кг | Песок, кг | VC-3300, % | ДП-I, % |
|--------|--------------|----------------|----------|------------|-----------|------------|---------|
| 5.52   | 260          | 70             | 180      | 900        | 960       | 0,65       | 0       |
| 5.53   | 260          | 70             | 180      | 900        | 960       | 0,65       | 0,05    |

Количество пластификатора было снижено до значений 0,65 % от массы вяжущих материалов в связи с тем, что бетоны, содержащие в своем составе

тонкомолотый металлургический шлак характеризуются меньшей потребностью в пластификаторе для достижения целевых значений по подвижности бетонной смеси. Это явление объясняется тем, что:

1) Во-первых, при контакте с водой на поверхности шлака быстро образуется слой положительно заряженных ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$ . Это объясняется адсорбцией ионов из водной среды на поверхности шлака, что приводит к появлению избыточного положительного заряда. При этом отрицательно заряженные молекулы пластификатора притягиваются к этой поверхности, за счет электростатического взаимодействия, и прочно связываются с ней [178]. Это свойство не снижает эффективность действия пластификатора, а наоборот, частицы шлака конкурируют с цементом за пластификатор, который эффективно «закрепляется» на его поверхности.

2) Во-вторых, частицы шлака характеризуются более гладкой и сферической формой по сравнению с угловатыми зернами цемента. Такая форма приводит к снижению трения между частицами и снижает потребность в воде для смачивания. Следовательно, благодаря своей форме, шлак снижает водопотребность смеси, что способствует снижению силы пластификатора для эффективного разжижения системы.

3) В-третьих, совместное действие шлака и пластификатора (особенно на основе поликарбоксилатных эфиров) характеризуется синергетическим эффектом, обеспечивая лучшую растекаемость смесей: наблюдается снижение вязкости системы, что приводит к увеличению пластифицирующего эффекта.

Полученные данные по основным характеристикам бетонных смесей подтверждают вышеизложенные утверждения (табл. 5.13), касаемые механизма действия пластификаторов в присутствии цемента и шлака. Так, введение модификатора ДП-I позволяет незначительно увеличить стартовую подвижности бетонной смеси и, что не менее важно, значительно увеличить сохраняемость на 120 мин до 21,5 см (класс подвижности П5).

Таблица 5.13 – Характеристики бетонных смесей со сниженным количеством цемента в присутствии ДП-I

| Состав | Осадка конуса, см, через |        |         | Плотность смеси, кг/м <sup>3</sup> |
|--------|--------------------------|--------|---------|------------------------------------|
|        | 5 мин                    | 60 мин | 120 мин |                                    |
| 5.52   | 22,0                     | 20,5   | 17,0    | 2310                               |
| 5.53   | 22,5                     | 22,5   | 21,5    | 2330                               |

Анализируя полученные данные по прочности бетона на сжатие (рис. 5.8), можно отметить, что в ранние сроки твердения замещение 70 кг цемента на шлак негативно сказывается на ранней прочности. Так, состав 5.52 характеризуется прочностью  $R_{сж1} = 13,2$  МПа, что на 15 % меньше, чем у контрольного состава 5.46. Однако, введение добавки ДП-I позволяет снизить эту разницу до 9 %. В возрасте 7 сут твердения образец, содержащий 0,05 % модификатора, характеризуется аналогичной прочностью с контрольным образцом ( $R_{сж7} = 37.2$  МПа). В возрасте 28 сут образец 5.53 введение модификатора позволяет увеличить марочную прочность до 50,3 МПа, что соответствует приросту в 11 % относительно базового состава. Анализируя полученные данные в возрасте 56 сут можно сделать вывод о том, что составы бетона со шлаком продолжают набирать прочность после 28 сут за счет проведения пуццолановой реакции. При этом введение модификатора ДП-I позволяет увеличить прочность бетона на всех этапах твердения, что подтверждает изложенное предположение о синергетическом эффекте между минеральной добавкой и комплексным модификатором.

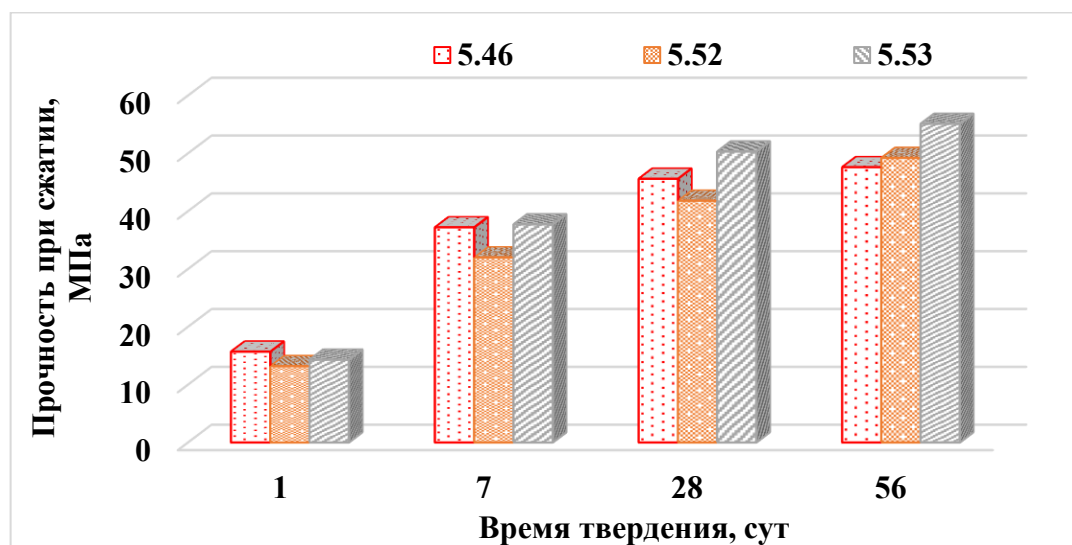


Рисунок 5.8 – Прочность образцов бетона различного состава

Из полученных данных видно, что совместное применение ТМШ и ДП-I позволяет получить бетон с более высоким классом по прочности по сравнению с контрольным составом.

Были проведены испытания по определению марки бетона по морозостойкости на основании ГОСТ 10060-2012 [114]. Полученные данные представлены в табл. 5.14.

Для присвоения класса по морозостойкости максимальное изменение прочности не должно превышать 10 % по сравнению с контрольным составом.

Таблица 5.14 – Данные по морозостойкости бетонов различного состава

| Состав | 5 циклов*            |                        |                     | 8 циклов*            |                        |                     |
|--------|----------------------|------------------------|---------------------|----------------------|------------------------|---------------------|
|        | Разрушение пов-ти, % | Глубина разрушения, мм | Потеря прочности, % | Разрушение пов-ти, % | Глубина разрушения, мм | Потеря прочности, % |
| 5.46   | 60                   | 1,0                    | -7,77               | 90                   | 1,5                    | -21,55              |
| 5.52   | 60                   | 0,7                    | -8,56               | 85                   | 1,3                    | -18,56              |
| 5.53   | 50                   | 0,5                    | -4,53               | 75                   | 1,0                    | -9,41               |

\*циклов замораживания-оттаивания в 5 % р-ре NaCl

Было определено, что составы 5.46, 5.52 и 5.53 при 5 циклах замораживания-оттаивания имеют снижение прочности менее 10 %, что соответствует марки бетона по морозостойкости F<sub>1200</sub>. При этом, при 8 циклах испытаний для составов 5.46 и 5.52 наблюдали снижение прочности на 21,55 % и 18,56 % соответственно. Для состава 5.53 снижение прочности составило 9,41 %. Следовательно, на основании полученных данных можно присвоить составам 5.46 и 5.52 марку по морозостойкости F<sub>1200</sub>, в то время как составу 5.53 – F<sub>1300</sub>.

Определены классы бетонов по водонепроницаемости. Так, для составов 5.46 и 5.52 был присвоен класс W14, для состава 5.53 – W18. Полученные данные показывают образование более плотной и прочной структуры цементного камня при применении минеральных добавок совместно с комплексным модификатором.

Полученные данные по морозостойкости и водопоглощению подтверждают увеличение не только прочностных, но и эксплуатационных характеристик при использовании бетонов со сниженным количеством цемента, минеральной добавкой и комплексным модификатором.

Для обоснования экономической эффективности от применения добавки модификатора был проведен расчет стоимости 1м<sup>3</sup> бетонных смесей различного состава (табл. 5.15).

Для большей наглядности в таблицу были добавлены значения по прочности бетонов на сжатие в возрасте 28 сут. Известно, что бетоны можно разделить по классам: B40 ( $R_{сж28} = 40 \div 45$  МПа), B45 ( $R_{сж28} = 45 \div 50$  МПа) и B50 ( $R_{сж28} = 50 \div 55$  МПа). Соответственно, составы 5.49, 5.40 и 5.52 можно отнести к классу по прочности B40, составы 5.46 и 5.50 и 5.53 к классу B45, а образцы 5.41 и 5.53 к классу B50.

Таблица 5.15 – Расчет стоимости 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси при использовании ДП-I и различных систем вяжущих

| Состав | Прочность<br>28 сут,<br>МПа | Цемент*,<br>руб. | ТМШ*,<br>руб. | Песок*,<br>руб. | Щебень*,<br>руб. | ДП-I*,<br>руб. | Сумма,<br>руб. |
|--------|-----------------------------|------------------|---------------|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| 5.46   | 45,6                        | 2838,0           | -             | 1080,0          | 3264,0           | -              | 7182,0         |
| 5.49   | 40,8                        | 2580,0           | -             | 1092,0          | 3298,0           | -              | 6970,0         |
| 5.50   | 45,8                        | 2580,0           | -             | 1092,0          | 3298,0           | 45             | 7015,0         |
| 5.40   | 43,5                        | 2580,0           | 105,0         | 1080,0          | 3264,0           | -              | 7029,0         |
| 5.41   | 50,8                        | 2580,0           | 105,0         | 1080,0          | 3264,0           | 49,5           | 7078,5         |
| 5.52   | 41,8                        | 2236,0           | 238,0         | 1080,0          | 3264,0           | -              | 6818,0         |
| 5.53   | 50,3                        | 2236,0           | 238,0         | 1080,0          | 3264,0           | 49,5           | 6867,5         |

\* Стоимости различных материалов за 1 кг: цемент – 8,6 руб.; ТМШ «Мечел» - 3,5 руб.; песок – 1,2 руб.; щебень – 3,4 руб.; ДП-I – 300 руб.

При рассмотрении бетонов в классе по прочности В45 введение 0,05 % добавки ДП-I позволяет снизить себестоимость 1м<sup>3</sup> бетона на 167 руб. (при сравнении составов 5.46 и 5.50). Наибольшее снижение себестоимости наблюдается при замещении 70 кг цемента «Ферзиково» на ТМШ «Мечел» и добавлении 0,05 % модификатора. В таком случае возможно увеличить класс бетона до В50, одновременно снизив себестоимость материала с 7182 до 6867,5 руб. (экономия составляет 314,5 руб.).

Если образец 5.46, который соответствует классу по прочности В45, взять в качестве контрольного состава, то в таком случае его альтернативной заменой являются составы 5.41 (снижение на 103,5 руб./м<sup>3</sup>), 5.50 (снижение на 176 руб./м<sup>3</sup>) и 5.53 (снижение на 314,5 руб./м<sup>3</sup>). При условии, что среднестатистический бетонный завод производит порядка 100 тыс. м<sup>3</sup> бетонной смеси в год, то экономия в годовом обороте может составить до 33,4 млн руб. в зависимости от выбранного состава бетона.

Была проведена апробация разработанных составов бетона 5.50 и 5.53 в присутствии добавки модификатора на двух бетонных заводах ООО БЗ «Вега» (Приложение А) и ООО «АКБ-Град» (Приложение Б). Полученные данные подтверждают эффективность применения модификатора ДП-I в бетонных смесях с целью снижения количества цемента в составе, что подтверждает возможность его использования.

Помимо этого, применение модификатора, за счет уменьшения клинкер-фактора системы вяжущих, позволяет снизить количество выбрасываемого в атмосферу углекислого газа. Для расчета использовали обобщенное уравнение расчета (уравнение 5.1):

$$\Delta CO_2 = V_6 \times ((C_0 \times K_0) - (C_1 \times K_1 + \sum (M_{ш} \times K_{ш}))), \text{ где} \quad (5.1)$$

$\Delta\text{CO}_2$  — сокращение выбросов (кг),  $V_6$  - объем бетона в конструкции ( $\text{м}^3$ ),  $\text{Ц}_0$  - расход цемента в контрольном составе ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $K_0$  - коэффициент эмиссии  $\text{CO}_2$  для исходного цемента ( $\text{кг CO}_2 / \text{кг цемента}$ ),  $\text{Ц}_1$  - расход цемента в новом составе ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $K_1$  - коэффициент эмиссии для нового цемента (если его тип изменился, например, с ЦЕМ I на ЦЕМ II),  $M_{\text{ш}}$  - масса введенного шлака/добавки ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $K_{\text{ш}}$  - коэффициент эмиссии для замещающего материала (для молотого шлака обычно близок к 0,05–0,15).

На основании уравнения 5.1 были рассчитаны выбросы  $\text{CO}_2$  для составов 5.46 и 5.53, которые составили 247,5 кг и 200,6 кг  $\text{CO}_2$  соответственно.

Полученные данные показывают, что применение модификатора ДП-I совместно с ТМШ «НЛМК» позволяет снизить выбросы углекислого газа на 19 %, что положительно сказывается и на экологической составляющей. Так, в рамках среднестатистического завода с производительностью 100 тыс.  $\text{м}^3$  бетонной смеси в год, применение добавки может позволить снизить количество выбрасываемого  $\text{CO}_2$  на 6,3 млн т.

## 5.4 Выводы

1. Проведены исследования по влиянию комплексных модификаторов на характеристики бетонных смесей и бетона. Установлено, что введение модификаторов ДП-I и ДП-II не оказывают негативного влияния на реологические свойства бетонных смесей. Определено, что применение модификаторов позволяет увеличить начальную подвижность и сохраняемость бетонных смесей, особенно для составов, где часть цемента замещена на минеральную добавку.

2. Определены оптимальные дозировки модификаторов в интервале 0,03–0,05 % от массы вяжущих материалов. Именно в таком диапазоне наблюдается баланс между эффективностью и экономической составляющей. Введение добавок модификаторов позволяет увеличить прочность бетона в возрасте 28 сут на 15–20 % в зависимости от применяемых вяжущих.

3. Установлено, что введение добавок модификаторов в системы, содержащие в своем составе минеральные добавки, способные к проведению пуццолановой реакции, позволяет получить бóльший прирост по прочности по сравнению с бездобавочными цементами. Механизм действия основан на синергетическом эффекте между алканолaminaми и минеральными добавками: за счет разрушения пассивирующего слоя на поверхности добавки и увеличения щелочности среды, алканолaminaми

способствуют активации пуццолановой реакции, что приводит к ускорению процессов гидратации и как следствие – увеличению прочности. Показано, что модификатор ДП-I обладает большей модифицирующей способностью в присутствии минеральных добавок благодаря большему содержанию изопропаноламинов в составе.

4. Подтверждено, что вне зависимости от типа и состава минеральных добавок, комплексные модификаторы одинаково влияют на формирование прочности бетона. Наибольший прирост прочности в возрасте 28 сут (до 17 %) достигается при совместном использовании минеральной добавки ТМШ «НЛМК» и модификатора ДП-I. Определено, что комплексные добавки оказывают превалирующий вклад в активацию пуццолановой реакции, что приводит к существенному упрочнению структуры бетона.

5. Разработаны составы бетона со сниженным на 25 % количеством цемента в составе. Установлено, что замещение 70 кг Цемента 3 на аналогичное количество ТМШ «НЛМК» и применение 0,05 % ДП-I позволяет получить бетон, характеризующийся паритетной прочностью в ранние сроки твердения. При этом прочность в возрасте 28 сут больше контрольного состава на 11 % и продолжает увеличиваться к 56 сут твердения. Составы бетонов с модификатором и шлаком характеризуются большей морозостойкостью (марка по морозостойкости повышается с F<sub>1200</sub> до F<sub>1300</sub>) и водонепроницаемостью (марка по водонепроницаемости увеличивается с W<sub>14</sub> до W<sub>18</sub>), что свидетельствует об образовании более плотной и прочной структуры.

6. Установлено, что применение модификатора ДП-I позволяет снизить себестоимость 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси на 103,5–314,5 руб. без потери эксплуатационных характеристик. Показано, что при годовой производительности бетонного завода в 100 тыс. м<sup>3</sup> бетонной смеси, применение модификатора может дать экономию в размере до 33,4 млн. руб. При этом, за счет совместного использования модификатора и минеральной добавки в составе бетона, удается уменьшить клинкер-фактор системы, что обеспечивает снижение выбросов CO<sub>2</sub> до 19 %, что подчеркивает высокую экологическую эффективность полученных решений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

### Выводы

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

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

однородную микроструктуру цементного камня, что приводит к увеличению эксплуатационных характеристик готовых изделий на основе цементов в присутствии модифицирующих добавок.

3. Показано, что метод планирования эксперимента Тагучи может быть использован в качестве математического инструмента для определения комплексного влияния химических добавок на формирование прочности цементов различного минералогического и вещественного составов. С помощью метода Тагучи установлено, что наибольшим синергетическим эффектом обладает комбинация добавок триизопропаноламина, тиоционата натрия и мелассы. Так, ТИПА влияя на скорость реакции между алюмоферритной фазой и водой затворения, увеличивает степень гидратации  $C_2S$ . Влияние  $NaSCN$  направлено на ускорение гидратации силикатных фаз, в то время как меласса селективно замедляет гидратацию  $C_3A$ , предотвращая преждевременное схватывание цементного теста, что приводит к более полной гидратации  $C_3S$ . Достоверность полученных результатов подтверждена статистическим анализом отношения  $S/N$  (сигнал/шум) и дисперсионным анализом (ANOVA) при значениях коэффициента вариации  $R_2$  в диапазоне 87-93 %. Определено, что в зависимости от минералогического состава цемента происходит изменение оптимальных дозировок комплексной добавки: для цементов с высоким содержанием  $C_3S$  необходимо повышенное содержание ДЭИПА и  $NaSCN$ , в то время как для цементов с повышенным содержанием  $C_2S$  необходимо увеличивать дозировку МДЭА и мелассы.

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

5. Подтверждено, что комплексные модификаторы ДП-I и ДП-II, разработанные с помощью метода математического планирования эксперимента

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

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

7. Разработаны составы бетона со сниженным на 10–25 % содержанием цемента при совместном применении комплексного модификатора ДП-I и тонкомолотого металлургического шлака. Данные составы характеризуются большей прочностью в возрасте 28 сут, находящейся в диапазоне 41,8–50,8 МПа, в то время как, контрольные составы характеризуются прочностью 40,8–45,6 МПа, а также марками бетона по морозостойкости F<sub>1300</sub> и водопоглощению W<sub>18</sub>. Установлено, что применение модификатора позволяет увеличить прочность бетона в возрасте 28 сут и при длительном твердении (56 сут), что подтверждает активацию пуццолановой реакции минеральных добавок. Определено, что применение модификатора ДП-I позволяет снизить себестоимость 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси на 103,5–314,5 руб., что при производительности бетонного завода в 100 тыс. м<sup>3</sup> в год обеспечивает экономию в размере до 33,4 млн. руб. Показано, что снижение клинкер-фактора системы за счет

замещения цемента минеральными добавками и совместным применением ДП-I позволяет сократить выбросы  $\text{CO}_2$  в атмосферу, что подчеркивает не только экономическую, но и экологическую эффективность предложенных технических решений.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скобелев Д. О. Промышленная политика повышения ресурсоэффективности и достижение целей устойчивого развития // *Journal of New Economy*. – 2020. – Т. 21. – № 4. – С. 153-173. – DOI:10.29141/2658-5081-2020-21-4-8.
2. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 29.10.2021 г. № 3052-р «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года».
3. Постановление Правительства Российской Федерации от 21.09.2021 г. № 1587 «Об утверждении критериев проектов устойчивого (в том числе зелёного) развития в Российской Федерации и требований к системе верификации инструментов финансирования устойчивого развития в Российской Федерации».
4. Gan C., Yu J., Zhao W., Fan Y. Big data industry development and carbon dioxide emissions: A quasi-natural experiment // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – Vol. 422. – 138590. – DOI:10.1016/j.jclepro.2023.138590.
5. Sinkhonde D, Bezabih T. On the computational evaluation of carbon dioxide emissions of concrete mixes incorporating waste materials: A strength-based approach // *Cleaner Waste Systems*. – 2024. – Vol. 8. – 100149. – DOI:10.1016/j.clwas.2024.100149
6. Harrison A., Winter N., Taylor H. Microstructure and microchemistry of slag cement pastes // *Mater Res Soc Symp Proc*. – 1986. – Pp. 85–185.
7. Wang Q., Yan P., Yang J. Comparison of hydration properties between cement-GGBS-fly ash blended binder and cement-GGBS-steel slag blended binder // *Journal of Wuhan University of Technology*. – 2014. Vol. 29. – Pp. 273-274.
8. Ju. J., Zhang. Q., Luo N., Guo W., Cao H., Wang Y. Study on the hydration characteristics of steel slag cement // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 420. – 135605. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2024.135605.
9. Briki Y., Zajac M., Haha M., Scrivener K. Impact of limestone fineness on cement hydration at early age // *Cement and Concrete Research*. – 2021. – Vol. 147. – 106515. – DOI:10.1016/j.cemconres.2021.106515.
10. Pera J., Husson S., Guilhot B. Influence of finely ground limestone on cement hydration // *Cement and Concrete Composites*. – 1999. – Vol. 2. – Pp. 99-105. DOI:10.1016/S0958-9465(98)00020-1.

11. Lothenbach B., La Saout G., Gallucci E., Scrivener K. Influence of limestone on the hydration of Portland cement // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – Vol. 38. – Pp. 848-860. – DOI:10.1016/j.cemconres.2008.01.002.
12. Wang. D., Shi C., Farzadnia N., Shi Z., Jia H., Ou Z. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 181. – Pp. 659-672. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.06.075.
13. Mohammed A., Wlsalamawy M., Ragab M. Modeling the influence of limestone addition on cement hydration // *Alexandria Engineering Journal*. – 2015. Vol. 54. – Pp. 1-5. – DOI:10.1016/j.aej.2014.11.004.
14. Sun J., Zhang Z., Zhuang S., He W. Hydration properties and microstructure characteristics of alkali-activated steel slag // *Construction and Building Materials*. – 2020. - Vol. 241. - 118141. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.118141.
15. Tran V., Nguyen L., Nguyen T. Enhancing the effectiveness of steam curing for cement paste incorporating fly ash based on long-term compressive strength and reaction degree of fly ash // *Case Studies in Construction Materials*. – 2022. – Vol. 16. – e01146. – DOI: 10.1016/j.cscm.2022.
16. Jianfeng W., Dongmin W., Duanle L., Guanbao T., Cheng D. The Theoretical Research on Development Direction of Cement Grinding Aids. *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 668. – Pp. 269-273.
17. Assaad J., Issa C. Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*. – 2014. – Vol. 63. – Pp. 23-31.
18. Prziwara P., Kwade A. Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding. *Powder Technology*. – 2020. – Vol. – 375. Pp. 140-160.
19. Gonzalez-Panicello L., Palacios M. Influence of DEIPA and TIPA on the hydration and microstructure of model cement // *Journal of Building Engineering*. – 2020. – Vol. 82. – 108242. – DOI: 10.1016/j.job.2023.108242
20. Zhiqiang X., Weifeng L., Jinfeng S., Yueyang H. Hydration of Portland cement with alkanolamines by thermal analysis // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2018. – Vol. 131. – Pp. 37-47. – DOI:10.1007/s10973-017-6271-y.

21. Huang G., Pudasainee D., Gupta R., Liu W. Utilization and performance evaluation of molasses as a retarder and plasticizer for calcium sulfoaluminate cement-based mortar // Construction and building materials. – 2020. – Vol. 243. – 118201. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.118201
22. Zhai Q., Kurumisawa K., Moon J., Hwang H. Advances in understanding the effect of alkanolamine in cement-based materials // Journal of Cleaner Production. – 2024. – Vol. 452. – 142167. – [DOI:10.1016/j.jclepro.2024.142167](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142167).
23. Р. З. Рахимов, Н. Р. Рахимова, О. В. Стоянов. Геополимеры // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 23. – С. 189–196.
24. Courland R. Concrete planet: the strange and fascinating story of the world's most common man-made material / Courland R. Prometheus Books, 2015. – 196 с. – ISBN 978-1616144814.
25. Graeme M. Cements // Advanced Concrete Technologies. – 2003. – Vol. 3. – Pp. 3-45.
26. ГОСТ Р 31108–2020 Цементы общестроительные. Технические условия.: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2020-04-03 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2020. – 28 с.
27. ГОСТ Р 55224–2020 Цементы для транспортного строительства. Технические условия.: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2020-10-13 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2020. – 15 с.
28. ГОСТ Р 33174–2014 Дороги автомобильные общего использования. Цемент. Технические условия.: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2014-12-05 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 11 с.
29. Scrivener K., John V. Eco-efficient cements: potential, economically viable solutions for a low CO<sub>2</sub>, cement-based materials industry // UNEP. – 2016. – Vol. 114. – Pp. 2–26.
30. Taylor H., Cement Chemistry // Thomas Telford. – 1997. – Pp. 113–225.

31. Вишнеvский, В. И. Супер- и гиперпластификаторы для бетонов нового поколения // Технические науки в России и за рубежом : материалы VII Междунар. науч. конф. (г. Москва, ноябрь 2017 г.). м Москва : Буки-Веди, 2017. – С. 99–102.
32. Вовк А. И. Суперпластификаторы в бетоне: еще раз о сульфате натрия, наноструктурах и эффективности // Технологии бетонов. – 2009. – № 5. – С. 18–22.
33. Тарасов В. Н. Отечественные поликарбоксилатные суперпластификаторы производства ООО «НПП «Макромер» для бетона, гипса и строительных смесей /В. Н. Тарасов // Технологии бетонов. – 2015. – № 1–2. – С. 16–18.
34. Lawrence D., The Constitution and Specification of Portland Cements // Chemistry of Cement and Concrete. – 1998 – Pp. 131 – 193.
35. Wang J., Liu M., Wang Y., Zhou Z., Xu D., Du P., Cheng X. Synergetic effects of nano-silica and fly ash on properties of cement-based composites // Construction and Buildings Materials. – 2020. – Vol. 262. – 120737. – [DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.120737](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120737)
36. Li G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub> // Cement and Concrete Research. – 2004. – Vol. 34. – Pp. 1043–1049.
37. Han X., Yang J., Feng J., Zhou C., Wang X. Research on hydration mechanism of ultrafine fly ash and cement composite // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 227. – 116697. – [DOI:10.1016/j.conbuildmat.2019.116697](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116697)
38. Zhang P., Qiao Y., Li D., Zhao T. Effect of air entrainment on the mechanical properties, chloride migration, and microstructure of ordinary concrete and fly ash concrete // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2018. – Vol. 30. – 04018265. – [DOI:10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002)
39. Chindaprasirt P., Jaturapitakkul C., Sinsiri T. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste // Cement and Concrete Composites. – 2005. – Vol. 27. – Pp. 425-428. – [DOI:10.1016/j.cemconcomp.2004.07.003](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.07.003)
40. Zhuang S., Wang Q. Inhibition mechanisms of steel slag on the early-age hydration of cement // Cement and Concrete Research. – 2021. – Vol. 140. – 106283. – [DOI:10.1016/j.cemconres.2020.106283](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106283)
41. Gruyaert E., Robeyst N., Belie N. Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – Vol. 102. – Pp. 941–951.

42. Fu J., Jones A., Bligh M., Holt C., Keyte L., Moghaddam F., Foster S., Waite D. Mechanisms of enhancement in early hydration by sodium sulfate in a slag-cement blend- Insights from pore solution chemistry // Cement and Concrete Research. – 2020. – Vol. 135. – 106110. – [DOI:0.1016/j.cemconres.2020.106110](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106110)
43. Rashad A. An exploratory study on sodium sulfate activated slag modified with Portland cement // Materials and Structures. – 2015. – Vol. 48. – Pp. 4085–4095.
44. Newlands K., Macphee D. The reactivity of aluminosilicate glasses in cements – effects of Ca content on dissolution characteristics and surface precipitation // Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics. – 2017. – Vol. 116. – Pp. 216–224.
45. Chindaprasirt P., Jaturapitakkul C., Sinsiri T. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size blended cement paste // Cement and Concrete Composites. – 2005. – Vol. 27. – Pp. 425–428. – [DOI:10.1016/j.cemconcomp.2004.07.003](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.07.003)
46. Lincy V., Rao V., Lakshmy P. A study on nanosilica- and microsilica-added concretes under different transport mechanisms // Magazine of Concrete Research. – 2018. – Vol. 70. – Pp. 1205–1216. – [DOI:10.1680/jmacr.16.00504](https://doi.org/10.1680/jmacr.16.00504)
47. Regourd M., Aitcin P. Pozzolanic reactivity of condensed silica fume // Condensed silica fume. – 1983. – Pp. 20-24.
48. Glasser F, Marr J. The effect of mineral additives on the composition of cement pore fluids // The chemistry and chemically related properties of cement. – 1984. – Vol. 35. – Pp. 419–429.
49. Andrija D. Hydration of alite and C<sub>3</sub>A and changes of some structural characteristics of cement paste by the addition of silica fume // Proceedings of the eighth international congress on chemistry of cement. – 1986. – Vol. 4. – Pp. 279–285.
50. Sellevold E. Silica fume-cement paste hydration and pore structure // The Norwegian Institute of Technology. – 1982. – Pp. 19–50.
51. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R. Supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41. – Pp. 1244–1256. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
52. Scrivener K. L. Options for the future of cement // Indian Concrete Journals. – 2014. – Vol. 88. – Pp. 11-21.

53. Park C., Noh M., Park T. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – Vol. 35. – Pp. 842–849. – [DOI:10.1016/j.cemconres.2004.11.002](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.11.002).
54. Ramirez F., Miqueleiz L., Urmeneta P., García B., Prieto E. Types of waste to produce pozzolanic materials a review // *Industrial waste*. - 2012. – Pp. 141–150.
55. Pourakbar S., Huat B. A review of alternative traditional cementitious binders for engineering improvement of soils // *International Journal of Geotechnical Engineering*. – 2016. – Vol. 11. – Pp. 206 – 216. – DOI:10.1080/19386362.2016.1207042.
56. Becerra – Duitama J., Rojas – Avellaneda D. Pozzalans: A review // *Engineering and Applied Science Research*. – 2022. – Vol. 49. – Pp. 495–504.
57. Davraz M., Ceylan H., Topcu I., Uygunoghlu T. Puzzolanic effect of andesite waste powder on mechanical properties of high strength concrete // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 165. – Pp. 494–508. - DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.043.
58. Philip A., Hung C., Herman T. The cement plant operations handbook. – 2007.
59. Prziwara P., Kwade A. Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding // *Powder Technology*. – 2020. – Vol. 375. – Pp. 146–160.
60. Hallet V., Hertel T., Eykens L., Belie N., Pontikes Y. Alkanolamines as grinding aids and hydration enhancers in blended cements with iron-rich non-ferrous metallurgy slag // *Construction and Building Materials*. – 2025. Vol. 470. – 140575. – [DOI:10.1016/j.conbuildmat.2025.140575](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.140575).
61. Zepper J., Bruin S., Ling X., Schollbach K., Laan S., Brouwers H. Improving the early reactivity of activated basic oxygen furnace slag – The influence of particle fineness and grinding aids // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2024. – Vol. 83. – 102821. – [DOI:10.1016/j.jcou.2024.102821](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102821).
62. Kim S., Yang J., Lee J., Poon C., Moon J. Impact of triethanolamine on grinding and hydration performance of BOF steel slag blended cement // *Journal of Building Engineering*. – 2025. – Vol. 101. – 111858. – [DOI:10.1016/j.jobbe.2025.111858](https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2025.111858).
63. Li W., Ma S., Shen D. Effects of modified glycerol distillation residues (MGDR) on the performance and hydration of Portland cement // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 860. – Pp. 1040–1044.

64. Heller T., Miller T., Honert D. Cement additives based on PCE // ZKG International. – 2011. – Vol. 64. – Pp. 40–48.
65. Weifeng L., Suhua M., Jiaoling Z., Xiadong S. Preparation of cement grinding aids with waste polystyrene plastics // Environment Science and Technology. – 2012. – Vol. 35. – Pp. 40–42.
66. Weifeng L., Shengbiao Z., Suhua M. Effect of modified cane molasses on the properties of Portland cement // New Building Materials. – 2013. – Vol. 3. – Pp. 11–13.
67. Shengbiao Z., Weifeng Li., Yunchuan C. Influence of maltose on performance and hydration of Portland cement // Concrete. – 2013. – Vol. 289. – Pp. 7–10.
68. El-Shall H., Somasundaran P. Mechanisms of grinding modification by chemical additives: organic reagents // Powder Technology. – 1984. – Vol. 38. – Pp. 267–273.
69. Xu Z., Li W., Sun J., Hu Y., Xu K., Ma S., Shen X. Research on cement hydration and hardening with different alkanolamines // Construction and Buildings Materials. – 2017. – Vol. 141. – Pp. 296–306.
70. Zhai Q., Kurumisawa K., Moon J., Hwang I. Advances in understanding the effect of alkanolamine in cement-based materials // Journal of Cleaner Production. – 2024. – Vol. 452. – 142167. – [DOI:10.1016/j.jclepro.2024.142167](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142167).
71. Xia-ling L., Hong H., Fy-qiang H., Chang-hui Y. Microstructural characterization of cement in the presence of alkanolamines // Materials Today Communications. – 2021. – Vol. 27. – 102386. – [DOI:10.1016/j.mtcomm.2021.102386](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102386).
72. Kong X., Lu Z., Wang D. Influence of triethanolamine on the hydration and the strength development of cementitious systems // Magazine of Concrete Research. – 2013. – Vol. 65. – Pp. 1101–1109.
73. Ramachandran V. Hydration of cement – role of triethanolamine // Cement and Concrete Research. – 1976. – Vol. 6. – Pp. 623–631.
74. Perez L., Nonat A., Garrault-Gauffinet S. Influence of triisopropanolamine on the physical-chemical and mechanical properties of pure cement pastes and mortars // Processing of 11<sup>th</sup> ICCC. – 2003. – Pp. 454–463.
75. Yan-Rong., Xiang-Ming K., Zi-Chen L., Zhen-Bao L., Qing Z., Bi-Qin D., Feng X. Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and

the mechanism // Cement and Concrete Research. – 2016. – Vol. 87. – Pp. 64–76. – [DOI:10.1016/j.cemconres.2016.05.009](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.05.009).

76. Thomas J., Biernacki J., Bullard J and et. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41. – Pp. 1257–1278. – [DOI:10.1016/j.cemconres.2010.10.004](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.10.004).

77. Pelleng R., Kushima A., Shahsavari R. and et. A realistic molecular model of cement hydrates // Proceedings of the national academy of sciences. – 2009. – Vol. 106. – Pp. 16102–16107. – DOI:[10.1073/pnas.0902180106](https://doi.org/10.1073/pnas.0902180106).

78. Manzano H., Dolado J., Ayuela A. Structural, Mechanical, and Reactivity Properties of Tricalcium Aluminate Using First-principles calculations // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92. – Pp. 897-902. – [DOI:10.1111/j.1551-2916.2009.02963.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02963.x).

79. Yaphary Y., Yu Z., Lam R., Lau D. Effect of triethanolamine on cement hydration toward initial setting time // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 141. – Pp. 94–103.

80. Jansen D., Goetz-Neunhoeffler F., Lothenbach B., Neubauer J. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD // Cement and Concrete Research. – 2012. – Vol. 42. – Pp. 134–138. – [DOI:10.1016/j.cemconres.2011.09.001](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.001).

81. Tokyay M. Cement and concrete mineral admixtures. – CRC Press. – 2016.

82. Pinkas J., Verkade J. Alumatrane,  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ : a reinvestigation of its oligomeric behavior // Inorganic Chemistry. – 1993. – Vol. 32. – Pp. 2711–2716.

83. Fernandez L., Viruela-Martin P., Latorre J., Guillem C., Beltran A., Amoros P. Theoretical study of oligomeric alumatranes present in the chemistry of materials from micro to mesoporous molecular sieves and alumina composites // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2008. – Vol. 850. – Pp. 94–104.

84. Jachiet M., Azema N., Le Saout G., Garcia-Diaz E., Kocaba V. Influence of triethanolamine on cement pastes at early age of hydration // Advances in cement Research. – 2017. – Vol. 30. – Pp. 159–171. – [DOI:10.1680/jadcr.17.00041](https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00041).

85. Han J., Wang K., Shi J., Wang Y. Mechanism of triethanolamine on Portland cement hydration process and microstructure characteristics // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 93. – Pp. 457–462. – [DOI:10.1016/j.conbuildmat.2015.06.018](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.018).

86. Katsioti M., Tsakiridis P., Giannatos P., Tsibouki Z., Marinos J. Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance // *Construction and Building Materials*. – 2009. – Vol. 23. – Pp. 1954–1959. – [DOI:10.1016/j.conbuildmat.2008.09.003](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.09.003).

87. Somasundaran P., Shrotri S. Grinding aids: a review of their use, effects and mechanisms // *Mineral Processing*. – 1995. – Pp. 47–70.

88. Sandberg P., Doncaster F. On the mechanism of strength enhancement of cement paste and mortar with triisopropanolamine // *Cement and Concrete Research*. – 2004. – Vol. 34. – Pp. 973–976. – [DOI:10.1016/j.cemconres.2003.11.018](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.11.018).

89. Hong H., Xiao-dong S. Interaction effect of triisopropanolamine and glucose on the hydration of Portland cement // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 65. – Pp. 360–366. – [DOI:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.077](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.077).

90. Huang H., Xiao-dong S. Statistical study of cement additives with and without chloride on performance modification of Portland cement // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – Vol. 21. – Pp. 246–253. – [DOI:10.1016/S1002-0071\(12\)60038-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60038-0).

91. Gartner E., Myers D. Influence of tertiary alkanolamines on Portland cement hydration // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – Vol. 76. – Pp. 1521–1530. – [DOI:10.1111/j.1151-2916.1993.tb03934.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03934.x).

92. Allahverdi A., Maleki A., Mahinroosta M. Chemical activation of slag-blended Portland cement // *Journal of Building Engineering*. – 2018. – Vol. 18. – Pp. 76–83. – [DOI:10.1016/j.jobbe.2018.03.004](https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2018.03.004).

93. Cheung J., Jeknovorian A., Roberts L., Silva D. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – Vol. 41. – Pp. 1289–1309.

94. Hong H., Xue-run L., Xiao-dong S. Hydration of ternary cement in the presence of triisopropanolamine // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Vol. 111. – Pp. 513–521.

95. Xia-ling L., Hong H., Fu-qiang H., Chang-hui Y. Microstructural characterization of cement in the presence of alkanolamines // *Materials Today Communications*. – 2021. – Vol. 27. – 102386. DOI:[10.1016/j.mtcomm.2021.102386](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102386)

96. Zou F., Tan H., He X., Ma B., Deng X., Zhang T., Mei J., Liu X., Qi H. Effect of triisopropanolamine on compressive strength and hydration of steaming-cured cement-fly ash paste // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 192. – Pp. 836–845. – DOI:[10.1016/j.conbuildmat.2018.10.087](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.087).

97. Ma B., Zhang T., Tan H., Liu X., Mei J., Qi H., Jiang W., Zou F. Effect of triisopropanolamine on compressive strength and hydration of cement-fly ash paste // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 179. – Pp. 89–99. – DOI:[10.1016/j.conbuildmat.2018.05.117](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.117).

98. Quennoz A., Scrivener K. Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements // *Cement and Concrete Research*. – 2013. – Vol. 44. – Pp. 46–54. – <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.018>.

99. Gonzales-Panicello L., Palacios M. Influence of DEIPA and TIPA on the hydration and microstructure of model cements // *Journal of Building Engineering*. – 2024. – Vol. 82. – 108242.

100. Weibel M., Ratan K., Mishra K. Comprehensive understanding of grinding aids // *ZKG*. – 2014. – Pp. 28–39.

101. Ma S., Li W., Zhang S., Hu Y., Shen X. Study on the hydration of Portland cement containing diethanol-isopropanolamine // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – Vol. 67. – Pp. 122–130.

102. Li W., Ma S., Hu Y., Shen X. The mechanochemical process and properties of Portland cement with the addition of new alkanolamines // *Powder Technology*. – 2015. – Vol. 286. – pp. 750–756.

103. Lu X., Ye Z., Zhang L., Hou P., Cheng X. The influence of ethanol-diisopropanolamine on the hydration and mechanical properties of Portland cement. – 2017. – Vol. 135. – Pp. 484–489.

104. Wang Y., Lei L., Hu X., Liu Y., Shi C. Effect of diethanolisopropanolamine and ethyldiisopropanolamine on hydration and strength development of Portland cement // *Cement and Concrete Research*. – 2022. – Vol. 162. – 106999.

105. Yang S., Wang J., Cui S., Liu H., Wang X. Impact of four kinds of alkanolamines on hydration of steel-blended cementitious materials // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 131. – Pp. 655–666.

106. Kapitha K., Elakneswaran Y., Kitagaki R., Saito R., Tsujino M., Nishida A., Sendoku H., Hiroyoshi N. N-methyldiethanolamine (MDEA) as effective CO<sub>2</sub> absorbent for direct air capture (DAC) in cement-based materials // Chemical Engineering Journal – 2023. – Vol. 475. – 146067. – [DOI:10.1016/j.cej.2023.146067](https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146067).

107. Attaei M., Condeco J., Mateus M., Nogueira R., Bogas J. Amine-based additives to enhance the carbonation rate of cement-based materials: A pathway to CO<sub>2</sub> neutrally // Journal of cleaner Production. – 2025. – Vol. 15. – 145940. – [DOI:10.1016/j.jclepro.2025.145940](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145940).

108. Pan T., Li Z., Oh D., Kitagaki R., Elakneswaran Y., Saito R., Yano K., Yoda Y., Tsujino M., Nishida A., Senboku H., Fushimi K., Sakairi M. Enhanced mechanical properties of cement with CO<sub>2</sub>-bubbled alkanolamines: A study on hydration, carbonation, and mineralization behavior // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2025. – Vol. 13. – 118658.

109. ГОСТ 6139-2003 Песок для испытания цемента. Технические условия.: межгосударственный стандарт: дата введения 2004-09-01 / Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва: МИТКС, 2004. – 22 с.

110. ГОСТ 30744-2001 Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. Технические условия.: межгосударственный стандарт: дата введения 2002-03-01 / Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва: МИТКС, 2002. – 36 с.

111. ГОСТ 5802-2024 Растворы строительные. Методы испытаний. Технические условия.: межгосударственный стандарт: дата введения 2024-12-27 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва: ФГБУ «Институт стандартизации», 2002. – 36 с.

112. ГОСТ 10181–2014. Смеси бетонные. Методы испытаний. Технические условия.: межгосударственный стандарт: дата введения 2015-07-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва: Стандартиформ, 2015. – 28 с.

113. ГОСТ 18105–2018. Бетоны. Правила контроля и оценки прочности. Технические условия.: межгосударственный стандарт: дата введения 2020-01-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 19 с.

114. ГОСТ 10060-2012 Бетоны. Методы определения морозостойкости. Технические условия.: межгосударственный стандарт: дата введения 2014-01-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 19 с.

115. ГОСТ 12730.5-2018 Бетоны. Методы определения водонепроницаемости. Технические условия.: межгосударственный стандарт: дата введения 2019-09-01 / Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 23 с.

116. Урбанов А.В., Солодов А.А., Потапова Е.Н. Влияние модификаторов качества на свойства цементов // Химия и химическая технология в XXI веке. – 2023. – Т.1 – С. 177.

117. Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Снижение углеродного следа в бетоне при использовании добавок модификаторов // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси. – 2025. – Т. 80. - № 3–4. – С. 78–87.

118. Lu Z., Kong X., Jansen D., Zhang C. A comparative study of the effects of two alkanolamines on cement hydration // Advances in Cement Research. – 2022. – Vol. 34, №2. – Pp. 47 – 56. DOI:10.1680/jadcr.20.00063.

119. Xu Z., Li W., Sun J., Hu Y., Xu K., Ma. S. Hydration of Portland cement with alkanolamines by calorimetry // Journal of thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 127, №2. – Pp. 1061-1070.

120. Trettin R., Oliew G., Stadelmann C., Wieker W. Very early hydration of dicalcium silicate-polymorphs // Cement and Concrete Research. – 1991. – Vol. 21, №5. – Pp. 757-764. – DOI:10.1016/0008-8846(91)90171-D

121. Borisov. I., Grebeniuk A. Hydration of the sulfoferrite clinker in the presence of dicalcium silicate // International Analytical Review «ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixtures». – 2020. – Vol. 60, №3. – Pp. 36-52.

122. Zhang X., Otto M., Juho Y. Competitive complexation mechanisms between Ca, Al, Fe, Mg, Si and triisopropanolamine (TIPA) at pH 13 // *Cement and Concrete Research*. – 2026. – Vol. 204. – 108194. – DOI:10.1016/j.cemconres.2026.108194.
123. Kang H., Lee J., Yang J., Moon J. Impact of triisopropanolamine on surface composition, crystallographic variation, and thermal behavior of C<sub>3</sub>A polymorphs // *Materials and Structures*. – 2024. – Vol. 57, №101. – DOI:10.1617/s11527-024-02387-x.
124. Wu Z., Liu J., Zhang G., Wang Y., Wang Y. Effect of aluminium sulfate alkali-free liquid accelerator with compound alkanolamine on the hydration processes of Portland cement // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 308. – 125101. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021.125101.
125. Yang J., Wang S., Mu F., Sun Z. Regulation mechanism of alkanolamines on hydration and microstructural evolution of thermally treated volcanic rock powder-cement system // *Processes*. – 2026. – Vol. 14, №1. – DOI:10.3390/pr14010022.
126. Sungwon S., Heongwon S., Seongmin C., Sumin I., Jaeyeon P., Junxing L., Sungchul B. Synergetic effects of nano-alumina and triisopropanolamines in Portland limestone cements with various sulfate levels // *Cement and Concrete Composites*. – 2025. – Vol. 159. – 105994. – DOI:[10.1016/j.cemconcomp.2025.105994](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2025.105994).
127. Liang T., Shuo Y., Xiao Y., Huajun Z., Qisheng W., Zhiqiang L., Shouye C. Effect of nucleation seeding and triisopropanolamine on the compressive strength, chloride binding capacity and microstructure of cement paste // *Journal of Building Engineering*. – 2022. – Vol. 52. – 104382. – DOI:10.1016/j.job.2022.104382.
128. Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Повышение эффективности характеристик бетонов при использовании добавок модификаторов/ В сборнике: Строительное материаловедение: настоящее и будущее. Сборник материалов IV Всероссийской научной конференции. – Москва. – 2026. – С. 232-237.
129. Ming L., Jinlong P., Lei C., Haonan H., Fanru M., Miaomiao H., Jintang G. Effect of curing temperature on the hydration and mechanical performance development of in-situ polymerization modified cement composites // *Construction and Building Materials*. – 2025. – Vol. 505. – 144749. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2025.144749.
130. Sungjin J., Hyunuk K., Sung-Hoon K., Juhyuk M. Alkanolamine-based chemically enhanced hydration reaction of ordinary Portland cement // *Construction and*

Building Materials. – 2023. – Vol. 409. – 134045. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2023.134045.

131. Wang J., Chang L., Yue D., Zhou Y., Liu H., Wang Y., Yang S., Cui S. Effect of chelating solubilization via different alkanolamines on the dissolution properties of steel slag // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 365. – 132824.

132. Kobayashi K., Ohgi Y., Hosokawa Y. Fundamental study on carbonation of blended cement containing methildiethanolamine // Cement science and concrete technology. – 2025. – Vol. 78, №1. – Pp. 169-177. – DOI:10.14250/cement.78.169.

133. Song H., Atarashi D., Hosokawa Y., Miyakawa M. Effect of alkanolamine on early hydration reaction of fly ash cement // Cement Science and Concrete Technology. – 2020. – Vol. 73, №1. – Pp. 59-64. – DOI:10.14250/cement.73.59

134. Kopitha K., Elakneswaran Y., Kitagaki R., Saito R., Yao K., Yoda Y., Nishida A., Senboku H., Fushimi K., Sakairi M. Enhancing CO<sub>2</sub> capture in cement-based materials with alkanolamines: a comprehensive study on efficiency, phase-specific impact, and carbonation mechanisms. – 2024. – Vol. 957. – 177463. – DOI:10.1016/j.scitotenv.2024.177463.

135. Wan D., Liu R., Gao T., Jing D., Lu F. Effect of alkanolamines on the early-age strength and drying shrinkage of internal curing of mortars // Applied science. – 2022. – Vol. 11. – 9536. – DOI:10.3390/app12199536.

136. Barbosa F., Cordeiro G. Partial cement replacement by different sugar cane bagasse ashes: Hydration-related properties, compressive strength and autogenous shrinkage // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 272. – 121625. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.121625.

137. Doudart de la Gree G., Brouwers H. Assessing the effect of CaSO<sub>4</sub> content on the hydration kinetics, microstructure and mechanical properties of cements containing sugars // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 143. – Pp. 48-60.

138. Smith B., Roberts L., Funkhouser G., Gupta V., Chmelka B. Reactions and surface interactions of saccharides in cement slurries // Langmuir. – 2012. – Vol. 28. – Pp. 14202-14217. – DOI:10.1021/la3015157.

139. Abdelrasig B., Bonner D., Nowell D., Dransfield J., Egan P. The solution chemistry and early hydration of ordinary Portland cement pastes with and without admixtures // Thermochemica Acta. – 1999. – Vol. 340. – Pp. 417-430.

140. Martinez-Ramirez S., Gutierrez-Contreras R., Husillos-Rodriguez N., Fernandez-Carrasco L. In-situ reaction of the very early hydration of C<sub>3</sub>A-gypsum-sucrose system by Micro-Raman spectroscopy // Cement and Concrete Composites. – 2016. – Pp. 251-256. – DOI:10.1016/j.cemconcomp.2016.07.020.
141. Bishop M., Barron A. Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfonate: analytical and spectroscopy study // American Chemical Society. – Vol. 45, №21. – Pp. 7042-7049.
142. Pang X., Wang Z., Shen H., Xue L. Putting cement to sleep with sucrose and walking it up with Ca(OH)<sub>2</sub> // Materials Science. – 2017. – Vol. 898. – Pp. 2004-2009. – DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.898.2004.
143. Ataie F., Juenger M., Taylor-Lange S., Riding K. Comparison of the retarding mechanisms of zinc oxide and sucrose on cement hydration and interactions with supplementary cementitious materials // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 2015. – Pp. 128-136.
144. Garci Juenger M., Jennings H. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes // Cement and Concrete Research. – 2002. – Vol. 32. – Pp. 393–399.
145. Dorn T., Blask O., Stephan D. Acceleration of cement hydration – A review of the working mechanisms, effects on setting time, and compressive strength development of accelerating admixtures // Construction and Building Materials. – 2022. – Vol. 323. – 126554. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2022.126554.
146. Gonzalez-Panicello., De la Torre A., Palacios M. Reactivity of C<sub>3</sub>S and model cement in presence of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaSCN // Materials and Structures. – 2023 – Vol. 1. – DOI:10.1617/s11527-023-021105-z.
147. Abdelrazig B., Bonner D., Nowell D., Dransfield J., Egan P. Effects of accelerating admixtures on cement hydration // Admixtures for concrete. – 1990. – Pp. 106-119.
148. Nazari A., Khanmohammadi H., Amini M., Hajiallahyari H., Rahimi A. Production geopolymers by Portland cement: Designing the main parameters' effects on compressive strength by Taguchi method // Materials and Design. – 2012. – Vol. 41. – Pp. 43-49. – DOI:10.1016/j.matdes.2012.04.045.

149. Panugalla R., Rayana H., Kolli R., Jain L. Optimizing mix design of hybrid fiber reinforced concrete with abaca and polypropylene fibers through Taguchi method and Grey Relational analysis approach // *Green Technologies and Sustainability*. – 2025. – Vol. 3, №5. – 100200. – DOI:10.1016/j.grets.2025.100200.
150. Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Применение метода Тагучи при исследовании модификаторов свойств цемента// *Успехи в химии и химической технологии*. – 2024. – Т. 38. – № 2. – С. 71-74.
151. Huang H., Li X., Avet F., Hanpongpun W., Scrivener K. Strength-promoting mechanism of alkanolamines on limestone-calcined clay cement and the role of sulfate // *Cement and Concrete Research*. – 2021. – Vol. 147. – 106527. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106527.
152. Урбанов А.В., Потапова Е.Н., Бурвикова Ю.Н. Повышение эксплуатационных характеристик цементов при использовании добавок модификаторов // *Техника и технология силикатов*. – 2025. – Т. 32, № 1. – С. 74-90.
153. Chang L., Cui S., Wang J., Liu H., Zhou B. Enhancing the hydration activity of steel slag-Portland cement composite by BES sodium activator // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. – 2025. – Vol. 48. – 102213. – DOI:10.1016/j.scp.2025.102213.
154. Guo L., Liu J., Xi Y., Cheng H., Chen D. Effect of slag on the hydration mechanism of limestone calcined clay cement (LC<sup>3</sup>) // *Construction and Building Materials*. – 2025. – Vol. 477. – 141357. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.141357.
155. Ji G., Chi H., Sun K., Peng X., Cai Y. Effect of limestone waste on the hydration and microstructural properties of cement-based materials // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 443. – 137784. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.137784.
156. Muzenda T., Georget F., Matschei T. The effect of the physico-chemical properties of (calcined) clays on the rheological properties and early hydration of calcined clay-limestone cement // *Construction and Building Materials*. – 2025. – Vol. 492. – 142864. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2025.142864.
157. Цемент и его применение // Ключевые показатели цементной и строительной отраслей Российской Федерации за 12 месяцев 2025 г.: официальный сайт – Санкт-Петербург, 2026. – URL: <https://jcement.ru> (дата обращения 14.06.2026).
158. Breilly D., Fadlallah S., Froidevaux V., Colas A., Allais F. Origin and industrial applications of lignosulfonates with a focus on their use as superplasticizers in concrete //

Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 301. – 124065. – [DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124065](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124065).

159. Arel H. The effect of lignosulfonates on concretes produced with cements of variable fineness and calcium aluminate content // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 131. – Pp. 347–360. – DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2016.11.089](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.089).

160. Kapeluszna E., Chrabaszcz K. Mutual compatibility of superplasticizers (PC, SNF), grinding aids (TEA, glycol) and C<sub>3</sub>A in Portland cement systems – Hydration. Rheology, physical properties and air void characteristics // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 373. – 130877. – DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2023.130877](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130877).

161. Gee N., Ban C., Poh N., Wei O., Heng L. The influence of main and side densities of PCE superplasticizers on engineering properties and microstructure development of slag and fly ash ternary blended cement concrete // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 242. – 118103. – [DOI:doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118103](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118103).

162. Иванов И.М., Матвеев Д.В., Орлов А.А., Крамар Л.Я. Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента // Вестник ЮУрГУ. – 2017. – Т. 17, №2. – С. 42–49. – DOI:10.14529/build170206.

163. Urbanov A.V., Potapova E.N. Improving the efficiency of concrete properties using modifier admixtures // Technique and technology of silicates. - 2025. – Vol. 32, №5. – Pp. 475-484. – DOI:10.62980/2076-0655-2026-475-484.

164. Wang J., Chang L., Yue D., Zhou Y., Liu H., Wang Y., Yang S., Cui S. Effect of chelating solubilization via different alkanolamines on the dissolution properties of steel slag. Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 365. – 132824. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132824

165. Huang H., Wang Q., Li X., Zhou H., Yang C., Shen X. Sulfate adjustment for cement with triisopropanolamine: Mechanism of early strength enhancement // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 182. – Pp. 516-522. – DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.06.123.

166. Zhang Y., Feng P., Chan H., Han Z., Liu B., Lei L. Design of a novel starch-modified MPEG PCE for enhanced slump retention in alkali-activated slag binder // Cement and Concrete Composites. – 2026. – Vol. 165. – 106358. – DOI:10.1016/j.cemconcomp.2025.106358.

167. Choudhary G., Wanjari S. Influence of addition of gluconic acid as a retarding admixture in concrete // Canadian Journal of civil Engineering. – 2024. – Vol. 52, №5. Pp. 860-879. – DOI:10.1139/cjce-2024-0042.
168. Pang X., Fikeni K., Xia X., Du J., Guo S., Liu H., Lv K., Sun J. Working mechanism of sugar retarders: Insights obtained by oil well cement hydration kinetics study at elevated temperatures // Construction and Building Materials. – 2026. – Vol. 518. – 145824. – DOI:[10.1016/j.conbuildmat.2026.145824](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2026.145824).
169. Wang J., Chang L., Yue D., Zhou Y., Liu H., Wang Y., Yang S., Cui S. Effect of chelating solubilization via different alkanolamines on the dissolution properties of steel slag. // Journal of Cleaner Production. – 2022. – Vol. 365. – 132824. – DOI:[10.1016/j.jclepro.2022.132824](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132824).
170. Deboucha W., Leklou N., Khelidj A., Oudjit M. Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 146. – Pp. 687 – 701. – DOI:[10.1016/j.conbuildmat.2017.04.132](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.132).
171. Bratoev B., Doykov I., Ninov J., Lenchev A. Pozzolanic activity assessment of calcined clays with complex minerals content // Advances in Cement Research. – 2017. – Vol. 30, №3. – Pp. 103-112. – DOI:[10.1680/jadcr.17.00057](https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00057).
172. Bui P., Ogawa Y., Nakarai K., Kawai K. A study on pozzolanic reaction of fly ash cement study paste activated by an injection of alkali solution // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 94. – Pp. 28-34. – DOI:[10.1016/j.conbuildmat.2015.06.046](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.046).
173. Ali-Ahmad M., El-Sawda C., Azab M., Alroumi M., Alferai R., Naser H., Alkandari W. Experimental evaluation of fresh, mechanical, durability-related and microstructural properties of concrete incorporating GGBS and EAF slag aggregate // Results in Engineering. – 2026. – Vol. 30. – 110165. – DOI:[10.1016/j.rineng.2026.110165](https://doi.org/10.1016/j.rineng.2026.110165).
174. Dong J., Chen Z., Ma D., Han J., Huang H., Cai T., Liao L. Effects of stainless-steel slag-ground granulated blast furnace slag composite admixture on the mechanical and durability properties of cement-based materials // Construction and Building Materials. – 2026. – Vol. 514. – 145486. – DOI:[10.1016/j.rineng.2026.110165](https://doi.org/10.1016/j.rineng.2026.110165).
175. Zhuang S., Wang Q., Luo T. Effect of C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> in steel slag on the early-age hydration of cement // Cement and Concrete Research. – 2022. – Vol. 162. – 107010. – DOI:[10.1016/j.cemconres.2022.107010](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107010).

176. Pang L., Liao S., Wang D., An M. Influence of steel slag fineness on the hydration of cement-steel slag composite pastes // Journal of Building Engineering. – 2022. – Vol. 57. – 104866. – [DOI:10.1016/j.jobbe.2022.104866](https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104866).

177. Venkateswara L., Sindhu T., Ramana I., Madhusudhana B. Study on properties of cement concrete with partial replacement of cement by ggbs with quarry stone dust as fine aggregate // Journal of Emerging Technologies and Innovative Research. – 2022. – Vol. 9, №10. – Pp. 714–719.

178. Habbaba A., Plank J. Surface chemistry of ground granulated blast furnace slag in cement pore solution and its impact on the effectiveness of polycarboxylate superplasticizers // Journal of the American Cement Society. – 2012. – Vol. 92. – №5. – Pp. 768 – 775. – [DOI:10.1111/j.1551-2916.2011.04968x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04968x).

179. Tsamatsoulis D. Sensitivity of CO<sub>2</sub> emitted in clinker and cement production // Computation. – 2026. – Vol. 14, №3. – 71. – DOI:10.3390/computation14030071.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО БЗ «Вега»

А.В. Капитонов

## Акт

## опытно-промышленных испытаний модификатора ДП-1 в составах бетона

Мы, нижеподписавшиеся, начальник лаборатории ООО БЗ «Вега» Д.А. Добрынский, с одной стороны, и представители кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева: д.т.н., проф. Потапова Е.Н., аспирант Урбанов А.В., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в 2025 году за счет материальных и трудовых ресурсов предприятия ООО БЗ «Вега» была выпущена опытная партия бетонной смеси и изготовлена плита объемом 10 м<sup>3</sup>.

При устройстве плиты была применена бетонная смесь следующего состава:

- портландцемент ЦЕМ II/A-И 42,5Н – 290 кг/м<sup>3</sup>;
- молотый шлак доменный гранулированный - 40 кг/м<sup>3</sup>;
- песок карьерный – 960 кг/м<sup>3</sup>;
- гранитный щебень фр. 5-20 - 900 кг/м<sup>3</sup>;
- суперпластификатор- 2,15 кг/м<sup>3</sup>;
- комплексный модификатор ДП-1 – 0,165 кг/м<sup>3</sup>
- вода 180 кг/м<sup>3</sup>;

Были применены материалы, качество которых соответствовало требованиям действующих технических стандартов и нормативов.

Были получены следующие показатели бетонной смеси: осадка конуса 5 мин – 20 см; осадка конуса 120 мин – 21 см; плотность – 2360 кг/м<sup>3</sup>.

Физико-механические показатели бетона, полученные в результате затвердевания бетонной смеси, определяемые в возрасте 28 суток, составили: средняя плотность в нормальных влажностных условиях – 2374 кг/м<sup>3</sup>; прочность при сжатии – 53,6 МПа; водонепроницаемость – W18. Морозостойкость определялась по 3 ускоренному методу и составила 5 циклов.

Применение решений, которые были предложены Урбановым А.В., позволили получить экономический эффект в размере 145,7 р/м<sup>3</sup> без потери эксплуатационных характеристик и могут быть рекомендованы к применению.

От ООО БЗ «Вега»

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

Добрынский Д.А.

Потапова Е.Н.

Урбанов А.В.

**АКТ**  
о применении результатов кандидатской диссертационной работы  
Урбанова Андрея Витальевича

Комиссия в составе генерального директора ООО «АКБ-Град» Зубова А.В. и начальника лаборатории Семенова В.Д. составила настоящий акт о том, что в период с октября по декабрь 2025 году на базе предприятия ООО «АКБ-Град» была выпущена опытная партия бетонной смеси заданного состава класса В40 с применением модификатора ДП-1 и изготовлена стена площадью 8 м<sup>2</sup>.

При производстве бетонной смеси использовали рекомендованный к применению состав, который содержал на 1 м<sup>3</sup> смеси 260 кг цемента ЦЕМ II/A-И 42,5 Н «Ферзиково», 70 кг тонкомолотого шлака «НЛМК», 900 кг гранитного щебня, 960 кг карьерного мытого песка, а также 180 кг воды. Для снижения водовяжущего отношения, а также выполнения требований по подвижности и сохраняемости бетонной смеси использовали рекомендованный пластификатор SikaViscoCrete-3300 в количестве 0,65 % от массы вяжущих. Помимо этого, применяли модификатор прочности ДП-1 в количестве 0,05 % от массы цемента и шлака.

Были получены следующие показатели бетонной смеси:

- подвижность при 3 мин (стартовая) – 22,5 см;
- подвижность при 120 мин – 21,5 см;
- плотность бетонной смеси – 2330 кг/м<sup>3</sup>.

Прочность бетона, полученная в результате затвердевания бетонной смеси, определяли в возрасте 3, 7 и 28 суток:

- $R_{сж3}$  = 28,7 МПа;
- $R_{сж14}$  = 38,1 МПа;
- $R_{сж28}$  = 50,3 МПа.

Средняя плотность бетонной смеси составила 2354 кг/м<sup>3</sup>, марка бетона по водонепроницаемости W18, морозостойкость F<sub>300</sub>.

Применяемый состав бетона полностью удовлетворяет требованиям по устройству стеновых панелей по характеристикам бетонной смеси и эксплуатационным свойства бетона, что делает его перспективным для дальнейшего использования. При этом замещение 70 кг цемента на тонкомолотый металлургический шлак и введение в состав модификатора ДП-1 позволило предприятию получить положительный экономический эффект в размере 314,5 руб/м<sup>3</sup>.

Разработанные Урбановым А.В. решения могут быть использованы для применения на бетонных заводах.

Генеральный директор

А.В. Зубов

Начальник лаборатории

В.Д. Семенов

