

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

На правах рукописи



**Тхет Наинг Мьинт**

**Композиционные цементы с повышенной коррозионной  
стойкостью**

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

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

Москва – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР</b> .....	11
1.1. Виды коррозионного воздействия окружающей среды на цементный камень .....	11
1.2. Сульфатированные клинкера и свойства цементов на их основе .....	21
1.3 Особенности сульфатостойкого цемента .....	36
1.4 Область применения сульфатированных цементов .....	40
1.5 Портландцемент и его разновидности .....	43
1.6 Выводы по аналитическому обзору .....	46
<b>2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	48
2.1 Характеристика использованных в работе материалов .....	48
2.2 Методы исследования .....	48
<b>3. СТРОИТЕЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКАМИ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА И ГИПСА</b> .....	54
3.1 Влияние дисперсности цементов на водопотребность и прочностные характеристики .....	54
3.2 Исследование пористости цементов на основе рядового портландцемента при твердении в различных средах .....	65
3.3 Исследование фазового состава и микроструктуры цементов на основе рядового портландцемента при твердении в различных средах .....	68
3.4 Выводы .....	76
<b>4. СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И СУЛЬФАТИРОВАННЫХ КЛИНКЕРОВ ПРИ АГРЕССИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ МОРСКОЙ ВОДЫ</b> .....	78
4.1 Исследование пористости цементов на основе портландцемента с сульфатированными клинкерами при твердении в различных средах .....	83

4.2 Исследование фазового состава и микроструктуры сульфатированных цементов на основе портландцемента при твердении в различных средах .....	85
4.3 Определение коррозионной стойкости цементного камня .....	93
4.4 Исследование физико-механических свойств модифицированных цементов .....	94
4.5 Определение тепловыделения модифицированных цементов .....	97
4.6 Определение прочностных свойств цементно-песчаных растворов .....	100
4.7 Определение водонепроницаемости модифицированных цементов .....	106
4.8 Выводы .....	107
<b>5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ЦЕМЕНТОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА СООРУЖЕНИЙ ВО МЬЯНМЕ .....</b>	<b>109</b>
5.1 Опытна промышленная проверка разработанных цементов .....	109
5.2 Применение коррозионностойких бетонов для строительства морских гидротехнических сооружений .....	109
5.3 Применение коррозионностойкого бетона для строительства береговых сооружений .....	110
5.4 Технологическая схема производства коррозионностойкого бетона и его использования в жарких и влажных климатических условиях Мьянмы .....	111
5.5 Расчет экономической эффективности разработанного коррозионностойкого бетона .....	112
5.6 Выводы .....	114
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>115</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>118</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>135</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** На современном этапе развития строительной индустрии одной из главнейших задач является обеспечение долговечности конструкций, которая может быть достигнута защитой строительных конструкций от коррозионного воздействия окружающей среды. Рост строительного производства требует постоянного наращивания выпуска, разработки и применения новых эффективных строительных материалов, обладающих высокими физико-механическими свойствами, повышенными эксплуатационными показателями и долговечностью. В широком масштабе продолжаются поиски способов улучшения качества цементов и увеличение выпуска цементов при создании и внедрении малоотходных и безотходных технологий.

Наиболее перспективным решением для создания коррозионностойких бетонов, обеспечивающих долговечность строительных конструкций, является использование в их составах эффективных композиционных вяжущих материалов.

В России и других странах выпускаются сульфатостойкие цементы, которые используются при строительстве объектов, подверженных коррозионному воздействию минерализованных вод. Однако объёмы их выпуска ограничены сырьевой базой. В Республике Союз Мьянма сульфатостойкие цементы не выпускаются и для строительства морских сооружений эти материалы приходится импортировать. В связи с этим разработка составов композиционных цементов на основе портландцементных клинкеров ненормированного состава, обладающих повышенной коррозионной стойкостью, является весьма актуальным.

**Степень разработанности темы.** В цементном камне под действием внешней среды могут развиваться деструктивные процессы. Наибольшую опасность по данным технического комитета РИЛЕМ по долговечности в первую очередь на разрушение затвердевшего цемента оказывает воздействие воды, содержащие сульфаты и соли магния. Проблемам физико-химических процессов коррозии и коррозионной стойкости цементного камня уделяется постоянное внимание. В результате многочисленных исследований российских и зарубежных ученых установлено, что для обеспечения устойчивости цементного камня в

различных условиях необходимо учитывать его структуру, которая определяется вещественным составом, природой вводимых добавок, минералогическим составом портландцементного клинкера, гранулометрическим составом цемента и его компонентов.

В настоящее время разработан сульфатостойкий портландцемент, которому предъявляются четкие требования относительно химико-минералогического состава, прежде всего ограничению содержания  $C_3A$ . Для повышения коррозионной стойкости цементного камня многими исследователями предлагается вводить в состав вяжущего активные минеральные добавки. Наиболее эффективные добавки, такие как микрокремнезем, метакаолин, могут вводиться непосредственно в бетонную смесь, но в условиях цементного завода в связи с их физическим состоянием они являются нетехнологичными. Также во многих проектах строительных объектов рекомендуется использовать бездобавочный сульфатостойкий портландцемент, а минеральные добавки, как правило, снижают прочностные показатели вяжущего. В последнее время для повышения технологичности введения добавок, а также для повышения прочности цементного камня предложены сульфатированные клинкера: сульфоалюминатный и сульфоалюмоферритный. При гидратации их минералов образуется этtringит, что является предпосылкой повышения сульфатостойкости цементного камня. В связи с этим, разработка коррозионностойких цементов с использованием рядовых портландцементных клинкеров в сочетании с сульфатированными клинкерами требует углубленного научного исследования с целью получения технологичного композиционного цемента оптимального минералогического состава, дисперсности, а также создание на его основе высокоэффективного материала, обеспечивающего коррозионную стойкость и долговечность строительных конструкций.

**Целью диссертационного исследования** является разработка композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью в условиях сульфатной и хлоридной агрессии (морская вода) на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- изучить влияние дисперсности сульфатированных клинкеров (сульфоалюминатного и сульфоалюмоферритного) на формирование структуры цементного камня при твердении в нормальных условиях и в коррозионных средах;
- обосновать выбор сульфатированных клинкеров, обеспечивающих максимальные показатели эксплуатационных свойств вяжущего и разработать составы композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров;
- установить сравнительное влияние сульфатированных клинкеров различного состава на технические свойства цементного камня;
- разработать рекомендации по оптимальному вещественному составу и дисперсности композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью, провести промышленное апробирование полученных результатов и выпустить опытно-промышленные партии цементов.

**Объектом исследования** является коррозионностойкий материал на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров.

**Предметом исследования** является установление закономерностей формирования структуры композиционного цемента на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров с повышенными показателями коррозионной стойкости.

**Научная новизна работы** состоит в том, что комплексом физико-химических методов доказана возможность получения композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементных клинкеров ненормированного состава посредством введения в их состав сульфатированных клинкеров, таких как сульфоалюминатный и сульфоалюмоферритный клинкера. Показано, что в разработанных композиционных цементах с удельной поверхностью  $S_{уд.} = 300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$ , полученных совместным помолом

сульфатированных клинкеров и портландцементного клинкера ненормированного состава, сульфатированные минералы распределяются в тонких фракциях. Это способствует повышению их гидравлической активности в составе цемента и в совокупности ускоряет процессы его гидратации и твердения, что способствует образованию большого количества мелкокристаллических кристаллогидратов, устойчивых при длительном твердении и в воде, и при воздействии агрессивной среды. Установлено, что за счет формирования мелкокристаллических кристаллогидратов этtringита ( $l = 5-10$  мкм) происходит формирование плотного, малопористого цементного камня ( $\Pi = 15-17\%$ ) с повышенной прочностью ( $R_{сж} > 40$  МПа), что обуславливает повышенную коррозионную стойкость цементному камню ( $K_{ст} > 1,0$ ). Показано, что введение в состав мелкозернистого бетона разработанных композиционных вяжущих позволяет повысить водонепроницаемость бетона на 2-3 марки (с W6 до W12).

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

Теоретическая значимость работы заключается в том, что дополнены теоретические представления о структурообразовании портландцемента в присутствии сульфатированных минералов, обеспечивающих раннее образование этtringитовых фаз, устойчивых при воздействии агрессивных сред на цементный камень и обеспечивающих формирование плотного коррозионностойкого цементного камня.

Практическая значимость работы заключается в том, что

- разработаны композиционные вяжущие на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров с повышенными показателями коррозионной стойкости ( $K_{ст} > 1,0$ );

- определены оптимальные составы коррозионностойкого композиционного цемента с содержанием портландцементного клинкера ненормированного состава в количестве 80-90 %. сульфатированных клинкеров – 5 - 10 % и гипса – 5 - 10 %;

- установлено, что применение сульфатированных клинкеров обеспечивает высокую плотность (снижение пористости камня более чем в два раза) и прочность

камня (повышение прочности на сжатие на 80-100%) при длительном твердении в агрессивной среде;

- определены рациональные области применения коррозионностойкого композиционного цемента, показано, что при твердении в морской воде более 200 суток коэффициент стойкости близок к единице, это позволяет рекомендовать их для строительства портовых сооружений и объектов в прибрежной морской зоне.

- проведено опытно-производственное апробирование результатов исследования, разработаны рекомендации по оптимальному вещественному составу и дисперсности композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью и выпущены опытно-промышленные партии цементов.

**Методология и методы исследования.** Методологическую основу работы составляет системный подход «состав-структура-свойства» к изучению процессов структурообразования цементного камня. На основе полученных данных проектировалась структура композиционного цемента при твердении, которая определяет его высокие коррозионные свойства.

Методологической основой научной квалификационной работы являются научные разработки в области коррозии цементного камня и бетона. Информационную базу составляли опубликованные разработки отечественных и зарубежных ученых по исследуемой проблеме.

При выполнении диссертационной работы использовали физико-химические и физико-механические методы анализа. Физико-химические исследования проводили с применением химического, гранулометрического, дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), электронно-микроскопического методов анализа в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом и др. методы. Физико-механические испытания цементов проводили в соответствии с действующими стандартами и методиками, используемые в исследовательской практике.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты экспериментальных исследований влияния дисперсности сульфоалюминатного и сульфоалюмоферритного клинкеров на формирование



структуры цементного камня при твердении в нормальных условиях и в коррозионных средах;

- научное обоснование выбора сульфатированных клинкеров, обеспечивающих максимальные показатели эксплуатационных и коррозионных свойств композиционного цемента;

- разработанные составы композиционных цементов на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров с повышенной коррозионной стойкостью;

- установленные закономерности влияния сульфатированных клинкеров различного состава на технические свойства цементного камня;

- разработанные рекомендации по оптимизации вещественного состава и дисперсности композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью;

- результаты опытно-производственных испытаний партии коррозионностойких цементов.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность и обоснованность результатов подтверждается исследованиями, которые проводились с применением актуальных и современных физико-химических методов анализа. Экспериментальные исследования проводились с использованием поверенных и сертифицированных приборов, и лабораторных установок. Выводы и заключение по работе сделаны на основании данных, полученных различными методами, не противоречат общепризнанным положениям и дополняют опубликованные данные других авторов.

**Личный вклад автора работы** заключается в непосредственном участии в планировании, разработке и постановке методик эксперимента, изготовлении экспериментальных образцов и аналитическом контроле их свойств, анализе и интерпретации результатов, подготовке и оформлении материалов исследований к публикации в научных изданиях и докладах на конференциях.

Исследования выполнены за время обучения в очной аспирантуре в период 2019–2023 гг. ФГБОУ ВО Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты настоящих исследований докладывались на различных Российских и Международных конференциях: международная научно-практическая конференция «Инновационные материалы и технологии» – Минск, 2020; 2021; «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе» – Саратов, 2020; «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск, 2020; 2021; 2022; Международного Конгресса молодых ученых по химии и химической технологии – Москва, 2021; Science on Technology Development, Мьянма, 2022.

**Публикации:** По материалам диссертационного исследования опубликовано 16 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и Scopus.

**Структура и объем диссертации:** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц, 32 рисунка и два приложения. Список литературы включает 171 работ отечественных и зарубежных авторов.

## ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

### 1.1 Виды коррозионного воздействия окружающей среды на цементный камень

На современном этапе развития строительной индустрии одной из главнейших задач является обеспечение долговечности конструкций. Защита строительных конструкций от коррозионного воздействия окружающей среды это одна из важнейших проблем в решении вопроса обеспечения долговечности строительных конструкций, зданий и сооружений в целом.

В некоторых сооружениях присутствует воздействие различных типов воды (морской, речной, грунтовой и т.д.), которые содержат вещества в растворенном состоянии, способные разрушить затвердевшие цементные камни. При определенных условиях коррозирующее действие может оказывать также и вода, не содержащая солей.

Цементный камень, полученный из портландцемента, состоит из затвердевших продуктов гидратации и остатков непрореагировавших зерен цемента. Основными продуктами гидратации при производстве портландцемента считаются гидраты оксида кальция, гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция.

Разрушение растворов и бетонов под воздействием природных вод осуществляется в первую очередь по двум причинам: в связи с растворением соединений, входящих в состав затвердевшего цемента, или продуктов, образующихся при взаимодействии этих соединений с природной водой, и в связи с образованием под воздействием агрессивных природных воды новые соединения, обладающие объемом большим, в сравнении с суммой объемов исходных веществ.

Растворение составляющих затвердевший цемент соединений или продуктов, получающихся в результате обменных реакций, вызывается действием пресных и углекислых вод, а образование новых соединений с объемом большим, чем объем исходных веществ, - действием вод, содержащих сернокислый магний, сернокислый кальций, сернокислый натрий и ряд других соединений [1-10].

Накопленный опыт по эксплуатации бетонных и железобетонных

сооружений, исследования процессов твердения минеральных вяжущих в различных средах предопределили основные направления повышения коррозионной стойкости цементных растворов и бетонов [11-12]. К ним относятся:

- применение портландцемента нормированного состава (с уменьшенным содержанием трехкальциевого силиката и алюмината);
- использование цементов, содержащих активные минеральные добавки;
- применение при изготовлении бетонных изделий различных химических добавок, в первую очередь пластифицирующих цементный раствор;
- использование специальных вяжущих композиций;
- применение различных технологических приемов изготовления бетонов повышенной плотности;
- другие мероприятия, снижающие степень агрессивного воздействия окружающей среды на сформировавшийся цементный камень и бетон в целом (например, гидроизоляционные покрытия).

Направление по использованию специальных вяжущих композиций наиболее перспективно, поскольку при создании таких вяжущих материалов одновременно решаются следующие проблемы [13-16]:

- улучшение основных строительно-технических свойств матери
- обеспечение технологичности изготовления конструкций на их основе;
- создание оптимальной твердеющей структуры камня, обеспечивающей сохранность изделий при их длительной эксплуатации.

Цементные и бетонные конструкции, как и изделия из любого другого материала, со временем, в результате использования, начинают корродировать.

Коррозией называют процесс разрушения цемента или бетонного изделия под действием физического или химического фактора как на внешней стороне (наружные формы коррозии), а также внутри бетонного изделия (внутренние формы коррозии) [17].

В производственных помещениях бетон находится под влиянием природных вод (речных и морских) под напором или просто промывки сооружений, действия промышленных или бытовых вод (сточных вод), механических и повторяющихся

циклов процессов похолодания и нагрева (сезонные и суточные) температурных колебаний. К коррозии бетона вызывают также процессы увлажнения и высыхания (колебания влажности воздуха, особые условия эксплуатации). К тому же бетон оказывается подвержен механическим эффектам - воздействию ударных волн, выветриванию, истиранию и активному биологическому действию микроорганизмов. Все это относится к внешним причинам коррозии и снижения качества бетона [18-20].

Повреждение бетонной массы также происходит из-за внутренних причин - ее высокой проникающей способности, влияния цементирующей щелочи на кремнезем заполнителя, изменения объема, вызванного разницей в термическом расширении цемента и наполнителя.

В число наружных факторов, приводящих к коррозии цементита, входят физические и химические факторы.

К физической коррозии относятся изменения температуры (замораживание и оттаивание, нагревание и охлаждение) и изменения повышенной влажности внешней среды, которые вызывают деформацию и разрушение материала. Это относится и к повреждению изделий вследствие поглощения и выделения кристаллов солей в размерах пор и капилляров бетонного тела - так получаемая солевая коррозия [21].

Под химической коррозией понимается воздействие на тело бетона различных водных и парообразных сред (водных растворов кислот, солей и оснований), а также химических веществ.

### **1.1.1 Коррозии физического воздействия**

Практически все открытые структуры, эксплуатируемые в воздушных средах, оказываются под воздействием низкой температуры - поочередного охлаждения и оттаивания. Ситуация особенно опасна, когда низкие температуры и солевые растворы находятся в совместном действии, как в случае с бетоном, используемым в морских сооружениях [22]. Основное воздействие низких температур на бетон заключается в деформации расширения замерзшей воды в опасной поре, что может вызвать разрушение. Существует как минимум два

источника разрушающих сил: первый - это увеличение объема воды при замерзании (9%), что вызывает огромное давление воды на стенки пор и внутренних капилляров; второй - это осмотическое давление, обусловленное локальным увеличением концентрации раствора замерзшей воды в растворе [23]. По данным некоторых исследователей, осмотическое давление составляет 1-2 МПа. Во время повторения циклов замораживания-оттаивания структура цементного камня и бетона постепенно разрыхляется, его прочность снижается, и в тот момент, когда давление расширения выходит за пределы прочности, бетон разваливается.

Как установлено В. Москвиным, С. Мироновой и другими учеными, параметры их поровой структуры имеют большую роль в повреждении при низкотемпературном воздействии, от которых зависят степень его насыщения водой и кинетика образования льда в порах [24].

Попеременное увлажнение и высыхание цементного камня и бетона, вызванное, например, климатическими условиями или структурными характеристиками, может привести к деформации - расширению или сжатию, соответственно [25]. Вопросы, связанные с набуханием или усадкой самого цемента, рассматриваются при исследовании строительных и технических свойств цемента.

Бетон является типичной средой, в которой диффузия влаги в объеме бетона неравномерна, в его толщине возникают градиенты влажности, приводящие к возникновению набухающей деформации при насыщении. с водой или усадке - во время сушки, приводящей к снижению прочности бетона. Для деформаций усадки и набухания С.В. Александровский предложил использовать линейные Усадочный коэффициент в (мл/мм или г/г) и коэффициент линейного расширения в (мм/мм или г/г), выражающие относительную деформацию (мм/мм) бетона вследствие изменения массы на единицу площади поверхности (г/г) в равномерно сухом или влажном состоянии; порядок коэффициентов в среднем:  $b = 0,03$ ,  $h = 0,005$  мм/мм или г/г. Величину деформации набухания, а также усадки, можно в значительной

степени нейтрализовать изменением количества и качества заполнителя, типа и расхода цемента, а также водоцементного соотношения [26,27].

Физическая коррозия также относится к разрушению бетона вследствие кристаллов солей. Если грунтовые воды содержат высокие концентрации водорастворимых солей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) и если в области сухой или жаркий климат, то капиллярное просачивание воды в выступающие части бетонной конструкции может привести к этому виду коррозии [28]. Солевой раствор периодически пополняется в порах бетона, после чего вода испаряется. При кристаллизации соединения, выделенные из раствора, оказывают давление на стенки пор и капилляров, что может приводить к возникновению деформации бетона, а иногда и к его разрушению. Особенно высокое давление при кристаллизации возникает, когда образующиеся соли являются изначально неводными, а затем переходят в кристаллогидраты. Такой тип коррозии можно остановить, применяя бетон с низкой открытой структурой пористости или гидроизоляцию [29].

### **1.1.2 Коррозии цементного камня под воздействием агрессивных сред**

В условиях эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций воздействие водных растворов и неорганических и органических веществ - кислот, солей и оснований, а также кислых газов - может привести к повреждению бетона и цементного камня. В основе повреждения (коррозии) лежит химическое воздействие агрессивной среды на бетонные элементы [30].

Изучением проблем прочности бетонных и железобетонных конструкций в условиях химической агрессии занимались многие ученые: В. Н. Юнг, Ф. Ли, В. М. Москвин, А. Ф. Полак, В. И. Бабушкин и др.

Во взаимодействии, присущем водной среде и бетону, могут происходить систематические процессы, например, по данным В. М. Москвина, В. В. Типов.

Коррозионные процессы в бетоне разделяются на три типа: первый тип коррозии - это процесс, происходящий в бетоне под воздействием временно менее жесткой воды - мягкой воды, что приводит к получению растворения цементных компонентов, проходящих через бетон при фильтрации; второй тип - это обменная

реакция воды с компонентами бетона с образованием растворимых или нерастворимых продуктов, которые разрушают структуру камня; к третьему типу - накопление и кристаллизация солей в трещинах, порах и капиллярах бетона, которые также могут разрушить материал [31,32].

В исследовании химических факторов коррозии бетона необходимо принимать во внимание как химический и минералогический состав бетона и его капиллярно-пористую структуру, так и состав агрессивной среды, в которой, как показывает опыт эксплуатации бетонных конструкций, важную роль играют ионы магния, натрия, алюминия, аммония, медь, железо, водород, гидроксил, сульфат, карбонат, бикарбонат, хлорид анионы [33].

Опасными также являются все виды кислотных газов - углекислый газ, диоксид серы, сероводород. Определяющее значение имеют также органические соединения.

### 1.1.3 Коррозия выщелачивания

Такой вид коррозии означает постепенное растворение и выщелачивание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из бетона. Данное явление находит свое проявление в том, при котором основные компоненты цементного камня - гидросиликаты, алюминаты, ферриты, алюмосульфат и гидроксид кальция - могут быть стабилизированы в твердой фазе в равновесии с жидкой фазой только в том случае, если в последней имеется более определенного количества извести, которое называется предельно допустимой концентрацией [34-36]. В таблице 1.1 представлены предельные значения концентраций  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для различных гидратов.

Таблица 1 - Предельное содержание извести и глинозема для продуктов гидратации клинкерных минералов.

Состав гидратов	Концентрация, г/л	
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ca(OH) <sub>2</sub>	1,3	-
C <sub>2</sub> SH	1,2	-
CSH	0,05	-



Продолжение таблицы 1

$C_2AH_2$	0,36	0.1
$C_3AH_6$	1,06	0,2
$C_4AH_{13}$	1,08	0,03
$C_4FH_{13}$	1,06	-
$C_3AC\check{s}_3H_{31}$	0,045	-

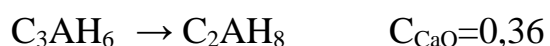
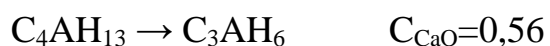
При промывке зданий водой или при фильтрации воды через бетон концентрация CaO в воде, заполняющей поры бетона, снижается [38]. Такое снижение компенсируется растворением или разложением компонентов цементного камня, которое сопровождается переходом в раствор соответствующего количества  $Ca(OH)_2$ , необходимое для восстановления нарушенного равновесия [39].

На первоначальном этапе восстановление концентрации в жидкой фазе объясняется растворением  $Ca(OH)_2$ . При растворении и выщелачивании из бетона затвердевшей извести она восстанавливается в поровой жидкости за счет перехода химически связанной извести из гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция, что неизбежно обуславливает их разложение [40-42].

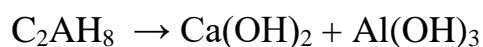
Гидросиликаты кальция разлагаются первыми.



При достижении концентрации извести в 1,08 г/л,  $C_4AH_{13}$  распадается на более низкоосновные гидроалюминаты кальция [43].

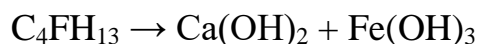


А при  $C_{CaO}=0,36$   $C_2AH_8$  разлагается с образованием:



Когда концентрация извести падает до 0,05 г / л, CSH начинает разлагаться с образованием геля  $SiO_2 \cdot nH_2O$ .

Распад ферритов приводит к образованию  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



Этtringит начинает разлагаться при  $C_{\text{CaO}}=0,015$  г/л.

Происходящее выщелачивание извести, которое приводит к разложению гидратированных соединений цементного камня с образованием гелеобразных гидроксидов кремния, алюминия и железа, вызывает постепенное разрушение структуры цементного камня [44].

При этом скорость разрушения зависит от состава цемента. Портландцемент наиболее подвержен этому виду коррозии.

Пуццолановый цемент, который содержит активную известково-связывающую минеральную добавку, связывает  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в гидросиликаты кальция:



и имеет низкое значение  $C_{\text{CaO}} = 0,05$  г/л в поровой жидкости, которая является предельной концентрацией для низкоосновных гидросиликатов. Процесс выщелачивания извести из такого бетона будет в 14 раз медленнее, чем из бетона на основе ПЦ [45].

Глиноземный цемент, основным продуктом гидратации которого является гидроалюминат кальция с предельной концентрацией 0,36 г/л, отличается более высокой стойкостью к выщелачиванию, чем ПЦ.

В целом, все цементы можно разделить по степени их стойкости к выщелачиванию:

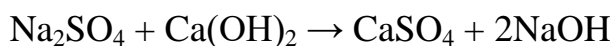
ГЦ – пуццолановый цемент – ШПЦ – ПЦ

Плотность бетона также влияет на скорость выщелачивания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Чем выше плотность, тем медленнее осуществляется фильтрация, и, следовательно, концентрация извести меняется медленнее [46].

Интенсивность выщелачивания извести сильно зависят условия промывки бетона водой. В случае медленного перемещения воды по поверхности бетона в смежном слое происходит образование значительной концентрации извести и, соответственно, замедление ее распространения. Например, когда бетон находится

в окружении грунтовых вод [47]. В бетоне, расположенном в открытом резервуаре и особенно в проточной воде, диффузия СаО из бетона будет наибольшей [48].

Степень выщелачивания Са(ОН)<sub>2</sub> связана с наличием в воде определенных соединений, которые оказывают влияние на растворимость Са(ОН)<sub>2</sub>. Например, в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> происходит обменная реакция:

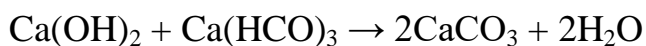


Растворимость СаSO<sub>4</sub> составляет 2,4 г/л, т.е. в 2 раза больше растворимости Са(ОН)<sub>2</sub>, поэтому присутствие Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к ускорению выщелачивания извести.

В отличие от этого, соли кальция (СаSO<sub>4</sub>, СаCl<sub>2</sub>), вводя в раствор ионы Са<sup>2+</sup>, сокращают выщелачивание извести в соответствии с правилом растворимости.

Наличие Mg<sup>2+</sup> может приводить к образованию Mg(ОН)<sub>2</sub>, обладающего очень низкой растворимостью; он полностью оседает в порах бетона, снижая проницаемость бетона [49].

Например, увеличение бикарбоната кальция и магния - повышающее временную жесткость - полезно, так как вызывает образование карбоната в результате реакции:

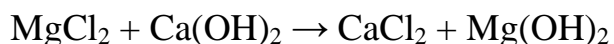


Карбонаты, содержащиеся в порах и капиллярах, участвуют в уплотнении бетона. Бикарбонатная (временная) жесткость воды (мг-экв/л) является количественной характеристикой повышенной агрессивности воды при выщелачивающей коррозии. Вода также может содержать соли, которые не взаимодействуют с составом цементного камня, но агрессивность такой среды повышается за счет увеличения ионной силы раствора [50-52].

#### **1.1.4 Магнезиальная коррозия**

Растворимые соли магния в воде реагирует с Са(ОН)<sub>2</sub> с формированием нерастворимого Mg(ОН)<sub>2</sub>, который не обладает связывающими свойствами, и растворимые соли кальция. Исключение делается солью, которая уже была обсуждена. MgSO<sub>4</sub>, который, в дополнение к слегка растворимым Mg(ОН)<sub>2</sub>, также образуют слегка растворимую соль - сульфат кальция [53].

Хлорид магния взаимодействует с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по реакции:



Такое взаимодействие порождает разрушение бетона, так как, как отмечено выше, из-за низкой растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  реакция идет до конца, т.е. до полного расхода компонентов цементного камня [54].

Агрессивность воды при магниевой коррозии зависит от содержания иона  $\text{Mg}^{2+}$  с учетом содержания ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Необходимым способом повышения стойкости бетона к оксидно-сульфатной и магниевой коррозии считается снижение количества составляющих в цементном камне, влияющих на тот или иной компонент среды разрушения. Например, снижение содержания минерала триалюмината кальция  $\text{C}_3\text{A}$  до 5% даст устойчивый цемент [55].

Также требуется уменьшить количество  $\text{C}_3\text{S}$ , так как он приводит к высвобождению свободного гидроксида кальция во время гидратации.

Одним из важных моментов является увеличение плотности бетона, его непроницаемости и повышение качества уплотнения бетона, включая создание соединений.

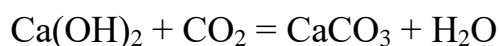
### 1.1.5 Коррозия углекислым газом

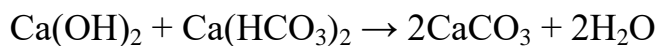
Такой вид коррозии имеет свои особенности. Диоксид углерода, который природные водоемы содержат ионы, которые входят в химическое равновесие с ионами, образующимися в толще воды контакте с цементным камнем, а именно ионами  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{CaCO}_3$ , т.е.  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  - ионами [56-59].

Как результат природных процессов, в воде проходят обратимые реакции:



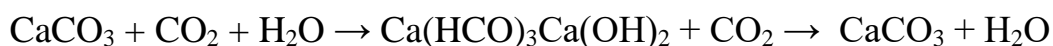
Плохо растворимые карбонаты превращаются в растворимые бикарбонаты. В бетоне или цементном камне эти процессы осуществляются следующим образом:





В таком случае формирующиеся карбонаты участвуют в закалке и уплотнении его наружного слоя, перекрывая поры и капилляры мелкими кристаллами  $\text{CaCO}_3$  [60].

Если в воде находится свободный углекислый газ, не находящийся в равновесии с  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ , то ситуация будет иной. В этом случае карбонатная пленка растворится сначала на поверхности цементного камня:



С течением времени этот процесс перемещается в бетон, и снижение концентрации выщелачиваемой извести в виде бикарбоната кальция приведёт к разложению гидросиликатов кальция и гидроалюминатов [61-64].

Величина коррозии при воздействии углекислого газа изменяется в зависимости от плотности цементного камня, типа цемента и скорости фильтрации воды. Эти темпы также определены СНиП. Глиноземистые и пуццолановые цементы особенно устойчивы в газированной воде. Введенный в состав бетона 25% тонкоизмельченный известняк также снижает агрессивность углекислого газа [65].

## **1.2 Сульфатированные клинкера и свойства цементов на их основе**

### **1.2.1 Сульфоалюминатный клинкер**

Реакции алюминатов кальция с гипсом при температуре  $1200^\circ\text{C}$  приводит к образованию сульфоалюмината кальция  $(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)_3\cdot\text{CaSO}_4$ . Синтез сульфоалюминатов кальция в системе  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$ , исследован Т.А. Рогозиной и подтвержден А.В. Волженским [21]. Значительный вклад в изучении сульфоалюминатных цементов внесла Т.А. Рогозина и Т.В. Кузнецова.

Производство сульфоалюминатного цемента (САЦ) осуществляется с использованием таких видов сырья, как бокситов (обычных или красных), гипса (двуводного) и известняка и было основано в Китае в 1975 году. САЦ были созданы Китайской академией строительных материалов. В настоящий момент Китай обладает годовой производственной мощностью по производству САЦ в один

миллион тонн, в то время как производство портландцемента составляет 575 миллионов тонн в год [66-70].

В США САЦ Используется в качестве специальной добавки к портландцементу для получения специальных цементов с ограниченной прочностью на усадку (ASTM Type K) [71].

САЦ характеризуется наличием большого количества сульфоалюмината кальция (элимита) в клинкере, или наличием большого количества сульфоалюмината кальция в клинкере "Компонента Клейна" [72]. Гидратация этого минерала содействует развитию высокой прочности бетонов и растворов на основе САЦ в начальные периоды твердения, высокой водонепроницаемости, хорошей устойчивости к чередующимся циклам замораживания и оттаивания, а также стабильности при работе в агрессивных средах [73].

При этом существует ряд проблем, которые связаны с использованием этого вида цемента: быстрое схватывание, чрезмерное нагревание, растрескивание.

Во Франции ограниченное использование САК связано с перечисленными выше проблемами. В Украине данный вид вяжущего не выпускается, несмотря на большое количество отходов (шлаки цветной и черной металлургии, отходы химической промышленности) [74-78].

На сегодняшнее время основной задачей при исследовании САЦ считается устранение вышеперечисленных недостатков, а также расширение области их применения.

Химический состав САЦ (таблица 2) представлены системой:  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3$  или  $\text{C} - \text{S} - \text{A} - \text{F} - \check{\text{S}}$  по обозначению, принятому в технологии производства минеральных вяжущих [79].

Сульфоалюминатный клинкер может содержать следующие минералы:

- элимит -  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ , ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) - основной минерал клинкера, гидратация которого определяет высокую прочность в ранние периоды твердения;
- белит -  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , ( $\text{C}_2\text{S}$ ), гидратация которого увеличивает прочность при твердении;

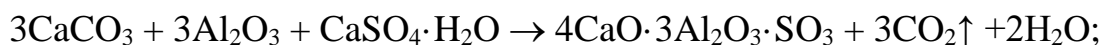
- гипс -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$ ) - принимает участие в гидратации элимита с образованием этtringита;
- четырехкальциевый алюмоферрит  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), гидратация которого в присутствии гипса приводит к образованию этtringита;
- маенит- $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ), гидратация которого позволяет обеспечить быстрое схватывание и высокую начальную прочность.

В состав сульфоалюминатного клинкера также могут быть также включены минералы:  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , ( $\text{C}_3\text{A}$ ),  $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ( $\text{C}_6\text{AF}_2$ ) [80-85].

Таблица 1.2 - Примерный химико-минералогический состав исходных материалов

Наименование	Содержание оксидов (%)						
	п.п.п	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$
ПЦК	1,01	22,03	5,15	4,86	65,41	1,2	0,34
САК	1,32	28,56	13,18	2,04	37,46	0,95	9,49
САФК	0,09	12,84	3,09	20,05	49,94	1,8	5,19
СФК	1,95	12,23	2,56	23,79	51,83	1,92	4,95
Гипс	23,1	2,4	0,5	0,3	32,2	2,6	38,9

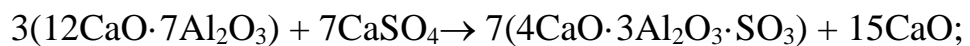
Сульфоалюминатный клинкер (САК), как и портландцементный клинкер (ПЦК), выпускается во вращающихся печах. Обычная сырьевая смесь для производства САК представляет собой известняк, боксит (обычный или красный) и гипс (двухвалентный или ангидридный). Основным минералом САК считается элимит ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ), который образуется при обжиге этой смеси при температуре 1300 - 1350°C по схеме химической реакции [86-89]:



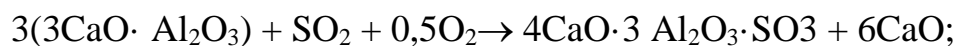
Процесс производства САК включает следующие стадии:

- обезвоживание двухводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$ ) до ангидрида  $\text{CaSO}_4$  ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ) при 100-150°C;

- дегидратация глины, находящейся в известняке или боксиде, при 300-600°C;
- Известняк ( $\text{CaCO}_3$ ) декарбонизируется при температуре 700-900°C с образованием оксида кальция ( $\text{CaO}$ ) и диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ).
- при наличии в смеси оксида кремния, образуется геленит ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) при температуре 800-900°C;
- при температуре 1000-1100 происходит образование монокальциевого алюмината ( $\text{CA}$ ), который взаимодействует с известью ( $\text{C}$ ), образуя маенит ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ). При увеличении температуры маенит образует ангидрид ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ), дающий элимит ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ),



- при температуре выше 1200° С элимит ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) вступает в разложение и взаимодействует с известью ( $\text{C}$ ) с образованием алюмината трекальция ( $\text{C}_3\text{A}$ ) и ангидрита ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ); при нагревании элимит ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) возникает в результате реакции алюмината трекальция ( $\text{C}_3\text{A}$ ) с оксидом серы ( $\text{SO}_3$ ) и кислородом, который образуется при разложении ангидрита,



- при температуре 1000-1200°C, образуется белит ( $\text{C}_2\text{S}$ );
- количество свободного ангидрита ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ) при обжиге смеси снижается по мере его использования в образовании элимита ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ); для того чтобы обеспечить сохранность образующегося элимита ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) и избежать термического разложения сульфата кальция ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ), температура обжига смеси не должна повышаться выше 1350°C [90-94].

Получающийся клинкер САЦ представляет собой полиминеральный продукт и содержит помимо сульфоалюмината кальция ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) некоторое количество дикальцийсиликата ( $\text{C}_2\text{S}$ ), ангидрита ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ) и извести ( $\text{C}$ ), а также остаточный сульфосиликат кальция  $5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_4 \cdot \text{SO}_4$ , ( $\text{C}_5\text{S}_2\check{\text{S}}$ ). Химический состав сульфоалюминатной фазы ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) может изменяться в широком диапазоне [95], с частичным замещением ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$ , а также ионов  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ .



САК серого цвета обладает высокой пористостью, низкой плотностью (650-850 г/л) и легко измельчается [96].

САЦ представляет собой смесь сульфоалюминатного клинкера и гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$ ), количество которого составляет до 30% [97]. Главные соединения, получаемые в результате гидратации САЦ, относятся: этtringит ( $\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ), который содействует высокой прочности на ранней стадии твердения и обеспечивает быстрое схватывание цемента, и система С-С-Н ( $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$ ), образующаяся в результате гидратации белита ( $\text{C}_2\text{S}$ ) и регулирующая прочностные свойства на поздней стадии твердения [98].

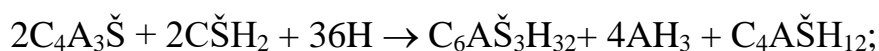
В различных условиях гидратации и в зависимости от объема находящихся минералов возможны следующие реакции гидратации [99]:

- гидратация элимита ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ) осуществляется очень быстро; в присутствии гипса ( $\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$ ) этtringит ( $\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ) образуется одновременно с гидроксидом алюминия ( $\text{A}\check{\text{H}}_3$ ),



Полученный по этой реакции этtringит не образуется при вспучивании и устанавливает высокую раннюю прочность системы;

- при уменьшении количества гипса в смеси образуются две формы этtringита:  $\text{AF}_t$  - тригидросульфалюминат кальция ( $\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ) и  $\text{AF}_m$  - моногидросульфалюминат кальция ( $\text{C}_4\text{A}\check{\text{S}}\text{H}_{12}$ ), а также гидроксид алюминия ( $\text{A}\check{\text{H}}_3$ )



- в условиях достаточного количества извести и гипса образуется этtringит путем реакции:



В результате этой реакции образующийся этtringит вызывает вспучивание, который находит особое применение в производстве самоупрочняющихся и безусадочных цементов [100-103].

При наличии извести, но отсутствии гипса происходит реакция:



При реакции элимита только с водой происходит реакция:



Четырехкальциевый алюмоферрит ( $C_4AF$ ) также довольно быстро разрушается в присутствии гипса:

Гидратация белита ( $C_2S$ ) происходит после гидратации элимита с образованием системы C-S-H и извести (CH):

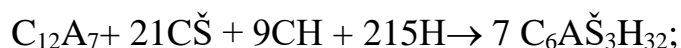
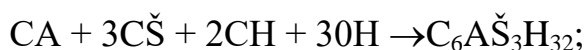


Если при полной гидратации элимита ( $C_4A_3\check{S}$ ) и четырехкальциевого алюмоферрита ( $C_4AF$ ) наблюдается присутствие непрореагировавшего гипса ( $C\check{S}H_2$ ), то образование этtringита ( $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ) является результатом реакции между гидроксидом алюминия ( $AH_3$ ), полученным при гидратации элимита ( $C_4A_3\check{S}$ ), двухводным гипсом ( $C\check{S}H_2$ ) и гидроксидом кальция (CH), образованным при гидратации белита ( $C_2S$ ):



При полном содержании гипса ( $C\check{S}H_2$ ) и в наличии в смеси большого количества оксида алюминия (A) может возникать взаимодействие этtringита ( $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ) и гидроксида алюминия ( $AH_3$ ) с образованием по реакции моногидросульфалюмината кальция ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ):

Образование этtringита происходит также при реакции алюминатов кальция (CA и  $C_{12}A_7$ ) с сульфатами кальция ( $C\check{S}H_2$  и  $C\check{S}$ ):



САЦ - один из видов минеральных вяжущих, которые включают в себя большое количество гипса [27]. С повышением количества добавляемого гипса свойства САЦ изменяются от быстротвердеющего к безусадочному и самонапрягающемуся. При увеличении количества гипса в смеси скорость гидратации элимита ( $C_4A_3\check{S}$ ), а также количество образующегося этtringита ( $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ) значительно повышается [104].

Быстрая скорость твердения САЦ обусловлена мгновенным образованием этtringита, который не приводит к вспучиванию и образуется в виде достаточно

больших кристаллов, заполняющих поры цементной матрицы [105]. Этот минерал определяет высокую начальную прочность САЦ и его быстрое схватывание. Короткий срок схватывания представляет собой проблему для использования САЦ на строительной площадке. Был проведен ряд исследований по увеличению сроков схватывания САЦ, путем введения оксидов цинка, ртути [106].

Помимо природного сырья (боксит, гипс или ангидрит, известняк), в производстве САК используется большое количество разнообразных отходов химической, металлургической и других отраслей промышленности (шлак, фосфогипс, зола). Самым дорогим компонентом в составе САК считается боксит. Однако имеются альтернативные источники этого сырья (отходы металлургии цветных металлов, зола пирита) [107].

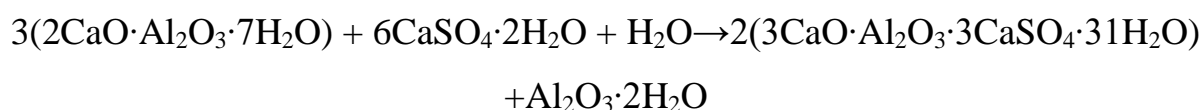
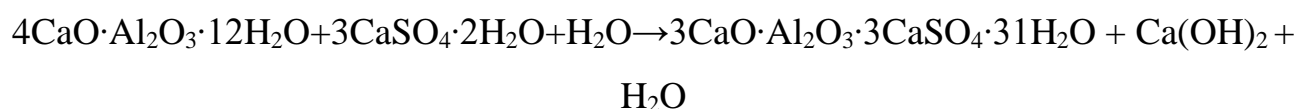
По ряду причин производство САЦ считается низкоэнергоемким и оказывает незначительное негативное воздействие на окружающую среду:

- при производстве карбонатного цемента используется значительно меньшее количество известняка, чем при производстве портландцемента, что значительно снижает температуру образования клинкера (1250 °С - карбонат и 1450 °С - цемент), уменьшает расход энергии (3305 кДж/кг - карбонат и 3845 кДж/кг - цемент), к тому же количество топлива, выделяющегося при спекании и сгорании, углекислого газа, значительно меньше, чем при производстве ПЦ;
- применение различных промышленных отходов в качестве сырья (фосфогипс вместо природного гипса) способствует снижению температуры производства клинкера, а также уменьшению времени спекания (1000 -1100 °С, 30 - 90 минут - при использовании фосфогипса и 1350 °С, 3 часа - при применении природного гипса);
- Энергопотребление при помоле САЦ также ниже, чем при помоле ПЦ, что определяется малым количеством известняка в агломерате (45-50 кВтч/т - ПЦ и 20-30 кВтч/т - САЦ).

Процесс разрушения цементного камня под действием сульфатной воды сопровождается образованием из раствора гидросульфатоалюмината кальция и

кристаллизацией гипса. Преимущества гидросульфоалюмината кальция были установлены в прошлом веке. Михаэлис назвал его "цементной бациллой", посчитав это соединение причиной разрушения камня. Гидросульфоалюминат изучали также исследователи В.Н. Юнг, Дж.М. Батт, Ф. Ли, Дж. Лафум, В.М. Москвин, Б. Скрамтаев, О.М. Астреева, Л.Л. Лопатников [108-115].

Большинством исследователей установлено, что гидросульфоалюминат соответствует формуле  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ . При этом процесс формирования гидросульфоалюмината протекает схематично [116]:



О. М. Астреева, Л. Ю. Лопатников (10) считали, что действие гипса на различные алюминаты приводит к образованию трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция. К этим же выводам пришли П.П. Будников и И.В. Кравченко, которые установили, что дополнение гипса глиноземным цементом приводит к образованию сульфоалюмината в результате взаимодействия гипса с ЦА и  $\text{C}_5\text{A}_3$ . Авторы обращают внимание на положительную роль сульфоалюмината в образовании структуры цементного камня [117].

Установлено, что образование сульфоалюмината при определенных условиях положительно воздействует на прочность цементного камня, в других случаях его образование вызывает внутренние напряжения, что вызывает ослабление и даже разрушение [118].

В.М. Москвин и другие обращают внимание, что  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  выделяется в обычном цементе при гидратации  $\text{C}_3\text{A}$ , который образует  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который плохо разлагается в воде. Образование последнего возможно при концентрации  $\text{CaO}$  в растворе 1,06 г/л. При концентрации  $\text{CaO}$  более 1,06 г/л.  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  не происходит; в этом случае в жидкой фазе может наблюдаться образование сульфоалюмината кальция.

В результате присутствия хлоридов, как показано многочисленными авторами, невозможно образование сульфоалюмината за счет образования хлоралюминатов [119].

Некоторые рекомендации по стабильности цементного камня в сульфатных водах дают многие исследователи. Считается, что снижение содержания  $C_3A$  в цементе положительно воздействует на его сульфатную стойкость. Ряд авторов сообщают об определенном предельно допустимом содержании алюминатов в клинкере. Так, В. М. Москвин указывает, что верхний предел содержания  $C_3A$  в сульфатостойком цементном клинкере составляет 5 %, Дэвис [14] считает, что содержание  $C_3A$  составляет 6 % в качестве верхнего предела. Рекомендации по снижению содержания  $C_3A$  в клинкере имеются в работах М.Г. Толочкова [120] и ряда других авторов. В.С. Горшков рекомендует применить цемент с высоким содержанием  $C_4AF$  [121].

В соответствии со стандартом для сульфатостойких цементов установлено предельное значение  $C_3A$  5 % [130].

Но в производственных условиях не всегда возможно обеспечение производства клинкера с заданным расчетным содержанием  $C_3A$ .

Необходимо увеличивать сульфатную стойкость цемента за счет введения добавок, снижающих пористость цементного камня [131].

К этим добавкам относятся расширяющиеся компоненты, которые гидратируются с увеличением объема твердой фазы и понижают общую пористость цементного камня [132].

### **1.2.2 Сульфоалюмоферритный клинкер**

Сульфоалюмоферритный клинкер (САФК) представляет собой тип цементного клинкера, который содержит большое количество серы, алюминия и железа. САФК часто используется в производстве низкотемпературного цемента с высокой сульфатостойкостью, который используется в различных строительных целях [133].

САФК обладает уникальными свойствами, которые делают его желательным компонентом цементных смесей, используемых в различных областях

строительства. Эти свойства включают высокую начальную прочность, высокую устойчивость к сульфатам, низкую теплоту гидратации и пониженную реакционную способность щелочи-кремнезема.

Механизм гидратации САФК сложен и до конца не изучен. Он включает образование нескольких продуктов гидратации, включая эттрингит, моносульфат и сульфоалюминат кальция. Наличие этих продуктов гидратации влияет на свойства цемента, включая его прочность и сульфатостойкость [134].

Микроструктура САФК была тщательно изучена с использованием различных методов, включая рентгеновскую дифракцию, сканирующую электронную микроскопию и спектроскопию ядерного магнитного резонанса. Эти исследования позволили получить представление об образовании продуктов гидратации и развитии микроструктуры в САФК.

САФК можно смешивать с другими материалами, такими как доменный шлак, для улучшения его свойств. Исследования показали, что добавление доменного шлака может повысить прочность и сульфатостойкость САФК.

Было изучено коррозионное поведение стали в бетоне на основе САФК, и было обнаружено, что бетон на основе САФК может обеспечить лучшую защиту от коррозии, чем бетон на основе портландцемента.

Минералогический состав сульфоалюмоферритного клинкера (САФК) может варьироваться в зависимости от производственного процесса и используемого сырья. Однако типичные минералогические составы САФК могут включать:

Йелимит ( $C_4A_3S$ ): Йелимит является основной минеральной фазой в САФК, обычно составляющей 30-60% клинкера [135]. Это фаза сульфоалюмината кальция с химической формулой  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ .

Феррит ( $C_4AF$ ): феррит является еще одной важной минеральной фазой в САФК, обычно составляющей 10-30% клинкера. Это железосодержащая фаза с химической формулой  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ .

Белит (C2S): Белит представляет собой второстепенную минеральную фазу в САФК, обычно составляющую менее 10% клинкера. Это фаза силиката кальция с химической формулой  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Алюминат (C<sub>3</sub>A): алюминат также является второстепенной минеральной фазой в САФК, обычно составляющей менее 5% клинкера. Это фаза алюмината кальция с химической формулой  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  [136].

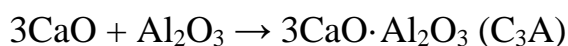
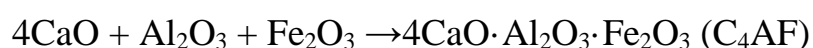
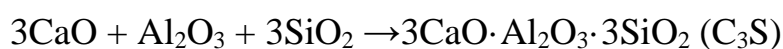
Гипс ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): Гипс часто добавляют в сырье для САФК, чтобы контролировать время схватывания и удобоукладываемость клинкера. Он может присутствовать в клинкере в виде второстепенной минеральной фазы.

Эти минеральные фазы способствуют уникальным свойствам САФК, таким как высокая начальная прочность, низкая усадка при высыхании и хорошая обрабатываемость, что делает его желательным материалом для использования в строительстве [137].

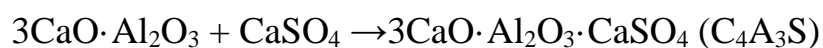
Производство сульфоалюмоферритного клинкера (САФК) включает несколько химических реакций, которые можно обобщить следующим образом:

Сырье, обычно состоящее из карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и гипса ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), смешивают вместе в определенном соотношении и подают во вращающуюся печь [138].

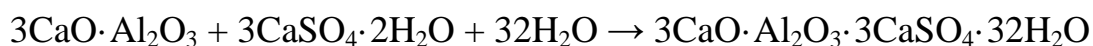
Сырье проходит серию химических реакций при высоких температурах (около  $1400^\circ\text{C}$ ) внутри печи. Одной из первичных реакций является образование силикатов и алюминатов кальция, а именно:



При высоких температурах сырье также вступает в реакцию с соединениями серы и сульфатов, в результате чего образуется сульфоалюмоферритный клинкер (САФК) следующим образом:



Гипс добавляют в сырье для регулирования времени схватывания клинкера. Во время реакции гипс реагирует с алюминатом трикальция с образованием этtringита и сульфата кальция следующим образом:



Полученный клинкер затем охлаждают и измельчают в мелкий порошок, который можно использовать в качестве гидравлического вяжущего в цементных материалах или других строительных материалах.

В целом, химические реакции, связанные с производством САФК, сложны и включают несколько фаз, соединений и реакций. Эти реакции способствуют уникальным свойствам САФК, что делает его желательным материалом для использования в различных областях строительства и строительства.

Изменение химических реакций при добавлении сульфоалюмоферритного клинкера и гипса в портландцемент

Добавление в портландцемент сульфоалюмоферритного клинкера и гипса может существенно повлиять на химические реакции, протекающие при гидратации цемента [140].

Сульфоалюмоферритовый клинкер представляет собой тип клинкера, который содержит большое количество алюминия, железа и серы. При добавлении в портландцемент он может реагировать с сульфатом кальция в гипсе с образованием этtringита, соединения гидрата сульфата кальция и алюминия. Этtringит может способствовать раннему набору прочности цемента, но если он образуется в чрезмерных количествах, он может вызвать расширение и растрескивание бетона.

Гипс, с другой стороны, действует как замедлитель схватывания, замедляя скорость гидратации цемента. Это может помочь предотвратить мгновенное схватывание и улучшить удобоукладываемость, но также может задержать нарастание прочности цемента.

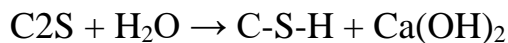
В целом, добавление сульфоалюмоферритного клинкера и гипса в портландцемент может повлиять на химический состав процесса гидратации цемента и, в конечном итоге, на свойства получаемого бетона. Правильная



дозировка и контроль этих материалов имеют решающее значение для достижения желаемых свойств бетона.

Химические реакции, происходящие при добавлении сульфоалюмоферритового клинкера и гипса в портландцемент, включают сложную серию реакций гидратации. Гидратация цемента представляет собой химический процесс, который включает реакцию частиц цемента с водой, приводящую к образованию различных гидратированных соединений. Основными химическими соединениями, присутствующими в портландцементе, являются трехкальциевый силикат ( $C_3S$ ), двухкальциевый силикат ( $C_2S$ ), трехкальциевый алюминат ( $C_3A$ ) и четырехкальциевый алюмоферрит ( $C_4AF$ ).

Когда в цемент добавляют воду, она сначала реагирует с  $C_3S$  и  $C_2S$  с образованием гидрата силиката кальция ( $C-S-H$ ) и гидроксида кальция ( $Ca(OH)_2$ ):



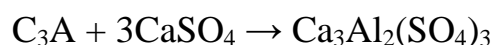
$C-S-H$  является основным связующим в бетоне, отвечающим за его прочность и долговечность. Гидроксид кальция, однако, не очень полезен и может способствовать образованию трещин в бетоне из-за усадки.

Затем  $C_3A$  и  $C_4AF$  реагируют с водой с образованием гидрата алюмината кальция ( $C-A-H$ ) и гидрата алюмоферрита кальция ( $C-A-F-H$ ) соответственно:



Эти реакции происходят очень быстро и могут способствовать раннему набору прочности цемента. Однако быстрая реакция  $C_3A$  также может привести к образованию этtringита, соединения гидрата сульфата кальция и алюминия, которое может вызвать расширение и растрескивание бетона, если образуется в чрезмерных количествах [141].

Добавление гипса в портландцемент может контролировать образование этtringита путем взаимодействия с  $C_3A$  с образованием соединения сульфата кальция, называемого предшественником этtringита:



Затем предшественник этtringита реагирует с водой с образованием этtringита:



Этот процесс называется сульфатной атакой и может происходить, когда в бетоне присутствует чрезмерное количество сульфатов. Однако при использовании в контролируемых количествах добавление гипса может действовать как замедлитель схватывания, замедляя скорость гидратации и предотвращая мгновенное схватывание [142].

В целом химические реакции, происходящие при гидратации портландцемента, сложны и включают образование различных гидратированных соединений. Добавление сульфоалюмоферритного клинкера и гипса может повлиять на химический состав процесса гидратации, что приведет к образованию этtringита и других соединений, которые могут повлиять на свойства получаемого бетона.

### 1.2.3 Сульфоферритный клинкер

Сульфоферритный клинкер, также известный как клинкер из сульфоалюмината кальция (СФК), представляет собой тип цементного клинкера, который производится путем обжига смеси известняка, боксита и гипса при высокой температуре. Он обладает уникальными свойствами, такими как быстрое твердение, высокая прочность и низкая усадка, что делает его пригодным для различных строительных работ [143].

В последние годы наблюдается растущий интерес к сульфоферритному клинкеру из-за его способности снижать воздействие производства цемента на окружающую среду. Это связано с тем, что для производства сульфоферритного клинкера требуется более низкая температура, чем для традиционного клинкера из портландцемента, что приводит к снижению выбросов  $\text{CO}_2$ .

В нескольких исследованиях изучались свойства и области применения сульфоферритного клинкера. Например, Дуан и др. (2019) изучали влияние гипса на гидратацию и механические свойства сульфоферритного клинкера. Они

обнаружили, что увеличение количества гипса приводит к увеличению ранней прочности и уменьшению времени схватывания.

Другое исследование Chen et al. (2019) сосредоточились на использовании сульфоферритного клинкера в качестве частичной замены портландцемента в бетоне. Они обнаружили, что включение сульфоферритного клинкера привело к повышению ранней прочности и снижению усадки по сравнению с бетоном, изготовленным только из портландцемента [144].

Помимо использования в бетоне, сульфоферритный клинкер также был исследован на предмет его потенциала в других областях. Например, Пэн и др. (2019) изучали использование сульфоферритного клинкера в качестве связующего для высокотемпературных изоляционных материалов. Они обнаружили, что сульфоферритный клинкер можно использовать в качестве связующего для керамических волокон, что обеспечивает превосходные теплоизоляционные свойства [145].

В целом литература предполагает, что сульфоферритный клинкер имеет потенциал в качестве устойчивой альтернативы традиционному портландцементному клинкеру с уникальными свойствами, которые делают его пригодным для различных строительных применений. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы полностью понять его свойства и потенциальные области применения.

Сульфоферритный клинкер представляет собой тип гидравлического вяжущего, который содержит фазы сульфоалюмината кальция, такие как иелимит, сульфоалюминат кальция и сульфоалюминат белита. Эти фазы обуславливают уникальные свойства сульфоферритного клинкера, такие как быстрое твердение, высокая прочность и малая усадка.

Производство сульфоферритного клинкера требует более низкой температуры, чем клинкера из портландцемента, обычно между 1250-1350°C. Это приводит к снижению выбросов CO<sub>2</sub> и энергопотребления в процессе производства [146].

Обзор литературы по сульфоферритному клинкеру был сосредоточен на различных аспектах, таких как его химический состав, поведение при гидратации, механические свойства и области применения.

В нескольких исследованиях изучалось влияние различных добавок, таких как гипс, на свойства сульфоферритного клинкера. Например, Лю и др. (2020) изучали влияние гипса на микроструктуру и механические свойства сульфоферритного клинкера и обнаружили, что определенное количество гипса может улучшить механические свойства и сократить время схватывания.

Использование сульфоферритного клинкера в бетоне широко изучалось, и несколько исследователей изучали его влияние на свойства бетона. Например, Ян и др. (2018) исследовали влияние сульфоферритного клинкера на прочность и долговечность бетона и обнаружили, что он может улучшить прочность на сжатие, прочность на изгиб и устойчивость к циклам замораживания-оттаивания [147].

Сульфоферритный клинкер также изучался на предмет его потенциального использования в других областях, таких как высокотемпературные изоляционные материалы, вяжущие материалы для стабилизации отходов и стабилизации грунта. Например, Хуанг и др. (2019) исследовали использование сульфоферритного клинкера в качестве связующего для стабилизации отходов и обнаружили, что он может эффективно иммобилизовать тяжелые металлы в отходах [148].

Хотя сульфоферритный клинкер имеет ряд преимуществ перед клинкером из портландцемента, он также имеет некоторые недостатки, такие как высокое содержание сульфатов и низкая долговременная прочность. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы полностью понять его свойства и потенциальные области применения, а также устранить эти недостатки.

### **1.3 Особенности сульфатостойкого цемента**

Существует представление, что железобетонные изделия считаются лучшими по прочности и долговечности. Такая формулировка, однако, представляется ошибочной. Бетонные конструкции также являются объектом серьезных деформаций и повреждений при ненадлежащих условиях эксплуатации.

На них негативно действуют сильные морозы, проседание слоев почвы, окисление кислородом, атмосферные осадки и воздействие различных химических веществ.

Самым лучшим видом строительного материала признается сульфатостойкий цемент. Особенную популярность этот строительный материал имеет в тех регионах, где погодные условия вызывают большие сомнения. Это характерно для районов, где резкие перепады температур и большое количество осадков.

Сульфатостойкие цементы или портландцемент - это специальный строительный материал, который, в отличие от обычных строительных материалов, устойчив к негативному воздействию химических веществ и природным капризам. Основными областями применения портландцемента считаются строительства водокачек, водовыпусков и водосточных труб. Бетон и сваи из сульфатостойкого строительного материала применяются для возведения преимущественно промышленных сооружений [149].

По составу сульфатостойкий цемент подразделяется на специальные виды:

- Портландцемент пуццолановый;
- Сульфатостойкий портландцемент;
- Сульфатостойкий шлакопортландцемент;
- Сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками.

Пуццолановый портландцемент представляет собой смесь портландцементного клинкера и пуццоланов. Последняя обозначает продукты вулканического происхождения в виде пепла, туфа и пемзы. Пуццоланы выступают в качестве активных минеральных добавок при производстве портландцемента. Этот строительный материал характеризуется относительно низкой устойчивостью к попеременному увлажнению и высыханию, к размораживанию и быстрому замораживанию.

Сульфатостойкий шлакопортландцемент получается смешиванием клинкера с гранулированным доменным шлаком (примерно 50-60 %) и небольшим количеством гипса. Шлак, который применяется для производства, обязательно должен состоять из ограниченного количества оксида алюминия (примерно до 10-

1 2%). Сульфатостойкий шлаковый портландцемент относится к маркам М 300 и М 400. Он относительно устойчив к сульфатам, но не сопротивляется сильным морозам. Характеризуется медленным твердением и низким тепловыделением. Он отличается универсальностью и способен переносить все типы температур и влажности.

Благодаря основным компонентам портландцемента, которые характеризуются как устойчивые к неблагоприятным воздействиям природных факторов и вредных химических соединений, конструкции, созданные с его применением, долговечны и прочны [150].

Портландцемент применяется для изготовления сульфатостойкого бетона, а также для создания следующих конструкций:

- сульфатостойкие сваи;
- железобетонные сооружения;
- мостовые опоры;
- гидротехнические сооружения.

Именно от их качества в полной мере зависят долговечность и безопасность зданий. Свариваемые сваи погружаются глубоко в почву. Они устойчивы к воздействию влаги, осадков, грунтовых вод и химических элементов в почвенном покрове. Наиболее часто их устанавливают при строительстве больших мостов, гидротехнических станций и плотин.

Сульфатостойкий бетон может быть изготовлен из обычного цемента, если в состав раствора входят минеральные добавки. Но при создании сульфатостойкой бетонной смеси лучше все же применять портландцемент. Это увеличит прочность конструкции на всех этапах - от процесса бетона до гарантированной защиты в течение всего срока службы железобетонной продукции.

Клинкер - это промежуточный продукт при производстве портландцемента. Лучше всего о нем можно было узнать в 1817 году, когда французский инженер Луи Вик открыл цементный клинкер. Это полезное открытие помогло позже, в 1840 году, в разработке искусственного цемента (портландцемента).

На состав клинкера большое влияние влияет не только сырье, но и условия производства. При обжиге сырья присутствующие в нем примеси находятся в хаотичном порядке. Этот фактор приводит к изменчивой структуре клинкерных фаз. Под последними обычно понимаются основные минералы: алит и белит.

– алит - важный минерал, который занимает важное место в составе клинкера. Он быстро отвердевает и отличается высокой прочностью. Алит проявляет высокую реактивность при взаимодействии с водой.

– белит менее реактивен, чем алит. Кроме того, его выделение тепла в два раза меньше, чем у основной клинкерной породы - алита. Белит твердеет медленно и поэтому обладает высокой прочностью материала.

Один из четырех минералов портландцементного клинкера - это трехкальциевый алюминат. Количество этого вещества в стандартной партии сульфатостойкого цемента достигает 5-10 %. Превышение его количества может вызвать, как уже говорилось выше, сульфатную коррозию. Этот процесс влечет за собой негативные последствия в виде нарушения структуры бетона и кристаллизации солей на стенках материалов.

Кристаллизация этtringита в процессе эксплуатации бетона оказывает разрушающее воздействие в виде выраженного расширения цементного камня в объеме. Временами действие сульфатов вызывает образование гипса, что также содействует значительному расширению камня и прогрессивному разрушению зданий [151].

Вредный эффект сульфатов на железобетонные конструкции усиливается при попеременном высыхании и увлажнении конструкции. В виде примера можно рассмотреть постоянно меняющийся уровень воды в реке. В процессе такого воздействия влаги бетонные сваи, изготовленные из сульфатостойкого цемента, испытывают медленную эрозию структуры материала и разрушение конструкции до полной деструкции.

Сульфатостойкий цемент может быть произведен двумя методами:

– изготовлен цементный раствор с использованием специальных добавок минеральных веществ;

– использование специальной цементно-песчаной смеси, произведённой промышленным способом, которая отличается прочностью и обеспечивает защиту

Если минеральные добавки в несколько раз превосходят стандартную норму, прочность раствора значительно уменьшается, соответственно, возрастает хрупкость конструкций, из-за чего они рассыпаются. Сульфатостойкий цементный раствор должен соблюдать основные нормы государственных стандартов.

В конечном итоге, долговечность портландцемента в несколько раз выше, чем у обычных материалов. Отметим, что характерные для него основные свойства полностью отвечают его высокой стоимости.

Сульфатостойкий цемент обеспечивает надежную защиту строений и конструкций от влаги и мороза и повышает прочность сооружений. Он также способен существенно улучшить качество простых бетонных растворов, в результате чего этот строительный материал прослужит дольше общепринятого срока.

#### **1.4 Область применения сульфатированных цементов**

Одной из тенденций в цементоведении является необходимость разработки вяжущих с особыми свойствами, недоступными для цементов обычного применения. Алюминатные и сульфатные твердеющие цементы являются наиболее изученными и в настоящее время являются в достаточной степени распространенными, чтобы конкурировать со специальными строительными материалами по прочности и окончательной стоимости. Применение этих цементов позволяет получать изделия с высокой плотностью, устойчивостью к воздействию воды и прочностью на излом.

Приведенные сведения свидетельствуют о возможности создания особых цементов на основе сульфата кальция, обладающих стойкостью к эрозионным средам. При этом сульфоалюминатные цементы превосходят алюминатные по скорости твердения и расширению.

Существует несколько методов получения строительных цементов, характеристики которых в основном зависят от состава алюмината кальция,



получаемого в процессе цементной гидратации. В различных вариантах в соответствии с составом специального клинкера и его сочетанием с портландцементным клинкером достигаются цементы высокой прочности, отсутствие усадки, набухания и напряжения.

В производстве этих цемента в качестве специальных клинкеров используется тиосульфат или тиосульфатный клинкер, а также шлак глинозема и гипс.

Из-за дефицита глинозема и железосодержащего сырья тиоалюминатный и тиосидеритовый клинкеры получают в ограниченной массе. Известно, что тиосульфатный клинкер выпускается из сырьевых материалов с невысоким количеством оксида железа (не более 7 масс.%), а сырьевые материалы должны составлять не менее 30 масс.%  $Al_2O_3$ .

В сульфидном клинкере используются классические виды сырья: известняк, шлак и гипс, но из-за низкого содержания  $Al_2O_3$  в составе этого клинкера его свойства не обеспечивают получение высокопрочных цемента [152].

На ОАО "Подольский цементник" боксит с высоким содержанием оксида железа (25-30 масс.%) используется для производства сульфатного клинкера, который в первые моменты затвердевания имеет свойства, близкие к сульфатному клинкеру и, благодаря своей коррозионной стойкости, к сульфатной железной руде.

Для производства безусадочного цемента с плотными и прочными цементитами вместе измельчают сульфат алюминия и силикатный цементный клинкер. Аналогичное решение для производства коррозионно-стойкого цемента применяет ОАО "Подольский цемент".

Цемент, полученный таким комбинированным помолом, имеет следующие структурные и технические характеристики: время схватывания цемента эквивалентно времени схватывания обычного портландцемента (1-2 часа в начале и 3-4 часа в конце) и ускоряется с увеличением соотношения А/Ф в сульфатном клинкере; прочность цементита описывается быстрый рост (35-44 МПа), в течение первых 24 часов твердения, но небольшое снижение скорости схватывания на

второй день, которое связано с сильным увеличением и сжиманием структуры. В процессе твердения сульфатно-алюминатных цементов происходит образование геля гидроксида алюминия и гидросиликата кальция низкой щелочности, что повышает прочность цементной пасты. В процессе твердения через 28 дней прочность этого цемента может достигать 85 МПа.

Исследования провели, что добавление сульфатного клинкера в портландцемент увеличило скорость его гидратации. Через 28 дней скорость гидратации обычного портландцемента составила 67,4%, а после добавления 5 и 10 масс% сульфатного клинкера скорость гидратации составила 77,7 и 79,2%, естественно.

Электронномикроскопический анализ цемента основанного на сульфоалюминатном клинкере указал, что структура камня была очень плотной, поры были заполнены гидратами этtringита, частицы цемента были связаны гелеобразным материалом, а гидратные силикаты были хорошо кристаллизованы в виде мелких частиц, свернутых в трубочки в виде пластинок. При этом все гидратированные фазы находятся в плотном соединении, что повышает прочность и плотность цементита [153].

Особо следует отметить отсутствие крупных скоплений портландита, типичных для портландцемента при гидратации, или образование изолированных участков тонкослойного портландита. Причина этого заключается в следующем то, что происходит ассимиляция гидроксида кальция, образовавшегося при гидратации алита, так как сульфоалюмоферриты кальция интенсивно связывают ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в гидросульфоалюмоферритные фазы.

Исследования продуктов гидратации сульфатно-алюминатных цементов с помощью рентгенографии также подтверждают, что количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в этом цементе уменьшается со временем затвердевания. Его количество увеличивается на 14-й день твердения цемента, затем остается постоянным и уменьшается в случае содержания 5 масс.% САФК.

В присутствии 5% раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  структурная плотность высокопрочного серно-алюминиевого цементита с высоким уровнем коррозионной стойкости составляет 1,15-1,30 г/см<sup>3</sup> и может быть названа сульфатостойким цементом.

Цементы, приготовленные с использованием сульфоалюмоферритовых клинкеров, широко используются в монолитном и сборно-монолитном строительстве. Бетоны на основе этого связующего обладают плотной структурой, высокой влаго- и морозостойкостью, являются особенно эффективными при термовлажностной обработке.

Используя сульфоалюмоферритовый клинкер, можно получать на его основе широкий спектр цементов со специальными свойствами, например, расширяющие и напрягающие цементы (НЦ-10,НЦ-20), цементы с высокими прочностными и антикоррозионными характеристиками [154].

### **1.5 Портландцемент и его разновидности**

Портландцементный бетон получают путем совместного измельчения клинкера, смеси извести и шлама в соотношении по массе 3:1 или спеченного продукта из Марли при температуре 1400-1500 °С и гипса (3-5%). Это мелко измельченный материал. ) [148–150]. Используются методы мокрой или сухой сборки, в зависимости от содержания влаги в нерафинированном веществе. В момент, когда натуральное вещество замачивается, измельчается и смешивается до получения однородной пластиковой массы с содержанием влаги до 45% непосредственно на заводе, шлам поступает в резервуар для навоза, знакомит добавленные вещества со сменой продукта и отправляется с конвейера будет плоская печь для запекания. Действие высоких температур вызывает рассеивание воды, разрушение неочищенных компонентов и образование новых синтетически динамичных веществ, связанных с водой и минералами.

После завершения процесса клинкер помещается в специальный холодильник для быстрого охлаждения продукта, чтобы не отставать от стадии получения стекла[155]. Последний цикл заключается в измельчении клинкера на заводе вместе с гипсом или отходами и минеральными добавками, содержащими гипс, после чего изделие доставляется на склад, упаковывается и транспортируется

покупателю. После сушки тонкоизмельченное натуральное вещество нагревается отходящими парами и подается в восходящую шахтную печь для обжига. Отказавшись от процесса отвода воды, вы можете снизить энергопотребление этого нововведения. Преимущество мокрой технологии заключается в том, что нетрудно изменить состав и можно получить бетон с различными свойствами.

### 1.5.1 Минералогический состав цемента

Минеральный состав бетона содержит четыре важных минерала.  $3\text{CaO} \times \text{SiO}_2$  - трехкальциевый силикат ( $\text{C}_3\text{S}$ ) - алит (45-60%),  $2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$  - дикальциевый силикат ( $\text{C}_2\text{S}$ ) - белит (10-30%),  $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$  - трехкальциевый алюминат ( $\text{C}_3\text{A}$ )-целит (5-12%),  $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$  - 4 Феррит глинозема кальция- $\text{C}_4\text{AF}$  (10-20%). Свойства все еще находятся в воздухе в зависимости от степени приближения к минералам и организованы по запросу скольжения в соответствии с их синтетическим действием, подачей тепла и скоростью фиксации[132–136].

В момент смешивания портландцемента с водой входящие в его состав минералы гидратируются, образуя новые стеклообразные добавки, которые определяют затвердевание бетонного клея и прочность поддельного камня. Расположение новообразования зависит от минералогического состава, влажности и температуры бетона[153]. Гидроксид кальция, который распадается в воде, образует пропитанную растворимую структуру, гарантирующую не только прочность каркасного полупрозрачного гидратного соединения, но и дополнительное укрепление поддерживаемой прочной конструкции во время работы.

Из-за фракционной смены воды во время гидратации он получается синтетически обогащенным (до 20%), бетонный камень разрушается и на его поверхности образуются микротрещины. Исчезновение воды, которая не взаимодействует с системой отверждения, приводит к образованию открытых узких пор, что снижает прочность, но, кроме того, препятствует образованию льда и сопротивлению воды поддельного материала. Чтобы улучшить рабочие качества, создайте условия для уменьшения влажности (липкость 95-98% или выше) и в то

же время вводите пластифицирующие добавки, гарантирующие ожидаемую пластичность смеси, в то же время снижая потребность в использовании воды [156].

### **1.5.2 Применение портландцемента**

Портландцемент - это покрытие, для изготовления которого используются измельченный клинкер, строительный гипс и специальные добавки. Клинкер для изготовления портландцемента - это природное вещество, получаемое путем измельчения земли, известняка, мергеля, шлака ударного нагревателя, нефериновой навозной жижи и так далее.

Клинкер является основной частью портландцемента. Прочность и устойчивость бетона к различным воздействиям зависят от относительного количества вышеуказанных компонентов, содержащихся в бетоне. Портландцемент может быть изготовлен как в чистом виде без добавления добавок, так и в чистом виде, содержащем различные виды минералов. Это влияет на их выставку здесь и там.

#### *Свойства портландцемента*

Портландцементный бетон подразделяется на четыре марки: 400, 500, 550 и 600, в зависимости от уровня механической прочности. Марка портландцемента определяет окончательную прочность материала при изгибе и давлении и выражается в кгс/см<sup>2</sup>. Время затвердевания портландцемента определяет способность материала затвердевать в течение определенного времени [157].

Типичное время затвердевания портландцемента составляет 10 часов и 45 минут смешивания с водой. В течение этого времени эксперту необходимо время, чтобы разобраться со смесью в структуре. Скорость затвердевания портландцемента полностью зависит от его минералогической организации и характера используемого клинкера.

Сегодня масштабное строительство вряд ли возможно без использования портландцемента. Портландцемент широко используется в качестве основного крепежа для создания широкого ассортимента строительных комбинаций. Будь то обычный бетонный раствор или цемент, при их создании обязательно используется портландцемент [158].

Солидный дизайн заслуживает исключительного внимания. Без этого материала строительство прочного и добротного капитального здания было бы немислимо. Ссылка на напольную тираду с существенным асфальтом вокруг дома также имеет важное значение. Для этой ситуации также используется решение с использованием портландцемента.

Благодаря своим феноменальным физическим и механическим свойствам этот материал прочно вошел в нашу жизнь. Без бетона, возможно, невозможно представить себе решение значительного числа самых простых задач, а также строительство огромных современных офисов [147, 160].

### **1.6 Выводы по аналитическому обзору**

1. В процессе эксплуатации изделия на основе портландцемента подвергаются воздействию различных физических и химических факторов, приводящих к коррозии цементного камня и сопровождающихся полной потерей или значительным снижением его прочностных свойств.

2. Скорость процесса коррозии цемента зависит как от вида коррозионного воздействия, так и от химико-минералогического состава и микроструктуры цемента. Скорость процесса коррозии замедляется, если цементный камень обладает плотной, малопористой структурой, замедляющей транспортные процессы, а также не содержащей в своем составе гидроалюминатов кальция и портландита, обладающих невысокой коррозионной стойкостью.

3. Введение в состав рядового портландцемента добавок позволяет не только повысить его прочность и скорость твердения, но и получить цементный камень с плотной, малопористой структурой за счет снижения содержания портландита  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в затвердевшем цементе.

4. В ряде исследований предлагается повышение сульфатостойкости портландцемента осуществлять путем ввода в его состав добавок сульфатированных клинкеров. При гидратации этих клинкеров происходит образование этtringита и связывание портландита. Такие изменения позволяют повысить коррозионную стойкость цементного камня и получить

коррозионностойкие цементы на основе цементов с добавками сульфоалюмоферритного цемента или клинкера.

Целью работы является разработка композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью в условиях сульфатной и хлоридной агрессии (морская вода) на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- изучить влияние дисперсности сульфатированных клинкеров (сульфоалюминатного и сульфоалюмоферритного) на формирование структуры цементного камня при твердении в нормальных условиях и в коррозионных средах;

- обосновать выбор сульфатированных клинкеров, обеспечивающих максимальные показатели эксплуатационных свойств вяжущего и разработать составы композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров;

- установить сравнительное влияние сульфатированных клинкеров различного состава на технические свойства цементного камня;

- разработать рекомендации по оптимальному вещественному составу и дисперсности композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью, провести промышленное апробирование полученных результатов и выпустить опытно-промышленные партии цементов.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Характеристика использованных в работе материалов

В качестве исходных материалов в работе использовались - портландцементный клинкер Подольского завода, содержащий (%):  $\text{SiO}_2$  – 22,03;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5,25;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 4,64;  $\text{CaO}$  – 65,41;  $\text{MgO}$  – 1,20;  $\text{SO}_3$  – 0,34.

Природный гипс Новомосковского гипсового рудника, содержащий более 85%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Сульфоалюминатный (САК), сульфоферритный (СФК) и сульфоалюмоферритный (САФК) клинкеры, выпущенные на Подольском заводе.

По данным рентгенофазового анализа сульфоалюминатный клинкер имеет следующий минералогический состав:  $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}$  ~ 50-55%;  $\text{C}_2\text{S}$  ~ 30-35%;  $\text{C}_4\text{AF}$  ~ 5%. Сульфоалюмоферритный клинкер содержит сульфоалюмоферриты кальция ~ 50%;  $\text{C}_2\text{S}$  ~ 30%;  $\text{C}_4\text{AF}$  ~ 5%. Сульфоферритный клинкер: сульфоферриты кальция ~ 55%;  $\text{C}_2\text{S}$  ~ 35%;  $\text{C}_4\text{AF}$  ~ 5%;  $\text{CaSO}_4$  ~ 5%.

Помол цемента осуществлялся в лабораторной мельнице МБЛ. Исследования проводились с использованием современных методов физико-химического анализа. Физико-механические испытания проводили по методикам применяемыми в исследовательской практике.

### 2.2 Методы исследования

#### 2.2.1 Получение цемента

Цементы получали путем совместного помола сульфоалюмоферритного клинкера и природного гипса в шаровой лабораторной мельнице МБЛ-1. Перед помолом компоненты цемента измельчались в лабораторной щековой дробилке до размера куска материала менее 5 мм.

Цементы измельчались до удельной поверхности 300, 400 и 500  $\text{m}^2/\text{kg}$ . Время помола подбирались экспериментально.

Измерение удельной поверхности осуществлялось на приборе ПСХ-2 по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 310.



### 2.2.2 Определение нормальной густоты и сроков схватывания цементов

Для определения нормальной густоты и сроков схватывания цементов использовали малый прибор Вика:

- масса подвижной части – 80 г;
- диаметр пестика – 4,5 мм;
- диаметр иглы – 0,5 мм;
- диаметр формы: верхний – 25 мм, нижний – 30 мм, высоты – 15 мм.

Время перемешивания раствора в фарфоровой чашке составляло 1 мин. Определение нормальной густоты и сроков схватывания цементов осуществлялось по истечении 2 мин после затворения цемента водой.

За нормальную густоту принимали количество воды затворения (в %), при котором пестик погружался в раствор, не доходя 4-5 мм до дна формы..

За начало схватывания принимали промежуток времени от момента затворения цемента водой до момента, когда игла прибора Вика при погружении в раствор не доходила до дна формы на 1-2 мм.

За конец схватывания принимали промежуток времени от момента затворения цемента водой до момента, когда игла прибора Вика при погружении в раствор погружалась на глубину не более 1 мм от поверхности раствора.

### 2.2.3 Формование образцов цементов и условия их твердения

Образцы-балочки размером 1×1×3 см и по стандарту 4×4×16 см формовали из пластичных растворов при отношении В/Т, равном нормальной густоте цемента. Время перемешивания раствора перед укладкой в формы составило 2 мин. Уплотнение образцов осуществлялось 30-кратным ударом формы с раствором о поверхность стола.

Формы с образцами хранились 1 сутки в воздушно-влажных условиях при температуре  $22 \pm 2$  °С, после чего образцы извлекались из форм и продолжали твердеть в тех же условиях.

По истечении 2 (14) суток часть образцов помещали для дальнейшего твердения в воду, а часть – в 5 % раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  до момента испытания.

### 2.2.4 Определение прочностных характеристик образцов

Прочность образцов при изгибе определялась на испытательной машине Р-0,5.

Расчет прочности при изгибе проводили по формуле:

$$R_{\text{изг}} = \frac{3 \cdot P \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \text{ МПа}$$

где  $P$  – нагрузка, МПа;  $l$  – расстояние между роликами нижней изгибающей пластины;  $b$  – ширина образца, см;  $h$  – толщина образца, см<sup>2</sup>.

Определение прочности при сжатии осуществляли на ручном гидравлическом прессе ПРГ-5. Прочность рассчитывали по формуле:

$$R_{\text{сж}} = \frac{P}{F}, \text{ МПа}$$

где  $P$  – нагрузка, МПа;  $F$  – площадь поперечного сечения образца, к которой приложена нагрузка.

### 2.2.5 Определение пористости образцов

Расчет общей пористости осуществляли по формуле:

$$\Pi_{\text{общ}} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \cdot 100,$$

где  $\rho_0$  – объемная масса цементного камня, г/см<sup>3</sup>;  $\rho$  – истинная плотность цементного камня, г/см<sup>3</sup>.

Определение истинной плотности осуществляли пикнометрическим методом в двух параллельных опытах. Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \rho_k}{(m_2 - m_1) + (m_4 - m_3)},$$

где  $m_1$  – масса пустого пикнометра, г;  $m_2$  – масса пикнометра с навеской, г;  $m_3$  – масса пикнометра с навеской и жидкостью, г;  $m_4$  – масса пикнометра с жидкостью, г;  $\rho_k$  – плотность керосина, г/см<sup>3</sup>.

Объемную массу рассчитывали по формуле:

$$\rho_0 = \frac{m}{l \cdot b \cdot h},$$

где  $m$  – масса высушенного цементного камня, г;  $l$ ,  $b$ ,  $h$  – геометрические размеры цементной балочки, см.

Определение открытой пористости материала проводили методом насыщения образца керосином. Образец предварительно сушили в сушильном шкафу при температуре 110 – 115 °С до постоянной массы, после чего взвешивали ( $m_0$ ).

Сухой образец помещали малым основанием в емкость с жидкостью не взаимодействующий с образцом (керосином) таким образом, чтобы образец был покрыт слоем жидкости наполовину и подсоединяли емкость к струйному вакуум-наосу на 30 мин. Через 30 мин добавляли керосин таким образом, чтобы его слой покрывал образец на 1-2 см. Насыщенный керосином образец взвешивали ( $m_1$ ). Открытую пористость образца рассчитывали по формуле:

$$P_o = \frac{m_1 - m_0}{l \cdot b \cdot h \cdot \rho_k} \cdot 100, \%,$$

где  $m_1$  и  $m_0$  – соответственно масса насыщенной керосином и высушенной балочки, г;  $l$ ,  $b$ ,  $h$  – геометрические размеры цементной балочки, см;  $\rho_k$  – плотность керосина, г/см<sup>3</sup>.

### **2.2.6 Определение фазового состава образцов методом РФА**

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском диффрактометре ДРОН 3М, излучение  $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр.

Интервал съемки  $2\Theta = 10 - 66$  град.

### **2.2.7 Исследование микроструктуры образцов**

Микроскопический анализ образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM 6510 LV + SSD X-MAX в комплекте с приставкой зондового микроанализа и напылительной установкой JEOL в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

### **2.2.8 Определение водонепроницаемости образцов бетона**

Водонепроницаемость бетона – это его способность удерживать воду под давлением, что важно для морских гидротехнических сооружений. Водостойкость образцов бетона определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 12730.5-2018 [93] путем одновременного испытания шести цилиндрических образцов диаметром

и высотой 150 мм, боковые поверхности которых были покрыты водостойкой краской.

### 2.2.9 Определение коррозионной стойкости цементного камня

Для определения устойчивости к химической коррозии используют метод изменения прочности при погружении образцов в агрессивную среду.

Формуют образцы определенных составов в количестве 16 шт. После расформовки образцы выдерживают в воде в течении 28 сут и в дальнейшем разделяют на две серии.

Образцы 1 серии оставляют на хранение в воде.

Образцы 2 серии помещают в раствор соли - 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 3 % MgSO<sub>4</sub>: образцы помещают в эксикаторы и заливают раствором из расчета 200 мл на 1 образец. В течение всего времени хранения образцов в агрессивном растворе жидкость ежедневно перемешивают с воздухом с помощью резиновой груши. Образцы выдерживают в растворе 6 мес. Характер разрушений фиксируют записями и фотографированием.

В итоге проводят испытание образцов на прочность при изгибе. Рассчитывают коэффициент стойкости образцов:

$$K_{\text{кор}} = \frac{R_{\text{изг агр ср}}}{R_{\text{изг вода}}} \cdot 100\%$$

где:  $K_{\text{кор}}$  – коэффициент коррозионной стойкости;

$R_{\text{изг агр ср}}$  – прочность на изгиб образцов-балочек, после выдержки в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 5% или MgSO<sub>4</sub> - 3 %;

$R_{\text{изг вода}}$  – прочность на изгиб образцов-балочек, после выдержки в водной среде.

По результатам испытаний образцов проводят статистическую обработку данных (работа 19).

При определении прочности на изгиб следует обратить внимание в каких единицах отображаются показания прибора:

– если показания приведены в «кг·с», пересчет прочности в МПа проводится следующим образом:  $[\text{МПа}] = [\text{кг}\cdot\text{с}] : 10$ ;

– если показания приведены в «кН», пересчет прочности в МПа проводится следующим образом:  $[\text{МПа}] = [\text{кН}] \cdot 10$ .

### ГЛАВА 3. СТРОИТЕЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКАМИ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА И ГИПСА

#### 3.1 Влияние дисперсности цементов на водопотребность и прочностные характеристики

На первом этапе работы исследовались строительно-технические свойства цементов на основе рядового портландного клинкера: нормальная плотность, сроки схватывания и прочность при изгибе и сжатии образцов, твердевших в воде и в агрессивном растворе (5 % растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Результаты определения нормальной плотности цементов, при различной дисперсности и разных соотношениях рядового портландцемента, САК и двуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Нормальная плотность цементов

Составы	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	Содержание компонентов, масс. %			Нормальная плотность, %
		ПЦ(рядовой)	САК	Гипс	
1-0	300	100	–	–	23.1
1-1		95	5	–	24.4
1-2		90	5	5	24.8
1-3		93	7	–	25.6
1-4		86	7	7	24.9
1-5		90	10	–	25.2
1-6		80	10	10	25.8
2-0	400	100	–	–	24.2
2-1		95	5	–	26.6
2-2		90	5	5	27.2
2-3		93	7	–	27.0

Продолжение таблицы 3.1

2-4	400	86	7	7	28.1
2-5		90	10	–	27.2
2-6		80	10	10	29.4
3-0	500	100	–	–	26.8
3-1		95	5	–	29.4
3-2		90	5	5	30.2
3-3		93	7	–	31.8
3-4		86	7	7	32.8
3-5		90	10	–	31.9
3-6		80	10	10	33.4

Как видно из полученных результатов, введение САК и гипса в цемент, измельченный до  $S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ , приводит к увеличению нормальной плотности с 23,1 до 24,4-25,8 %. Введение САК и гипса в цемент, измельченный до  $S_{уд.} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$ , также приводит к незначительному увеличению нормальной плотности цемента с 24,2 до 26,6-29,4 %. Введение САК и гипса в цемент, измельченный до  $S_{уд.} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$ , увеличивает его нормальную плотность на 2,6-6,6 %.

Вероятно, с ростом тонкости помола более мягкий камень увеличивает содержание в цементе более мелких частиц, что и является причиной повышения его нормальной плотности.

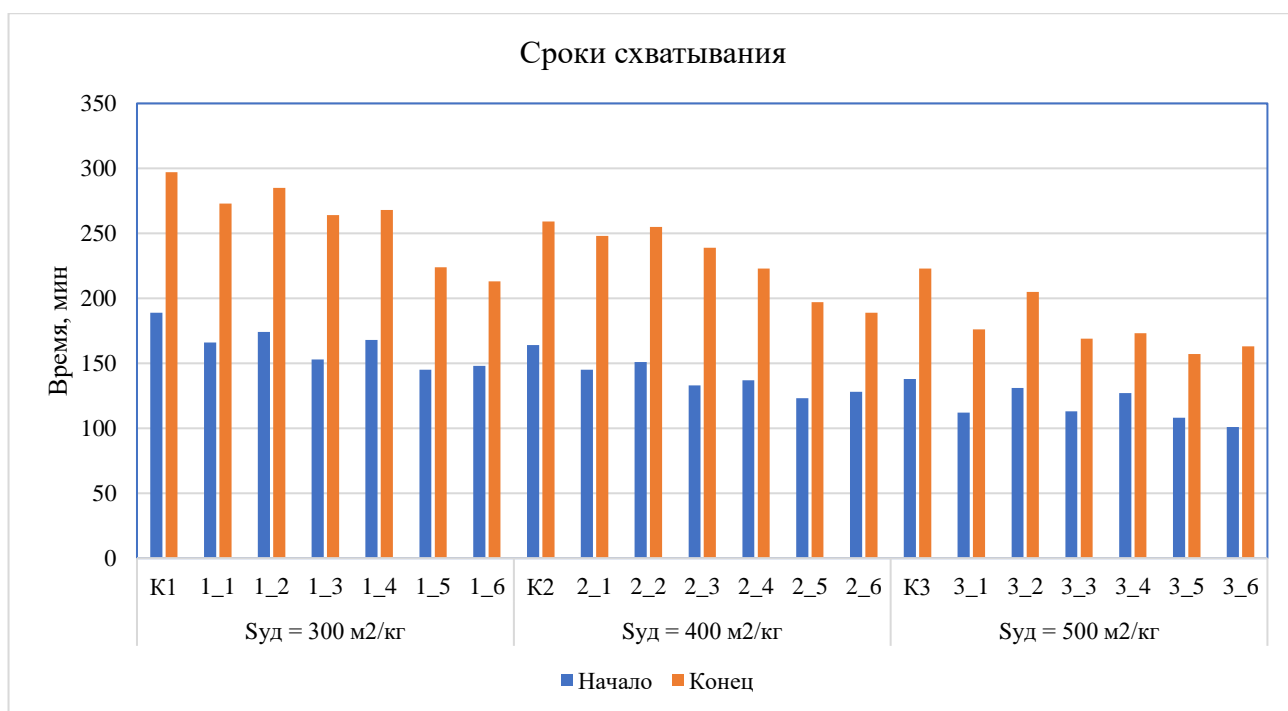
Сроки схватывания цементов определяли на малом приборе Вика в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.

Результаты определения сроков схватывания цементов представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.1.

Таблица 3.2 - Сроки схватывания цементов

Составы	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Содержание компонентов, масс. %			Сроки схватывания, мин	
		ПЦ (рядовой)	САК	Гипс	Начало	Конец
1-0	300	100	–	–	189	297
1-1		95	5	–	166	273
1-2		90	5	5	174	285
1-3		93	7	–	153	264
1-4		86	7	7	168	268
1-5		90	10	–	145	224
1-6		80	10	10	148	213
2-0	400	100	–	–	164	259
2-1		95	5	–	145	248
2-2		90	5	5	151	255
2-3		93	7	–	133	239
2-4		86	7	7	137	223
2-5		90	10	–	123	197
2-6		80	10	10	128	189
3-0	500	100	–	–	138	223
3-1		95	5	–	112	176
3-2		90	5	5	131	205
3-3		93	7	–	113	169
3-4		86	7	7	127	173
3-5		90	10	–	108	157
3-6		80	10	10	101	163





**Рисунок 3.1 – Сроки схватывания цементов**

Установлено, что сроки начала и конца схватывания цемента на основе чистого рядового портландцемента, не содержащего гипса и САК, сокращаются с ростом его удельной поверхности с 189 до 164-138 мин.

Введение в состав цементов гипса и САК при удельной поверхности 300, 400 и 500 м<sup>2</sup>/кг приводит, как правило, к сокращению сроков начала схватывания.

Сроки конца схватывания цементов с добавками гипса незначительно увеличиваются по сравнению у цементов без гипса.

Исследовались прочность при изгибе и сжатии цементов, хранившихся в воде и в агрессивном растворе – 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Образцы на основе цемента с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг в течение 1 суток с момента затворения твердели в формах в воздушно-влажных условиях, затем в воде. По истечении 7 суток с момента затворения часть образцов продолжала твердеть в воде, а часть – помещалась в 5 % раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Результаты определения прочности цементов с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг при изгибе и сжатии представлены в таблице 3.3 – 3.4 и на рисунке 3.2, 3.3.

Таблица 3.3 - Прочность цемента с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг при изгибе

Составы	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Прочность при изгибе, МПа, при твердении:											
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут				
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360	
1-0	300	6,6	10,5	16,8	24,7	27,4	24,1	25,4	19,1	18,7	17,6	14,6	
1-1		8,5	13,3	20,2	26,5	28,9	29,9	30,3	28,8	29,8	30,6	32,6	
1-2		9,8	14,7	21,1	28,2	33,5	33,9	34,4	30,2	34,2	34,5	36,7	
1-3		8,4	13,9	22,7	27,5	31,7	32,9	33,1	28,8	32,4	35,3	35,5	
1-4		9,9	15,2	23,8	30,3	33,6	34,1	35,6	32,1	35,3	38,8	39,4	
1-5		8,7	14,2	23,1	18,1	32,3	30,8	26,2	29,6	30,9	27,8	25,2	
1-6		10,4	16,2	25,4	32,4	31,8	27,5	24,4	35,3	28,2	24,2	27,9	

Таблица 3.4 - Прочность цемента с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг при сжатии

Составы	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Прочность при сжатии, МПа, при твердении:											
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут				
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360	
1-0	300	15,8	22,7	43,9	53,8	65,8	67,9	68,2	47,5	33,2	28,5	24,6	
1-1		17,7	25,7	56,4	61,9	71,9	71,2	70,3	59,6	74,9	75,1	76,6	
1-2		18,4	26,6	58,8	71,0	73,0	73,9	74,4	77,6	75,7	77,7	78,7	
1-3		17,9	29,6	59,5	67,3	77,3	82,6	83,1	76,8	77,8	83,6	85,5	
1-4		18,6	27,4	57,0	71,9	71,9	83,9	85,6	75,9	74,0	84,4	84,8	
1-5		19,9	30,8	61,8	66,3	66,3	63,7	56,2	69,2	67,3	64,6	55,2	
1-6		20,1	32,2	66,2	69,7	63,7	59,5	54,4	67,4	66,2	59,9	57,9	

Как видно из полученных результатов, цемент на основе чистого рядового портландцемента твердеет в воде довольно медленно, постепенно увеличивая свою

прочность при изгибе и сжатии до 90 суток, после чего наблюдается небольшой сброс прочности.

При твердении в агрессивной среде скорость твердения цемента значительно возрастает, особенно при сжатии (с 11,5-21,9 до 49,9-93,7 МПа). Максимальные прочностные характеристики наблюдаются при твердении до 90-180 суток, после чего прочность начинает снижаться.

Данное явление можно объяснить тем, что при хранении в агрессивном растворе в затвердевшем цементе быстро увеличивается содержание тригидросульфата алюмината кальция – этtringита  $C_3A\hat{S}_3H_{32}$ . Пока этtringит заполняет поры затвердевшего цементного камня, общая пористость затвердевшего цемента уменьшается, а его прочность растет. Однако после заполнения всех пор образующийся этtringит начинает создавать внутренние напряжения расширения в структуре цементного камня, что приводит к снижению его прочности.

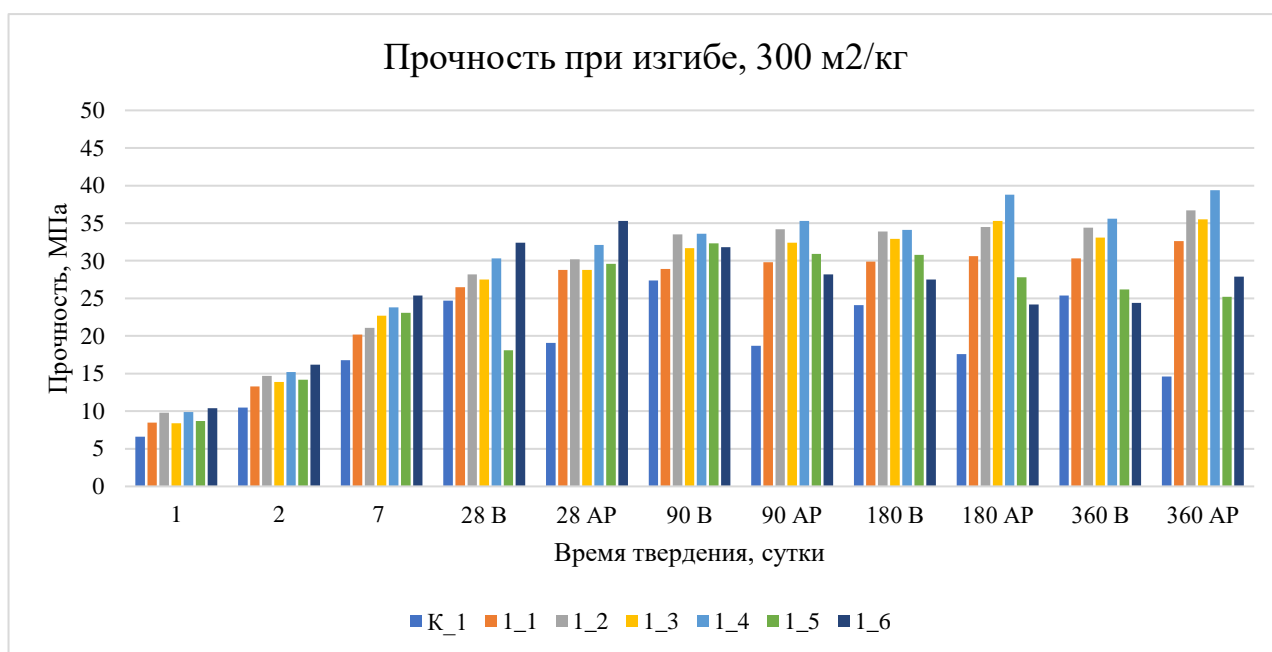


Рисунок 3.2 – Прочность при изгибе цементов на основе портландцемента с  $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$

\*В – В воде

\*AP – В агрессивном растворе

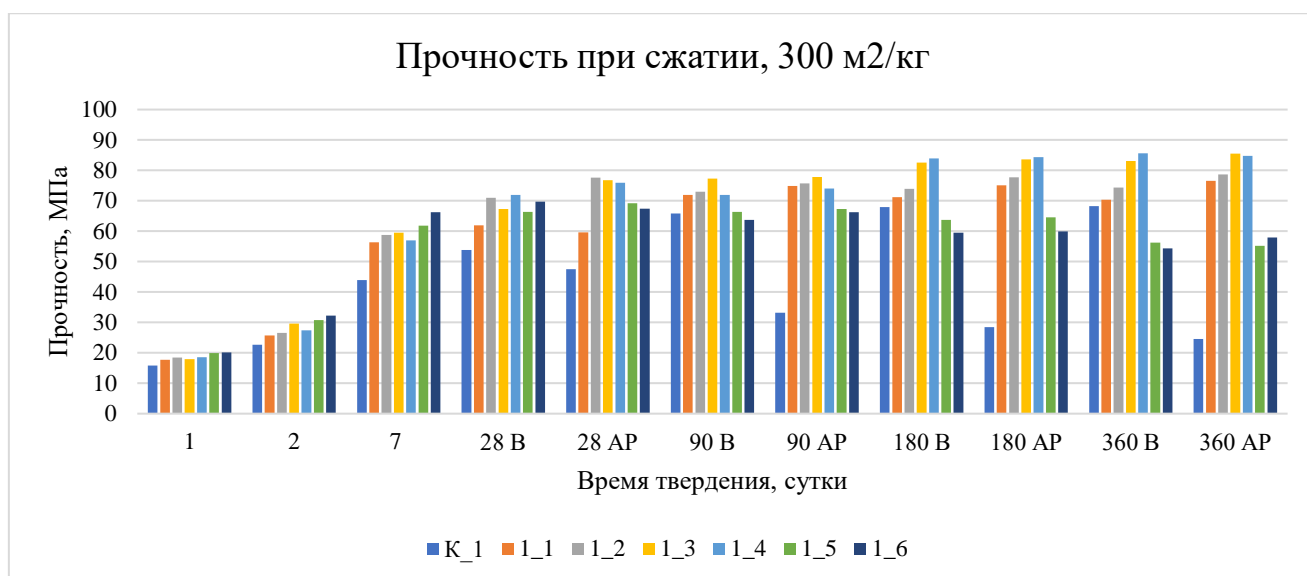


Рисунок 3.3 – Прочность при сжатии цементов на основе портландцемента с  $S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$

Введение в состав рядового портландцемента САК и гипса приводит к заметному увеличению скорости его твердения в чистой воде, что связано, вероятно, с образованием дополнительного количества этtringита уже на ранних этапах процесса гидратации за счет реакций между компонентами портландцемента, сульфоалюминатного клинкера и гипса. Это явление характерно скорее для цементов с увеличением удельной поверхности; для цементов с удельной поверхностью 400 и 500 м<sup>2</sup>/кг при введении в состав цемента САК и гипса заметного роста прочности особенно наблюдается, по крайней мере, в ранние (до 90-180 сут) сроки твердения.

При хранении цементов на основе рядового портландцемента, САК и гипса в агрессивном растворе также наблюдается тенденция к снижению прочности цементного камня при длительных сроках твердения, однако эта тенденция выражена не столь ярко, как для цемента на основе чистого портландцемента. В целом прочность цементов на основе портландцемента сульфоалюминатного клинкера и гипса при твердении в агрессивном растворе выше, чем у цемента на основе чистого портландцемента, что связано, вероятно, с уплотнением структуры твердеющего цемента и снижением скорости проникновения агрессивных ионов из агрессивного раствора вглубь цементного камня.

Образцы на основе цемента с удельной поверхностью 400 и 500 м<sup>2</sup>/кг в течение 1 суток с момента затворения твердели, также как с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг, в формах в воздушно-влажных условиях, затем в воде. По истечении 7 суток с момента затворения часть образцов продолжала твердеть в воде, а часть – помещалась в 5 % раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Результаты определения прочности цементов с удельной поверхностью 400 и 500 м<sup>2</sup>/кг при изгибе и сжатии представлены в таблице 3.5, 3.6 и на рисунке 3.4 – 3.7.

Таблица 3.5 - Прочность цемента с удельной поверхностью 400 и 500 м<sup>2</sup>/кг при изгибе

Составы	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Прочность при изгибе, МПа, при твердении:											
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут				
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360	
2-0	400	8,3	15,8	19,8	26,7	29,4	30,1	31,4	20,1	26,5	20,8	18,9	
2-1		12,5	17,3	24,2	31,4	30,6	31,9	32,3	33,9	31,6	33,6	32,6	
2-2		13,2	18,1	25,1	33,2	35,1	36,9	37,4	34,1	36,7	37,5	38,7	
2-3		13,4	17,9	25,7	35,5	36,7	37,9	38,2	36,8	38,9	39,3	39,5	
2-4		14,9	18,2	26,8	34,3	37,2	38,3	39,6	35,1	38,3	41,8	40,4	
2-5		14,7	19,2	26,1	38,1	42,3	40,8	36,2	39,9	40,9	37,8	33,7	
2-6		15,4	20,2	26,4	41,4	42,8	39,5	34,4	40,3	38,2	24,2	29,4	
3-0	500	9,4	17,2	21,5	31,7	33,4	35,1	35,4	29,2	28,7	22,6	19,6	
3-1		15,5	18,6	27,4	36,2	38,9	39,8	40,3	28,8	39,7	40,6	41,8	
3-2		16,8	19,7	28,1	38,5	39,6	41,9	40,4	30,2	41,3	44,5	44,7	
3-3		16,4	19,9	29,7	37,2	41,7	44,6	45,1	28,8	43,6	46,3	48,5	
3-4		17,9	20,2	30,8	40,3	43,2	45,1	36,3	32,1	45,9	48,8	49,4	
3-5		18,6	24,3	33,4	45,1	44,3	39,3	32,8	29,6	46,9	40,5	35,2	
3-6		20,2	26,1	35,2	45,4	46,5	38,7	34,4	35,3	48,2	39,2	36,9	

Таблица 3.6 - Прочность цемента с удельной поверхностью 400 и 500 м<sup>2</sup>/кг при сжатии

Составы	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Прочность при сжатии, МПа, при твердении:										
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360
2-0	400	19,8	25,8	48,6	56,7	69,3	72,3	73,1	49,2	35,1	26,2	22,4
2-1		20,7	27,4	58,3	66,3	75,2	76,2	77,1	69,3	77,2	78,1	79,2
2-2		22,3	28,3	60,3	72,0	78,1	80,2	80,9	78,6	79,4	79,7	81,3
2-3		23,6	30,2	59,4	68,4	80,3	84,5	85,1	79,4	83,1	85,2	86,3
2-4		24,5	32,4	64,0	74,6	81,9	89,2	89,6	77,3	84,2	90,2	92,6
2-5		26,4	33,5	63,9	75,3	86,3	88,4	78,2	73,2	87,3	84,6	75,2
2-6		26,9	34,1	67,1	79,5	87,4	79,2	74,4	72,4	76,3	69,1	67,2
3-0	500	20,4	17,2	51,6	58,2	71,4	75,1	76,4	36,4	31,2	27,6	24,6
3-1		21,5	28,4	59,9	68,2	78,3	79,8	80,3	69,8	79,7	80,6	81,8
3-2		24,6	30,6	64,1	78,5	83,6	86,9	87,6	80,2	85,3	89,5	90,7
3-3		25,2	32,7	65,3	77,4	88,7	87,6	88,1	79,9	91,6	92,3	91,5
3-4		26,9	33,4	66,8	80,6	89,2	89,1	90,7	92,1	85,9	93,8	94,4
3-5		26,6	36,1	67,4	85,1	84,3	89,3	79,8	79,6	88,9	85,5	75,9
3-6		27,2	37,6	69,2	86,2	89,5	88,7	74,9	75,3	88,2	79,2	72,9

Для цементов с удельной поверхностью 400 и 500 м<sup>2</sup>/кг наблюдаются те же закономерности, что и для цементов с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг:

- введение в состав рядового портландцемента сульфоалюминатного клинкера и гипса приводит к заметному увеличению скорости его твердения в чистой воде; однако это явление наблюдается в более ранние (более 90 суток) сроки твердения;
- прочность цементов на основе рядового портландцемента сульфоалюминатного клинкера и гипса при твердении в агрессивном

растворе как правило выше, чем у цемента на основе чистого рядового портландцемента; однако эта тенденция более характерна для цементов с небольшим содержанием в их составе сульфоалюминатного клинкера и увеличивается по мере увеличения удельной поверхности цемента.

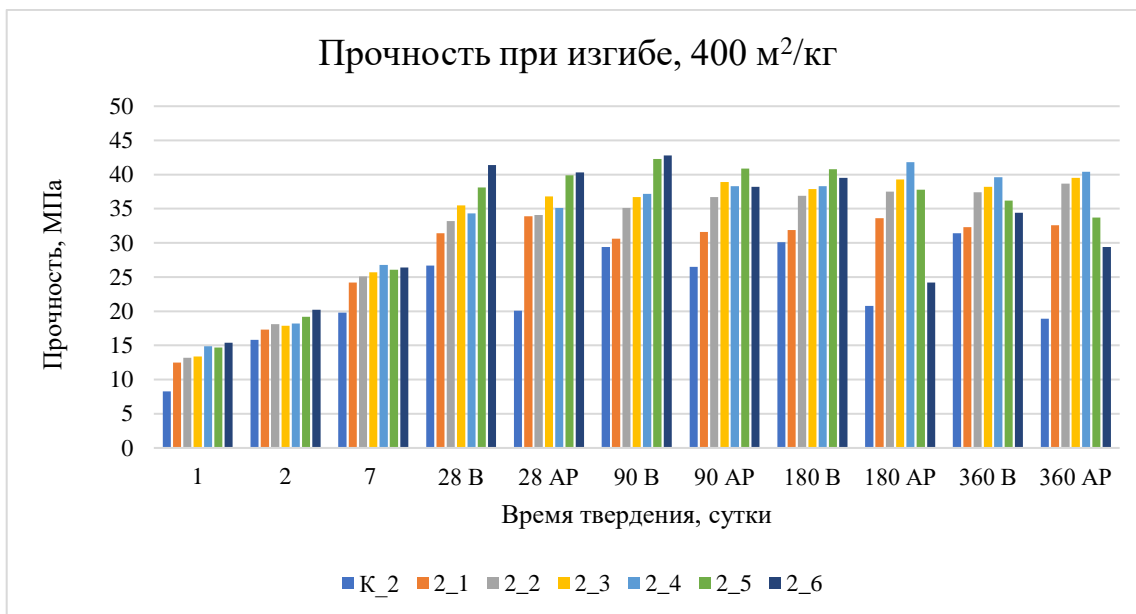


Рисунок 3.4 – Прочность при изгибе цементов на основе рядового портландцемента с  $S_{уд.} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$

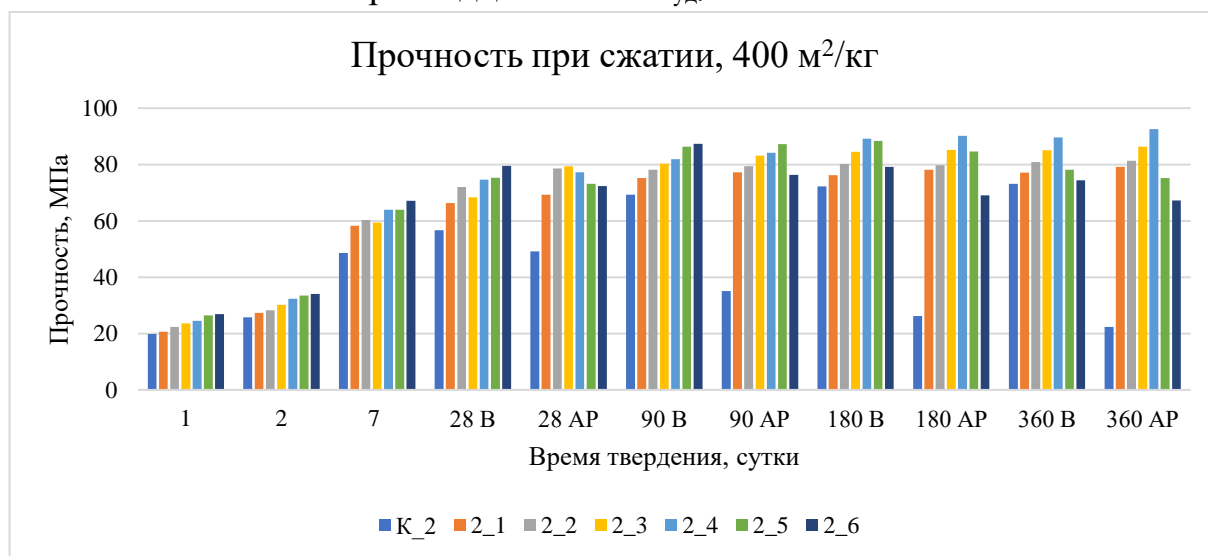


Рисунок 3.5 – Прочность при сжатии цементов на основе рядового портландцемента с  $S_{уд.} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$

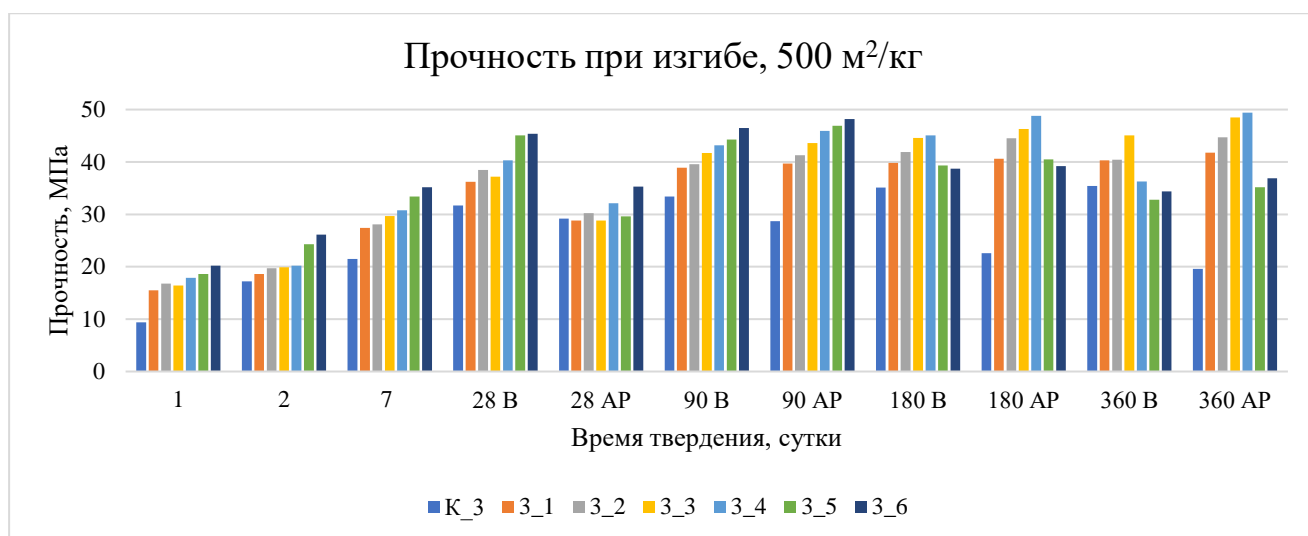


Рисунок 3.6 – Прочность при изгибе цементов на основе рядового портландцемента с  $S_{уд.} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$

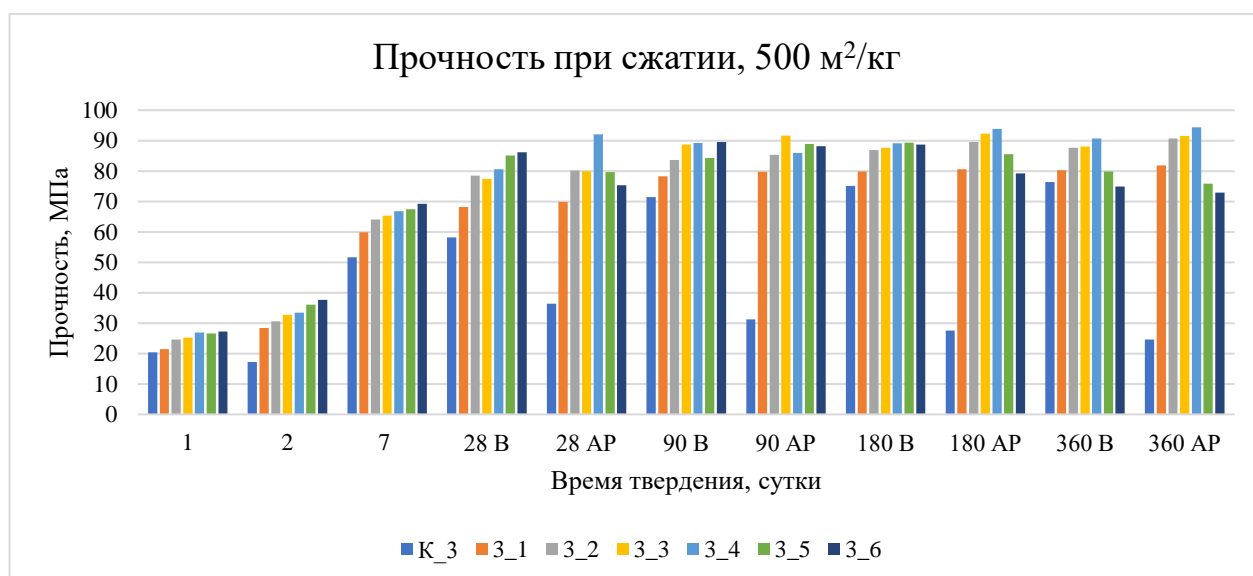


Рисунок 3.7 – Прочность при сжатии цементов на основе рядового портландцемента с  $S_{уд.} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$

Таким образом, на основании выполненных в данном разделе работы исследований, можно заключить, что введение в цемент на основе рядового портландцемента сульфоалюминатного клинкера и гипса приводит к образованию в процессе гидратации минерала этtringита  $C_3A\hat{S}_3H_{32}$  и, как следствие, к повышению прочности цемента.



Это же явление происходит и при твердении цемента в 5 % растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : образующийся этtringит заполняет поры цементного камня, повышая прочность и непроницаемость цементного камня.

Так происходит до тех пор, пока основной объем пор не будет заполнен кристаллами этtringита.

Дальнейшее образование этtringита приводит к возникновению внутренних напряжений и падению прочности цементов.

### 3.2 Исследование пористости цементов на основе рядового портландцемента при твердении в различных средах

Для объяснения изменений прочности цементов на основе рядового портландцемента, твердевших в воде и в агрессивном растворе, исследовали общую пористость образцов.

Исследования проводили в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2 настоящей работы.

Результаты исследований представлены в таблицах 3.7 – 3.9.

Таблица 3.7 - Пористость цементов с удельной поверхностью  $300 \text{ м}^2/\text{кг}$

Составы	$S_{\text{уд.}}$ , $\text{м}^2/\text{кг}$	Общая пористость, %, при твердении:										
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360
1-0	300	34,6	20,3	17,8	11,8	9,6	6,2	5,4	22,3	27,2	28,9	29,6
1-1		29,5	18,6	15,4	9,8	8,1	7,6	5,3	7,6	6,7	5,1	4,6
1-2		38,6	16,8	14,2	8,8	7,7	6,3	4,4	7,7	6,4	4,5	3,7
1-3		27,7	16,1	13,8	7,8	6,2	5,6	3,1	5,6	5,3	4,2	3,5
1-4		25,6	14,6	13,6	6,9	5,7	3,6	3,6	5,2	4,8	3,1	3,4
1-5		23,4	14,1	11,8	5,9	5,3	7,2	8,2	4,9	5,1	7,6	8,2
1-6		23,2	13,4	11,3	5,2	5,1	8,4	8,4	4,7	4,8	7,5	9,9

Таблица 3.8 - Пористость цементов с удельной поверхностью 400 м<sup>2</sup>/кг

Составы	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Общая пористость, %, при твердении:										
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360
2-0	400	30,2	19,2	16,8	10,2	6,2	4,8	3,4	19,6	23,8	26,5	27,6
2-1		23,5	16,4	13,2	7,6	4,2	3,1	2,7	5,7	3,3	2,8	2,4
2-2		21,6	13,9	10,7	6,9	3,7	3,3	2,9	5,1	2,4	1,9	1,7
2-3		20,7	12,4	9,8	5,7	3,2	2,6	1,8	4,5	2,1	1,2	1,1
2-4		19,6	10,9	8,3	4,9	2,7	2,5	1,6	3,8	2,1	1,8	1,3
2-5		17,4	10,4	7,7	4,1	2,3	4,1	3,2	4,9	4,6	6,3	7,7
2-6		17,2	10,4	7,3	3,6	2,1	4,4	3,3	4,7	4,9	6,9	7,9

Таблица 3.9 - Пористость цементов с удельной поверхностью 400 м<sup>2</sup>/кг

Составы	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Общая пористость, %, при твердении:										
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360
3-0	500	25,7	17,3	13,6	8,2	5,1	3,9	3,2	16,2	21,5	24,6	25,8
3-1		21,6	14,2	10,1	5,3	2,5	2,2	1,7	4,2	2,1	1,8	1,3
3-2		19,9	12,1	8,9	5,1	2,1	1,9	1,4	3,2	2,1	0,9	0,7
3-3		19,7	11,3	6,7	4,8	1,8	1,6	0,9	3,1	1,1	1,1	0,7
3-4		18,6	9,3	6,3	3,2	1,7	1,3	0,6	2,4	0,9	1,1	0,6
3-5		16,1	8,2	6,1	3,1	1,3	3,2	3,6	2,9	1,6	4,2	6,2
3-6		15,2	8,1	5,6	2,9	1,1	4,1	4,7	2,7	1,9	3,9	6,5

Установлено, что наличие большого количества результатов, точность определения которых позволяет выполнить их детальный анализ.

Однако, полученные экспериментальные данные позволяют выявить общие тенденции изменения пористости цементов в основе рядового портландцемента, твердевших в воде и в 5 % растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

1. Установлено такой закономерности между удельной поверхностью цемента и его пористостью: с увеличением удельной поверхности, как правильно, уменьшается общая пористость у цементов;
2. При введении в состав портландцемента сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  пористость образцов значительно уменьшается;
3. При твердении в воде и агрессивном растворе пористость цементов, как правило, снижается; с увеличением прочности образцов при изгибе и сжатии уменьшается общая пористость у композиционных цементов;
4. Для цементов с удельной поверхностью 300, 400 и 500  $\text{m}^2/\text{кг}$  пористость образцов, твердевших в агрессивном растворе, в одни и те же сроки твердения как правило ниже, чем пористость образцов, твердевших в воде;
5. Для ряда цементов, твердевших в воде или агрессивном растворе в течение 180 суток, наблюдаются минимальные значения пористости цементного камня; у композиционных цементов с содержанием более 7% масс. сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса при дальнейшем твердении пористость начинает вновь увеличиваться.

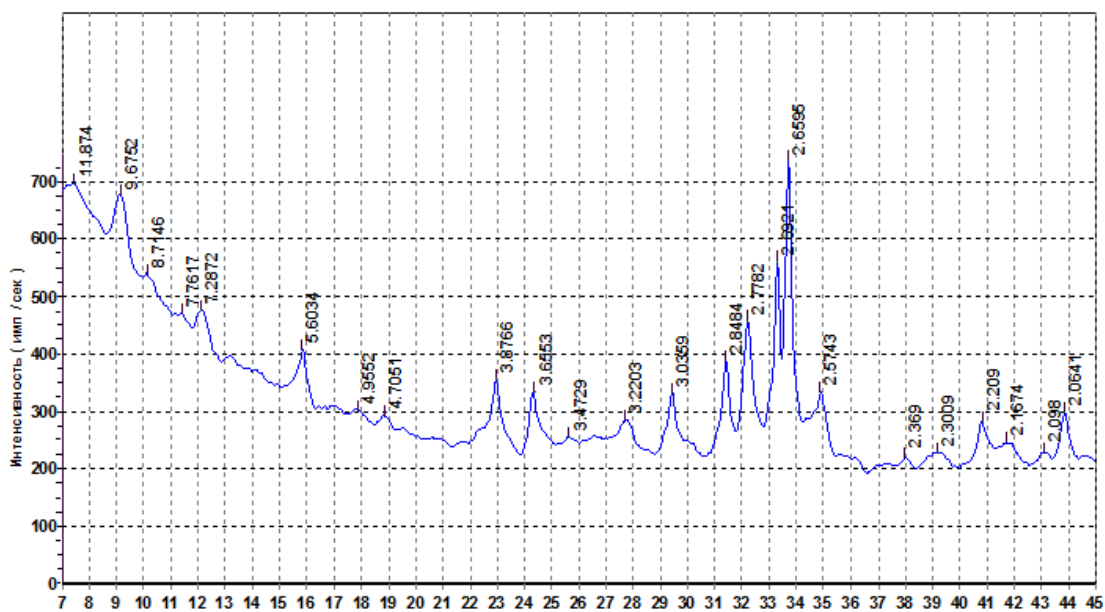
На основании изложенного в данном и в предыдущем разделах, можно предположить, что введение сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в состав цементов приводит к более быстрому образованию этtringита  $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  в цементном камне, вследствие чего пористость цементного камня уменьшается, а его прочность при изгибе и сжатии увеличивается. Хранение образцов в агрессивном растворе сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  также приводит к более быстрому образованию этtringита, заполнению пор растущими кристаллами и, как следствие, к снижению пористости цементного камня. Однако, после заполнения свободного объема пор, продолжающиеся образование и рост кристаллов этtringита вызывают внутренние напряжения в структуре материала, что приводит к некоторому увеличению его пористости и падению прочности.

### 3.3 Исследование фазового состава и микроструктуры цементов на основе рядового портландцемента при твердении в различных средах

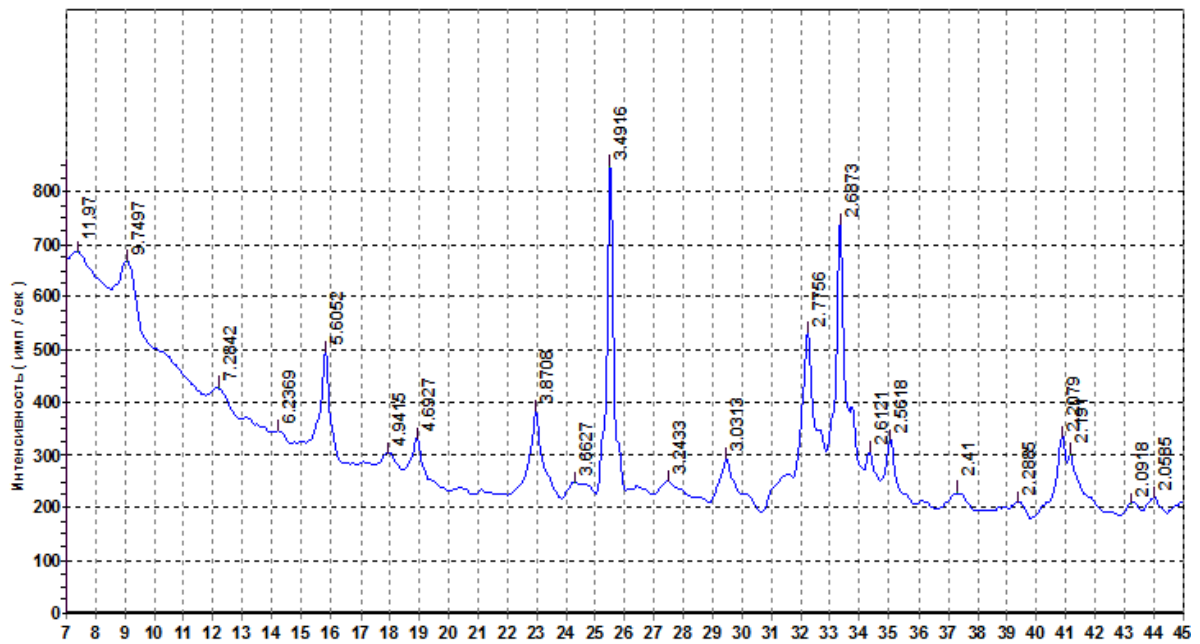
Исследовали фазовый состав и микроструктуру образцов цементного камня на основе рядового портландцемента без добавок и с добавками 7% масс. сульфоалюминатного клинкера и 7% масс. двуводного гипса, твердевших в воде и в агрессивном растворе.

Исследование фазового состава образцов осуществляли методом рентгеновского анализа.

На рисунке 3.8 представлены рентгенограммы цементного камня на основе рядового портландцемента без добавками сульфоалюминатного клинкера и гипса (а) и с добавками 7% сульфоалюминатного клинкера и 7% гипса (б), твердевшие 28 суток в воде.



а



б

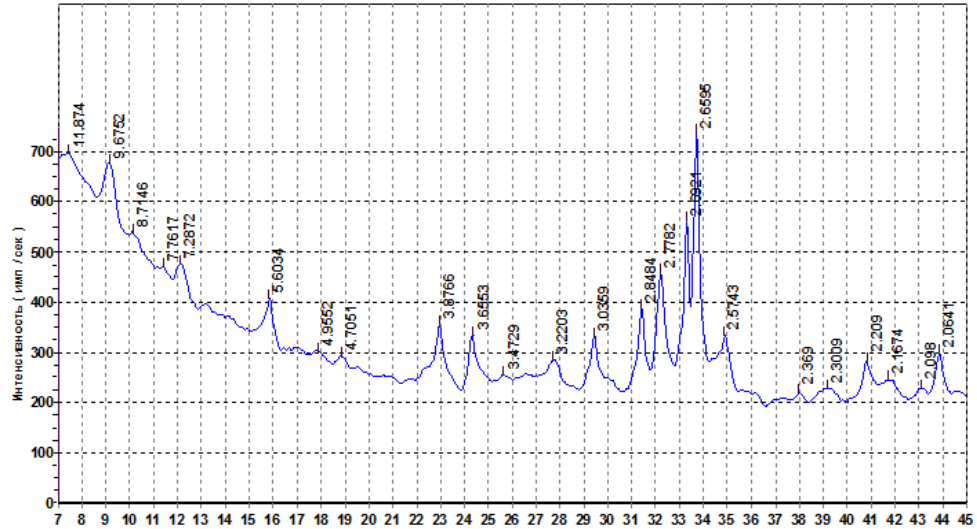
Рисунок 3.8 – Рентгенограммы образцов цемента на основе рядового портландцемента без добавками САК и гипса (а) и с добавками 7% САК и 7% гипса (б), твердевшие 28 суток в воде

Установлено, что цементный камень на основе рядового портландцемента без добавками САК и гипса, содержит в своем составе гидратные фазы, соответствующие гидроалюминатам и гидросиликатам кальция, портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и моногидросульфалюминат кальция  $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_{18}$ ; этtringит  $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  в образце отсутствует.

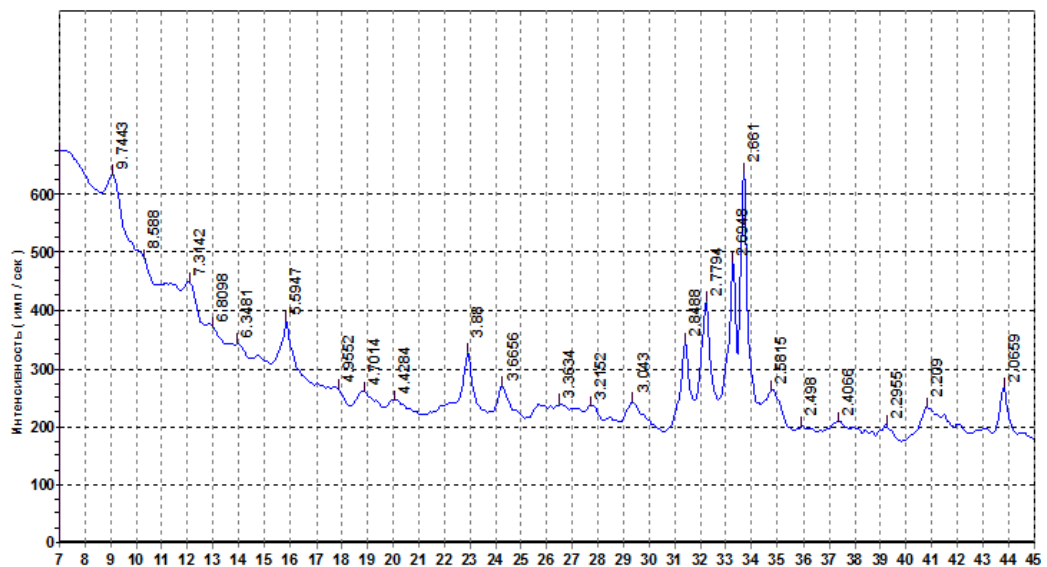
При введении в состав цемента на основе рядового портландцемента сульфалюминатного клинкера и гипса в составе кристаллогидратов цементного камня значительно обнаруживается этtringит  $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  ( $d = 9,75, 5,61, 4,69, 3,87, 2,56$  и  $2,21\text{Å}$ )

Быстрое образование и стабильное существование этtringита  $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  в образцах на основе рядового портландцемента с добавками сульфалюминатного клинкера и гипса подтверждает гипотезу о том, что повышенная прочность и низкая пористость таких цементов при твердении в воде связаны именно с образованием в твердеющем цементе этtringита.

Этtringит  $C_3A\hat{S}_3H_{32}$  ( $d=9,74, 5,59, 4,70, 3,88, 2,58$  и  $2,21$  Å) также образуется в цементах на основе рядового портландцемента без добавок сульфoалюминатного клинкера и гипса при хранении образцов в агрессивном растворе 5 %  $Na_2SO_4$  (рисунок 3.9 б).



(a)



(б)

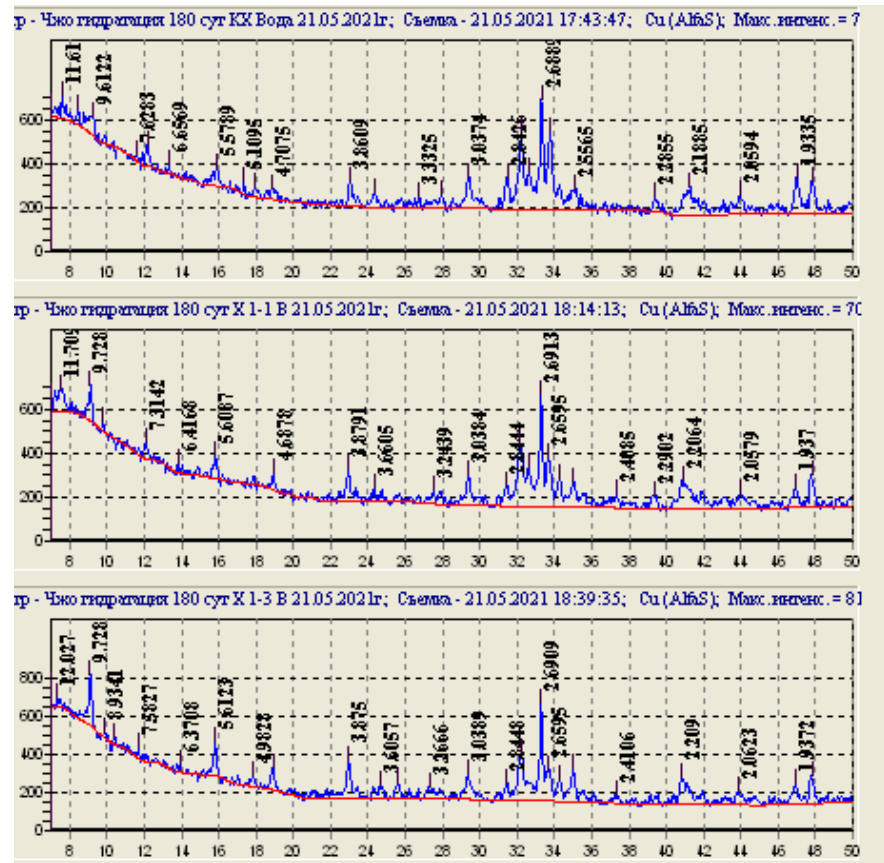
Рисунок 3.9 – Рентгенограммы образцов цемента на основе чистого рядового портландцемента, твердевшие в воде (а) и в растворе  $Na_2SO_4$  (б) в течение 28 суток

При хранении длительное время (180 сут) в воде в цементе на основе рядового портландцемента без добавок САК и гипса этtringит частично распадается, превращаясь моногидросульфoалюминат кальция  $C_3A\hat{S}H_{12}$  (рисунок 3.10 а). Однако в цементах на основе рядового портландцемента с добавками 10 масс.% САК и 10 масс.% гипса этtringит присутствует в заметных количествах и после 180 суток. Присутствует также неидентифицируемая фаза, имеющая интенсивный дифракционный пик при  $d = 3,48 \text{ \AA}$ .

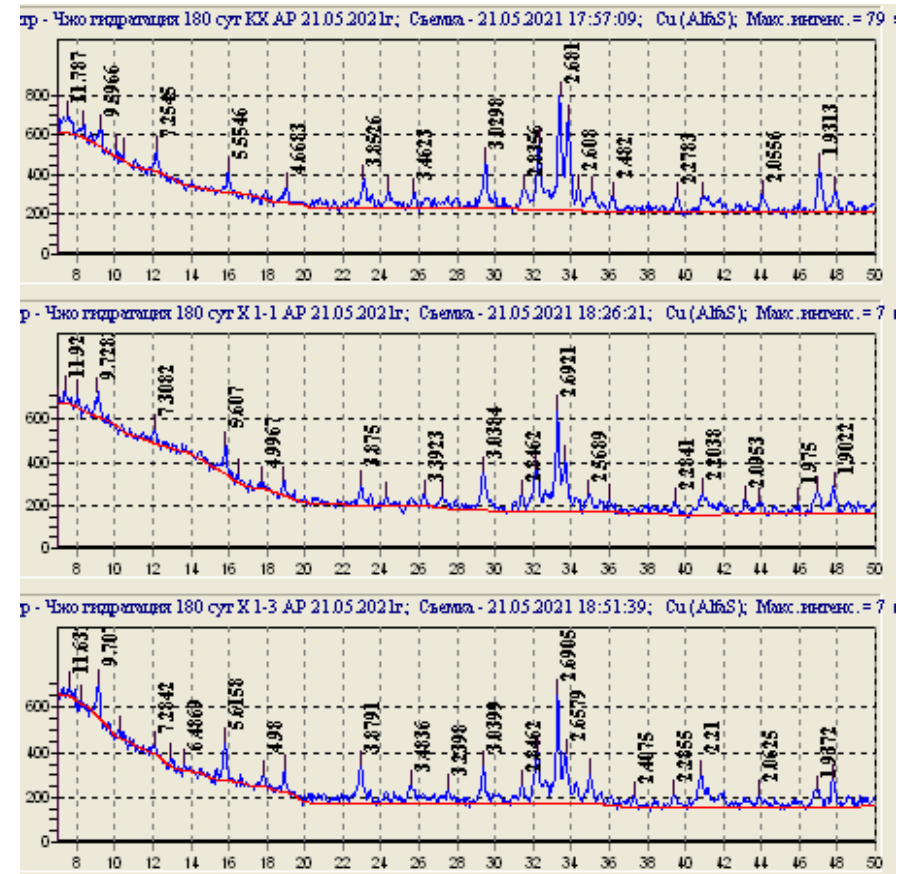
В образцах на основе бездобавочного рядового портландцемента и рядового портландцемента с добавками 10 масс.% САК и 10 масс.% двуводного гипса, хранившихся 180 сут в 5 % растворе  $Na_2SO_4$ , всегда присутствует этtringит, причем в заметных количествах (рисунок 3.10 б).

В начальные сроки контакта гидратированного цемента с агрессивным раствором образующийся этtringит заполняет поры цементного камня, повышая его прочность и снижая пористость. Однако в более поздние сроки воздействия агрессивного раствора, после заполнения свободного объема пор, растущие кристаллы этtringита продолжают давить на стенки пор; возникающие при этом внутренние напряжения приводят к падению прочности цементного камня, как это показано при исследовании прочностных характеристик цементов.

При повышении содержания сульфoалюминатного клинкера и двуводного гипса в составе цемента образующийся этtringит вначале замедляет проникновение  $Na_2SO_4$  в цементный камень, что приводит к повышению стойкости затвердевшего цемента к сульфатной коррозии. Однако при длительном воздействии (более 90-180 суток) раствора  $Na_2SO_4$  образуется большое количество этtringита, приводящее к коррозии и снижению прочности цементного камня.



а



б

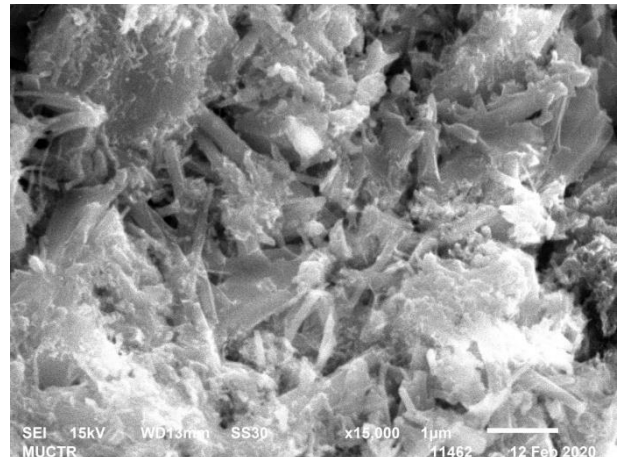
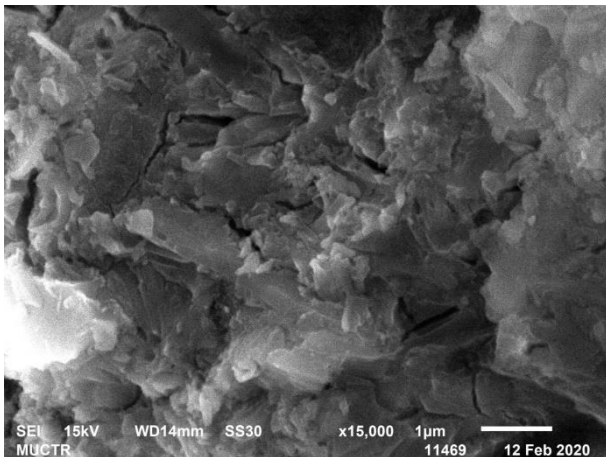
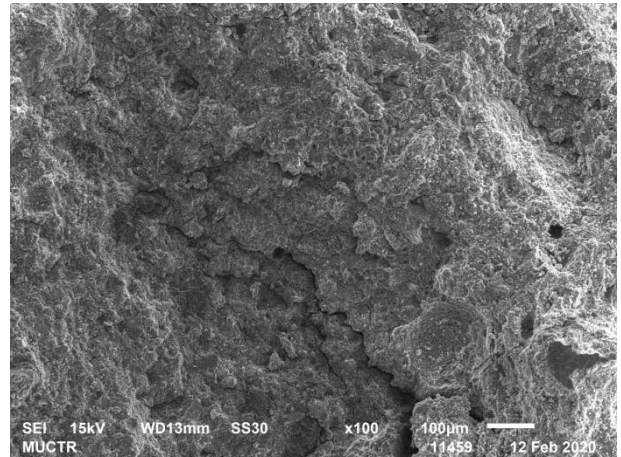
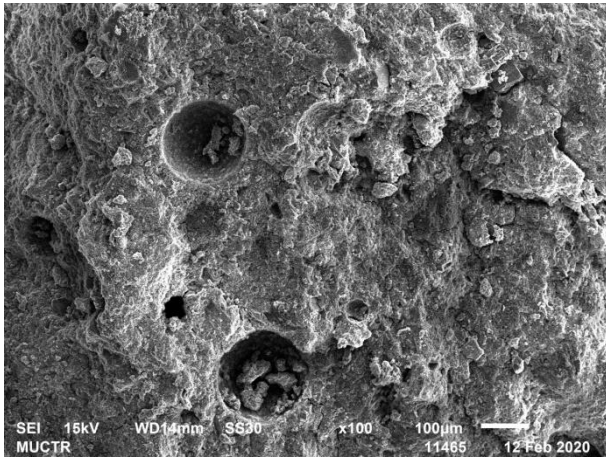
Рисунок 3.10 – Рентгенограммы образцов цементов на основе чистого рядового портландцемента, с добавкам 7% САК и с добавкам 7% САК и 7 масс.% гипса, хранившиеся в воде (а) и в 5 % растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б) в течение 180 сут.

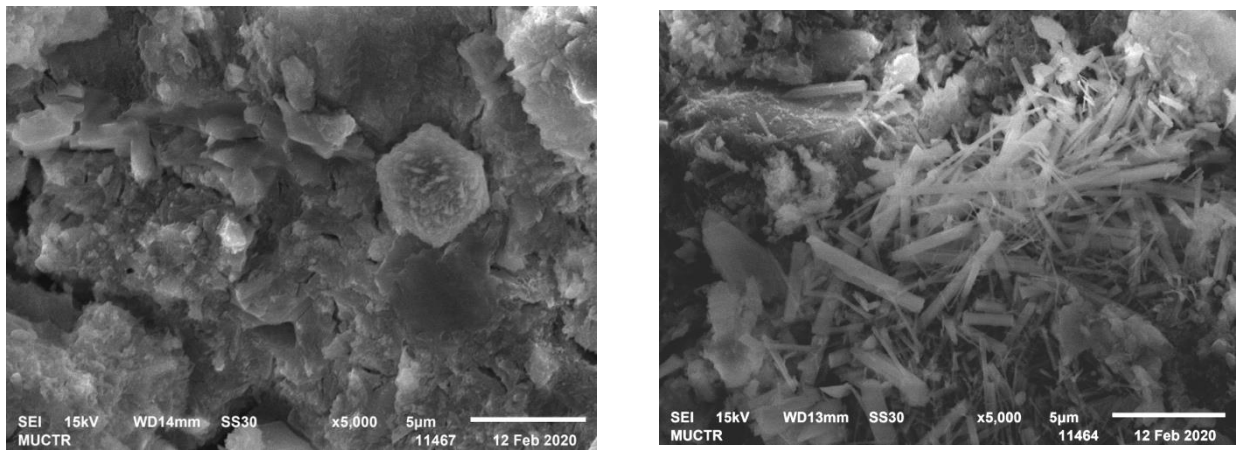


Основные выводы и заключения, полученные на основании исследования фазового состава образцов цементного камня, подтверждаются и результатами исследования микроструктуры цементного камня.

Исследование микроструктуры цементного камня проводили на растровом электронном микроскопе JSM 6510 LV + SSD X-MAX в комплекте с приставкой зондового микроанализа и напылительной установкой JEOL в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Микроструктура цементного камня на основе рядового портландцемента без добавок (а) и с добавками САК и гипса (б), твердевшего 28 суток в воде, представлена на рисунке 3.11.





а

б

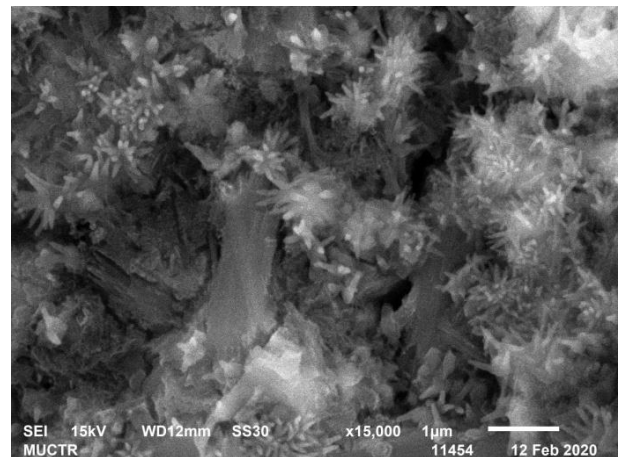
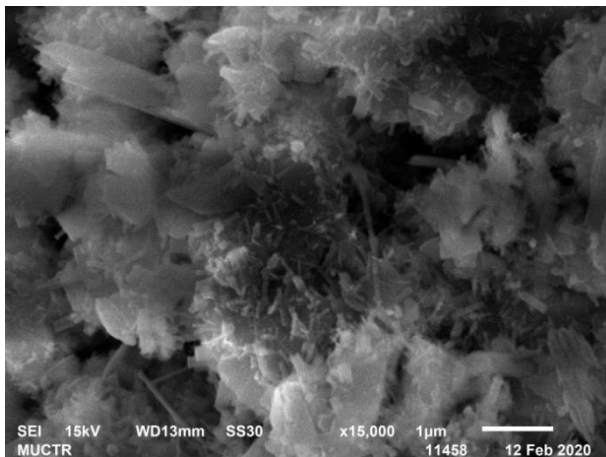
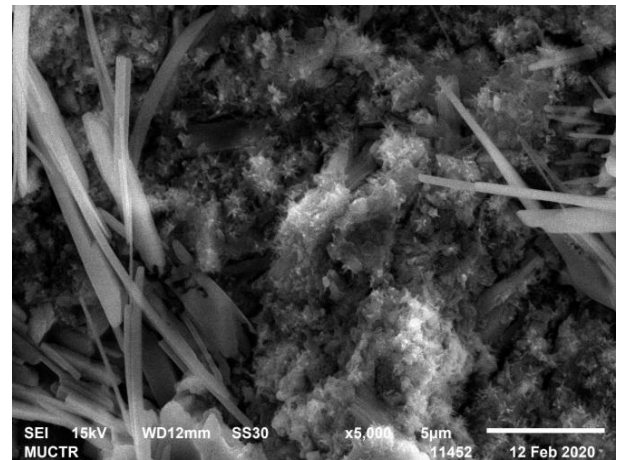
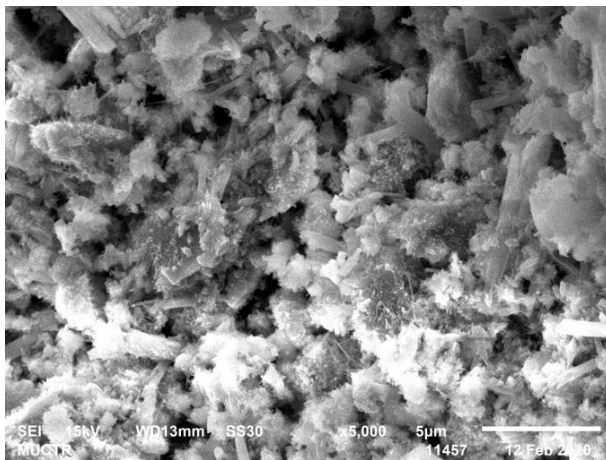
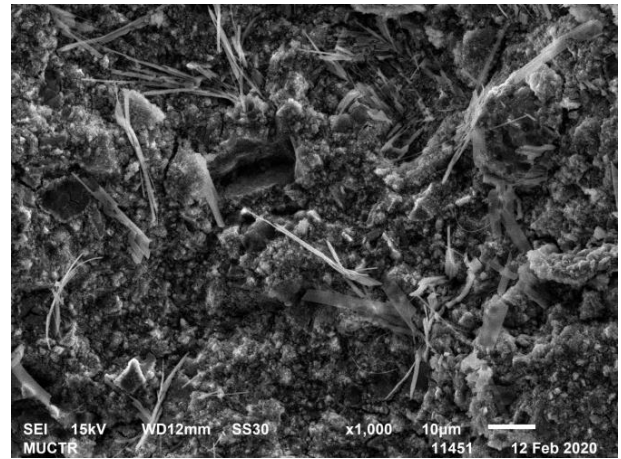
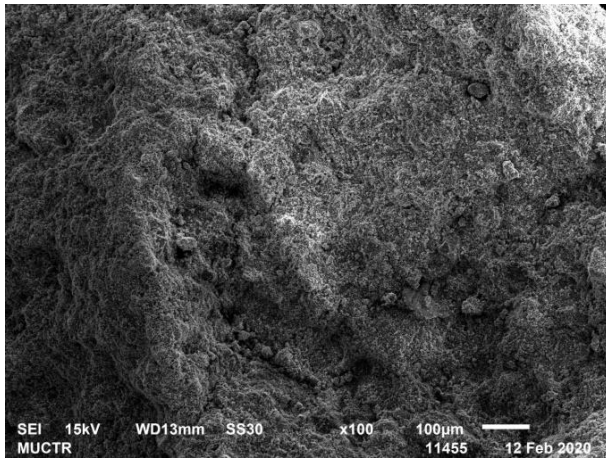
Рисунок 3.11 – Микроструктура цементного камня после 28 суток твердения в воде:

а – на основе чистого рядового портландцемента

б – на основе рядового портландцемента с добавками 7 масс.% САК и 7 масс.% двуводного гипса

Структура образцов на основе чистого рядового портландцемента при хранении в воде в течение 28 суток довольно рыхлая. Игольчатых и крупных волокнистых кристаллов этtringита практически не наблюдается (рисунок 3.11 а). Однако при этом присутствуют довольно крупные гексагональные кристаллы, относящиеся, по-видимому, к моногидросульфoалюминату кальция  $C_3A\hat{S}H_{12}$ .

При введении сульфoалюминатного клинкера и двуводного гипса в состав портландцемента после 28 суток твердения в воде в цементном камне отчетливо наблюдаются кристаллы этtringита  $C_3A\hat{S}_3H_{32}$ , заполняющие поры цементного камня (рисунок 3.11 б). Благодаря уплотнению структуры прочность цементного камня увеличивается.



а

б

Рисунок 3.12 – Микроструктура цементного камня после 28 суток твердения  
в 5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

а – на основе чистого рядового портландцемента

б – на основе рядового портландцемента с добавками 7 масс.% САК и 7  
масс.% двуводного гипса

При хранении в агрессивном растворе 5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  цементный камень на основе чистого рядового портландцемента имеет довольно плотную структуру, препятствующую проникновению ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в поры (рисунок 3.12 а).

Однако постепенно на поверхности и в глубине пор начинают формироваться мелкие кристаллы этtringита, что приводит к уплотнению структуры материала, снижению пористости и повышению прочности материала. По мере увеличения количества этtringита все свободное пространство пор постепенно заполняется. Дальнейший рост кристаллов этtringита приводит к возникновению внутренних напряжений и снижению прочности цементного камня.

При введении сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса в состав портландцемента добавок также образуется плотная, малопроницаемая структура, препятствующую проникновению ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  их агрессивного раствора в поры цементного камня (рисунок 3.12 б). Крупные волокнистые и игольчатые кристаллы этtringита  $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  образуются преимущественно на поверхности образцов цемента, не снижая общей прочности материала.

Постепенно агрессивный раствор начинает проникать и в глубину пор цементного камня, уже заполненных образовавшимся ранее этtringитом. Вновь образующиеся более мелкие игольчатые кристаллы этtringита оказывают кристаллизационное давление на стенки пор, приводя к снижению прочности и разрушению цементного камня. Однако эти процессы разрушения протекают в более поздние периоды, чем для цемента на основе чистого рядового портландцемента.

### 3.4 Выводы

1. Установлено, что цементы на основе рядового портландцемента с добавками сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса позволяют получить коррозионностойкие цементы, обладающие хорошими прочностными характеристиками как при твердении в воде, так и в агрессивной среде – 5 % растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

2. Введение в цемент на основе рядового портландцемента с добавками сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса приводит к небольшому увеличению его водопотребности. Благодаря более быстрому образованию этtringита сроки схватывания цементов на основе рядового портландцемента с добавками сульфоалюминатного клинкера и двуводного гипса сокращаются по сравнению с цементом на основе чистого рядового портландцемента.
3. Тонкости помола цемента на процессы его твердения в воде и агрессивной среде значительно влияют на прочностные свойства цементов.
4. Введение в состав цемента на основе рядового портландцемента 10 масс.% сульфоалюминатного клинкера приводит к особенную повышению прочностных характеристик цементного камня при изгибе и сжатии за счет образования стабильно существующего этtringита, заполняющего поры цементного камня и уплотняющего его структуру.
5. При длительном нахождении образцов бездобавочного портландцементного камня в агрессивном растворе их прочность вначале увеличивается за счет роста кристаллов этtringита в свободном поровом пространстве и уплотнении структуры материала. В дальнейшем, после полного заполнения пор, продолжающие расти кристаллы этtringита начинают оказывать кристаллизационное давление на стенки пор, что приводит к снижению прочности и разрушению цементного камня.

## ГЛАВА 4. СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И СУЛЬФАТИРОВАННЫХ КЛИНКЕРОВ ПРИ АГРЕССИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ МОРСКОЙ ВОДЫ

На первом этапе работы исследовались строительно-технические свойства композиционных цементов на основе портландцемента с добавками гипса и сульфатированных клинкеров; сульфоалюмоферритного, сульфоалюминатного сульфоферритного: нормальная густота, сроки схватывания и прочность при изгибе и сжатии образцов, твердевших в воде и в морской воде.

Результаты определения нормальной густоты и сроки схватывания цементов, измельченных до удельной поверхности  $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ , при различных соотношениях цементов, сульфатированных клинкеров и двуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представлены в таблице 4.1 и на рисунке 4.1.

Таблица 4.1 - Нормальная густота цементов

Составы цементов	$S_{\text{уд}} - 300$ $\text{м}^2/\text{кг}$	НГ, (%)	Сроки схватывания, (мин)	
			начало	конец
С-1 (95% ПЦ + 5% Гипс )	300	26,0	199	302
С-2 (86% ПЦ + 7% САФК + 7% Гипс)	300	26.8	184	278
С-3 (86% ПЦ + 7% САК + 7% Гипс)	300	26.9	164	245
С-4 (86% ПЦ + 7% СФК + 7% Гипс)	300	27.2	191	289

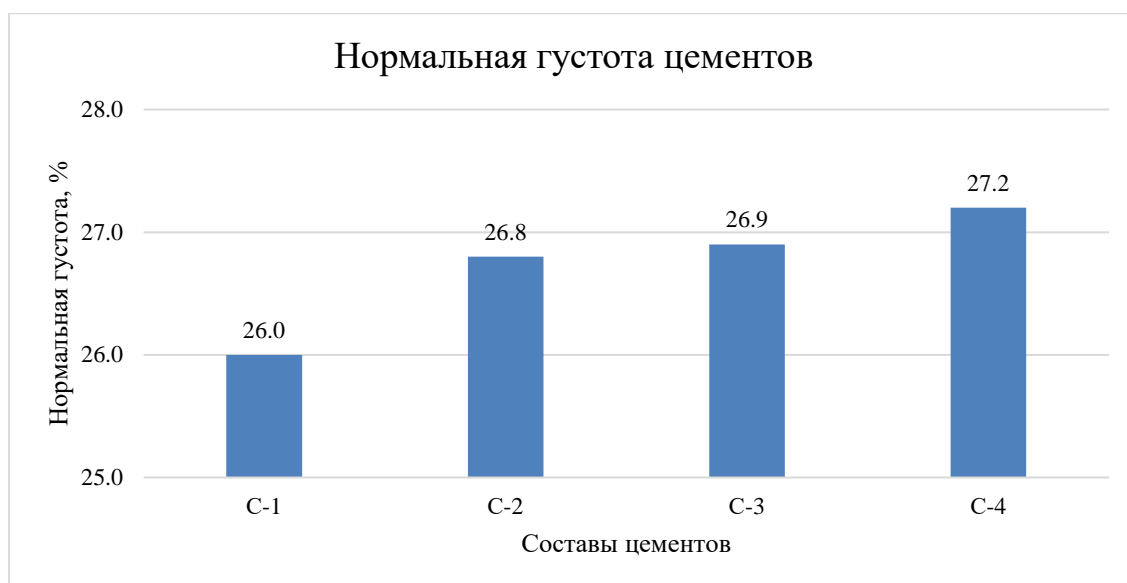


Рисунок 4.1 – Определение нормальной густоты цементов

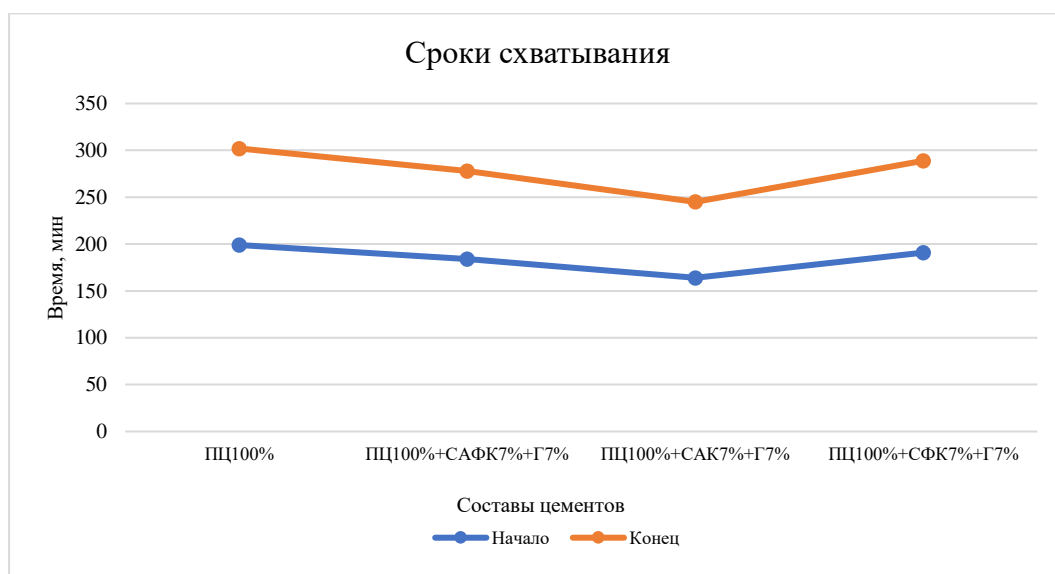


Рисунок 4.2 – Определение сроки схватывания цементов

Сроки схватывания цементов определяли на малом приборе Вика в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.

Как видно из полученных результатов, в цемент добавок сульфатированных клинкеров и гипса приводит к небольшому повышению его водопотребности. Сроки схватывания цементов с добавками сульфатированных цементов несколько уменьшаются, цементы с добавкой САК имеют практически короче сроки схватывания, чем у остальных.

Исследовались прочность при изгибе и сжатии цементов, хранившихся в воде и в морской воде.

Образцы на основе цемента с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг в течение 1 суток с момента затворения твердели в формах в воздушно-влажных условиях, затем в воде. По истечению 14 суток с момента затворения часть образцов продолжала твердеть в воде, а часть – помещалась в морской воде.

Результаты определения прочности цементов с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг при изгибе и сжатии представлены в таблице 4.2 – 4.3 и на рисунке 4.2 – 4.3.

Таблица 4.2 - Прочность цемента с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг при изгибе

Состав	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Прочность при изгибе, МПа, при твердении:										
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
		1	2	7	14	28	90	180	14	28	90	180
С-1	300	3,2	5,8	9,8	11,6	13,8	15,5	15,3	14,2	16,7	17,6	17,1
С-2		4,4	6,4	10,5	12,7	19,6	22,2	23,1	19,9	22,5	27,9	28,2
С-3		5,9	7,3	14,1	17,2	23,2	19,8	20,4	20,5	27,5	22,5	24,1
С-4		2,6	6,7	10	12,1	23,7	29,4	30	14,7	28,9	32,1	34,7

Таблица 4.3 - Прочность цемента с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг при сжатии

Составы	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Прочность при изгибе, МПа, при твердении:										
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360
С-1	300	3,2	5,8	7,8	11,6	16,7	21,5	23,7	10,2	8,9	6,6	6,3
С-2	300	3,4	6,4	9,4	13,7	23,4	28,2	31,3	16,9	25,4	34,9	35,6
С-3	300	3,9	7,1	9,8	14,2	22,9	27,8	29,1	15,8	24,6	32,6	32,4
С-4	300	2,6	5,7	7,6	12,1	24,3	30,4	30,5	14,7	27,2	31,2	31,8



Как видно из полученных результатов, цемент на основе портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров и гипса твердеет в воде значительно возрастает, постепенно увеличивая свою прочность при изгибе до 360 суток.

При твердении в агрессивной среде скорость твердения цемента значительно возрастает, особенно при сжатии. Максимальные прочностные характеристики на основе сульфатированного клинкера наблюдаются при твердении 180 суток при хранении в агрессивном растворе.

Данное явление можно объяснить тем, что при хранении в агрессивном растворе в затвердевшем цементе быстро увеличивается содержание тригидросульфоалюмината кальция – этtringита  $C_3A\hat{S}_3H_{32}$ . Пока этtringит заполняет поры затвердевшего цементного камня, общая пористость затвердевшего цемента уменьшается, а его прочность растет. Однако у бездобавочного портландцемента после заполнения всех пор образующийся этtringит начинает создавать внутренние напряжения расширения в структуре цементного камня, что приводит к снижению его прочности.

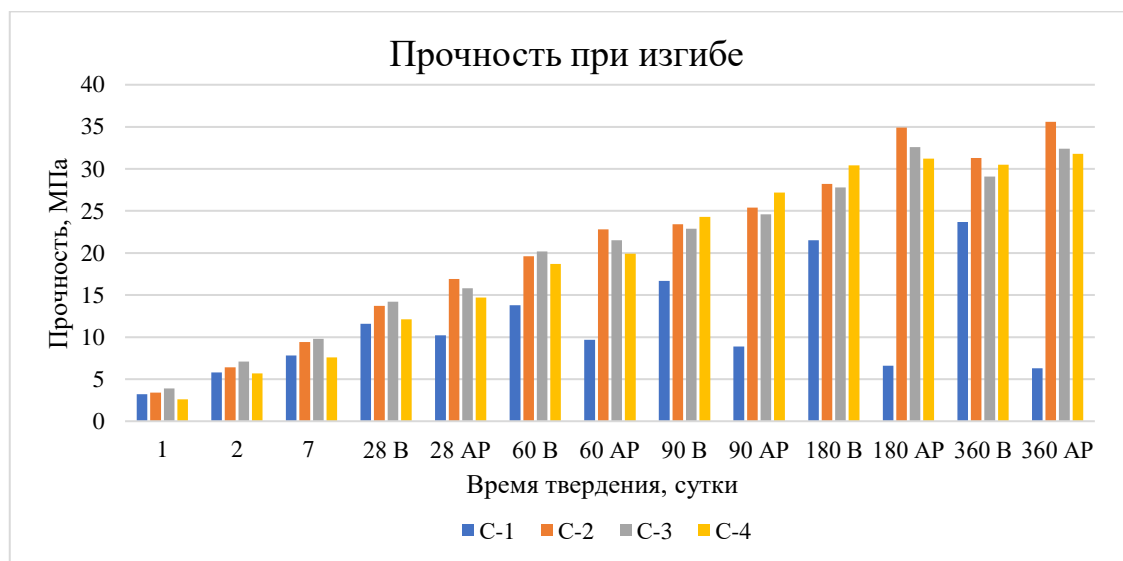


Рисунок 4.3 – Прочность при изгибе цементов на основе портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров и гипса с  $S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$

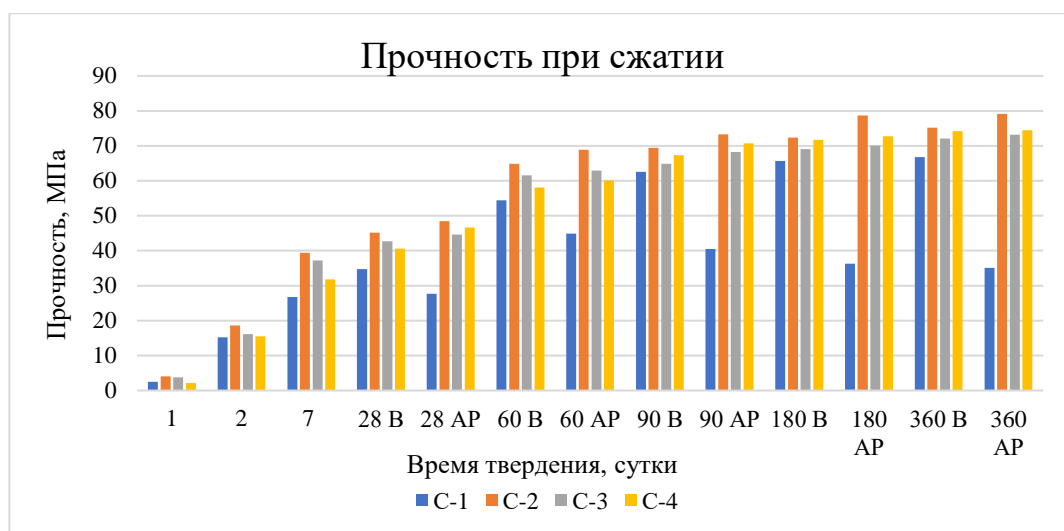


Рисунок 4.4 – Прочность при сжатии цементов на основе портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров и гипса с  $S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$

Введение в состав портландцемента сульфатированных клинкеров и гипса приводит к заметному увеличению скорости его твердения в чистой воде, что связано, вероятно, с образованием дополнительного количества этtringита уже на ранних этапах процесса гидратации за счет реакций между компонентами сульфатированных клинкеров и гипсом.

При хранении цементов на основе портландцемента сульфатированных клинкеров и гипса в агрессивном растворе также наблюдается тенденция к снижению прочности цементного камня при длительных сроках твердения, однако эта тенденция выражена не столь ярко, как для цемента на основе чистого портландцемента. В целом прочность цементов на основе портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров и гипса при твердении в агрессивном растворе выше, чем у цемента на основе чистого портландцемента, что связано, вероятно, с уплотнением структуры твердеющего цемента и снижением скорости проникновения агрессивных ионов из агрессивного раствора вглубь цементного камня.

Установлено, что прочность цементного камня, твердевшего в агрессивном растворе существенно выше, чем при твердении в воде, что предопределяет перспективность использования цементов с добавками сульфатированных клинкеров для создания коррозионностойких бетонов.

#### 4.1 Исследование пористости цементов на основе портландцемента с сульфатированными клинкерами при твердении в различных средах

Для объяснения изменений прочности цементов на основе портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров и гипса, твердевших в воде и в агрессивном растворе, исследовали общую пористость образцов.

Исследования проводили в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2 настоящей работы. Определение объемного веса цементного камня, пористости и водопоглощения осуществляется путем гидростатического взвешивания. Эксперимент проводится на двух- трех образцах-балочках, конечный результат рассчитывается как среднее арифметическое между двумя значениями данных опытов.

Результаты исследований представлены в таблице 4.4 на рисунке 4.5.

Таблица 4.4 - Пористость цементов с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/кг

Составы	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /кг	Общая пористость, %, при твердении:											
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут				
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360	
С-1	300	32,8	28,6	15,7	9,6	6,3	5,8	5,6	11,3	14,4	18,1	22,8	
С-2		30,5	25,1	12,7	7,2	3,1	2,2	2,1	6,3	2,2	1,9	1,8	
С-3		27,7	25,9	13,3	7,5	3,9	2,6	2,3	7,1	2,6	2,3	1,6	
С-4		28,4	27,2	13,1	8,2	3,3	2,4	2,2	7,7	2,9	2,2	1,7	

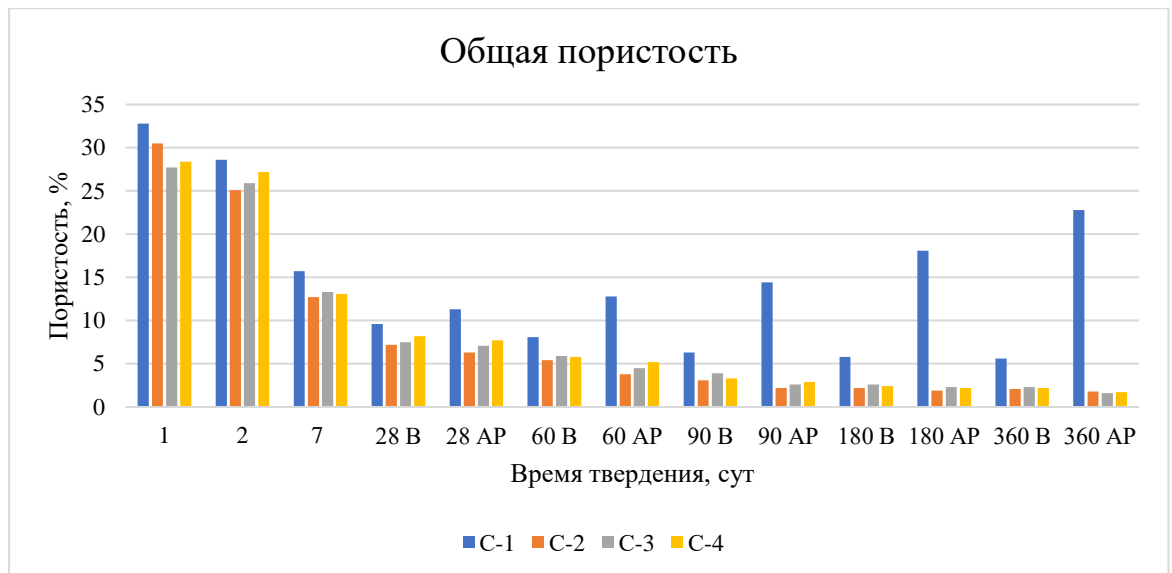


Рисунок 4.5 – Результаты определения общей пористости (%) при твердении в воде и морской воде ( $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ )

На основании изложенного в данном и в предыдущем разделах, можно предположить, что введение сульфатированных клинкеров и двуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в состав портландцемента приводит к более быстрому образованию этtringита  $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  в цементном камне, вследствие чего пористость цементного камня уменьшается, а его прочность при изгибе и сжатии увеличивается. Хранение образцов в агрессивном растворе также приводит к более быстрому образованию этtringита, заполнению пор растущими кристаллами и, как следствие, к снижению пористости цементного камня. Однако, на основе бездобавочного портландцемента, после заполнения свободного объема пор, продолжающиеся образование и рост кристаллов этtringита вызывают внутренние напряжения в структуре материала, что приводит к некоторому увеличению его пористости и падению прочности.

Повышению коррозионной стойкости камня также обусловлено уменьшением пористости цементного камня, особенно резкое уменьшение наблюдается у цементов с оптимальной дозировкой 7 масс.% сульфоалюмоферритного клинкера и гипсового камня.

## 4.2 Исследование фазового состава и микроструктуры сульфатированных цементов на основе портландцемента при твердении в различных средах

Исследовали фазовый состав и микроструктуру образцов цементного камня на основе портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров и двуводного гипса, твердевших в воде и в агрессивном растворе.

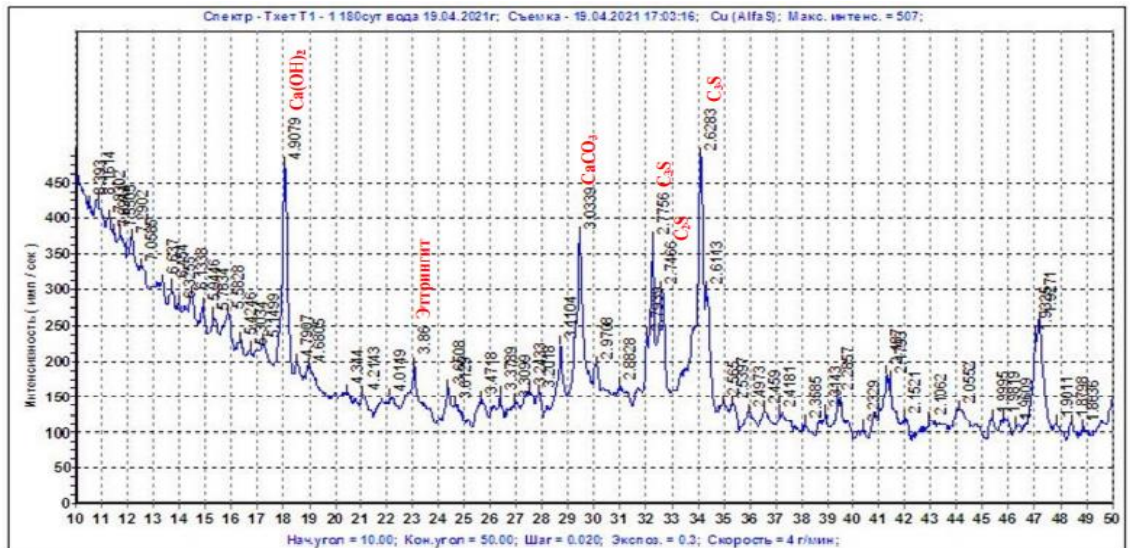
Исследование фазового состава образцов осуществляли методом рентгеновского анализа.

На рисунке 4.6 представлены рентгенограммы цементного камня на основе сульфатированных цементов С-1 (95% ПЦ + 5% Гипс) (а), С-2 (86% ПЦ + 7% САФК + 7% Гипс) (б), С-3 (86% ПЦ + 7% САК + 7% Гипс) (в), С-4 (86% ПЦ + 7% СФК + 7% Гипс) (г) твердевшие 28 суток в воде

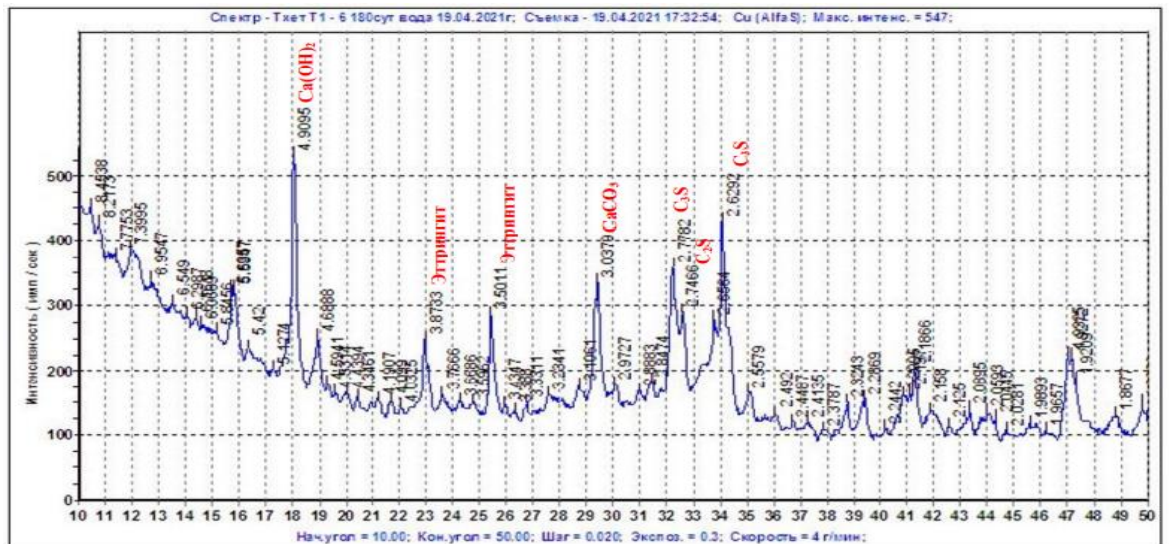
Установлено, что цементный камень на основе сульфатированных цементов, содержит в своем составе гидратные фазы, соответствующие гидроалюминатам и гидросиликатам кальция, портландит  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и этtringит  $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  в образце отсутствует.

При введении в состав портландцемента сульфатированных клинкеров и двуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в составе кристаллогидратов цементного камня обнаруживается этtringит  $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  ( $d=9,77, 5,60, 4,68, \text{и } 3,87 \text{ \AA}$ ).

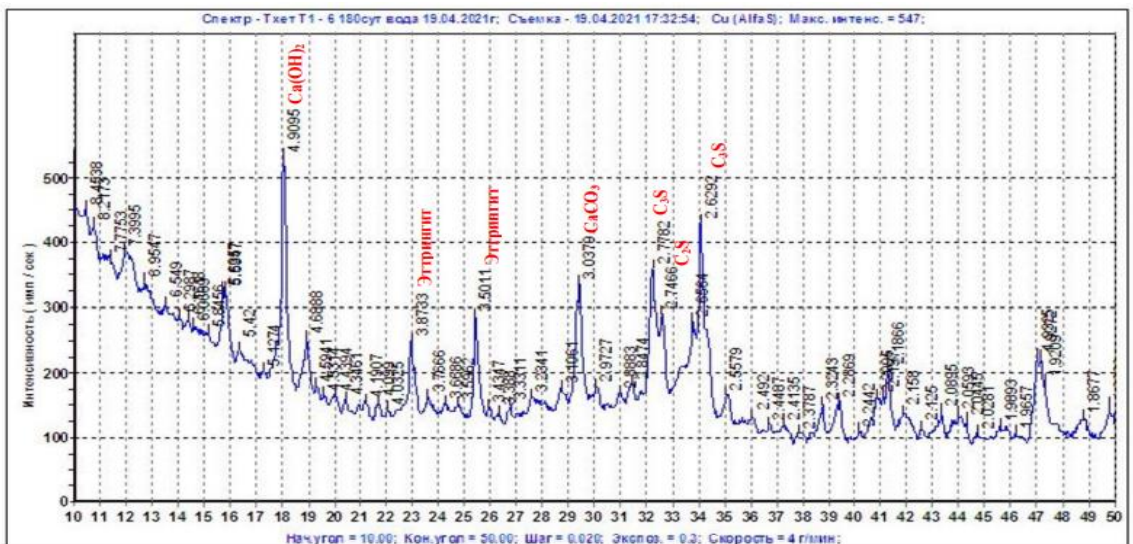
Быстрое образование и стабильное существование этtringита  $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  в образцах на основе портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров и гипса подтверждает гипотезу о том, что повышенная прочность и низкая пористость таких цементов при твердении в воде связаны именно с образованием в твердеющем цементе этtringита.



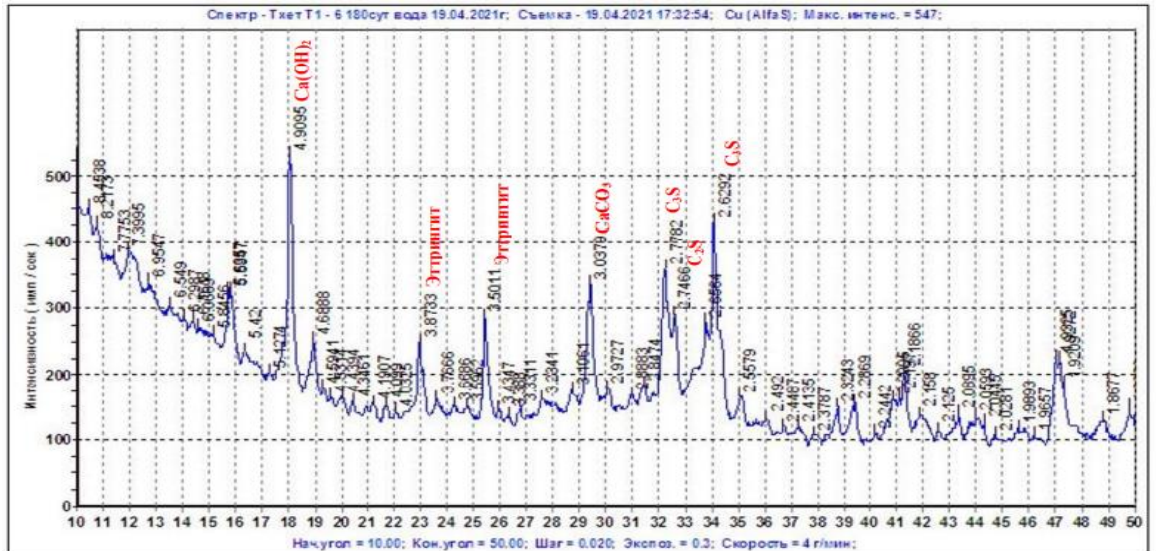
(a)



(б)



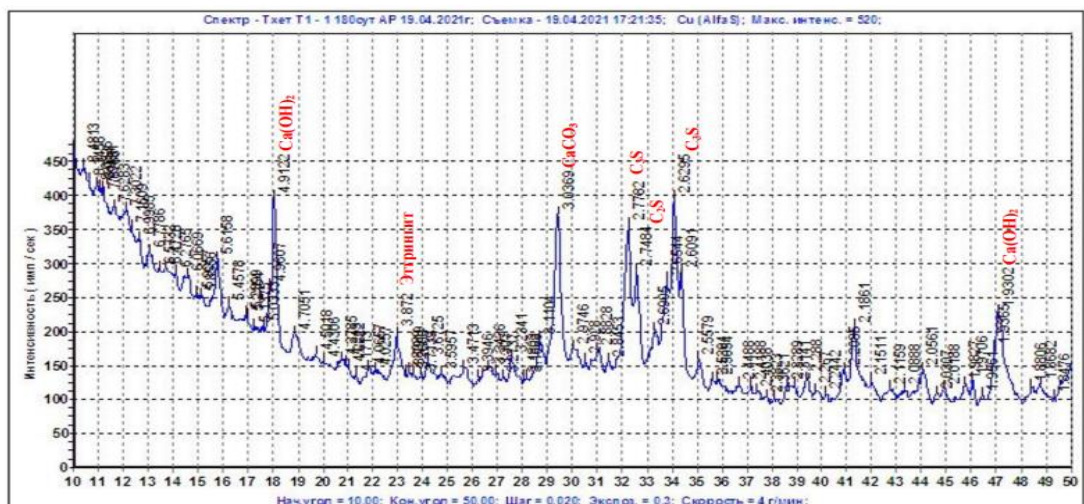
(В)



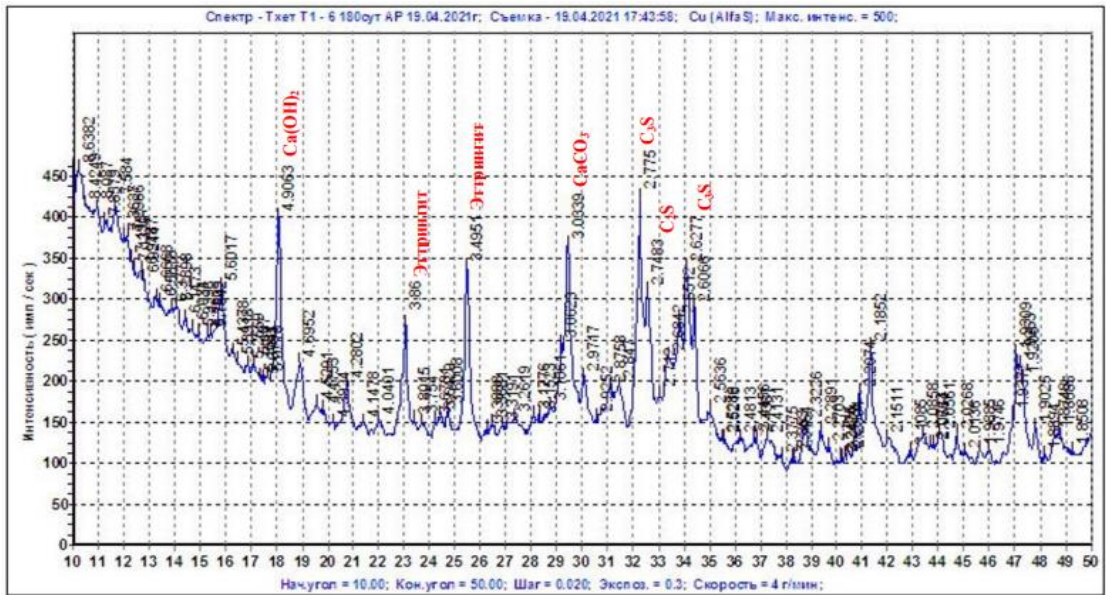
(Г)

Рисунок 4.6 – Рентгенограммы образцов цемента на основе сульфатированных клинкеров С-1 (95% ПЦ + 5% Гипс) (а), С-2 (86% ПЦ + 7% САФК + 7% Гипс) (б), С-3 (86% ПЦ + 7% САК + 7% Гипс) (в), С-4 (86% ПЦ + 7% СФК + 7% Гипс) (г) твердевшие в воде в течение 28 суток

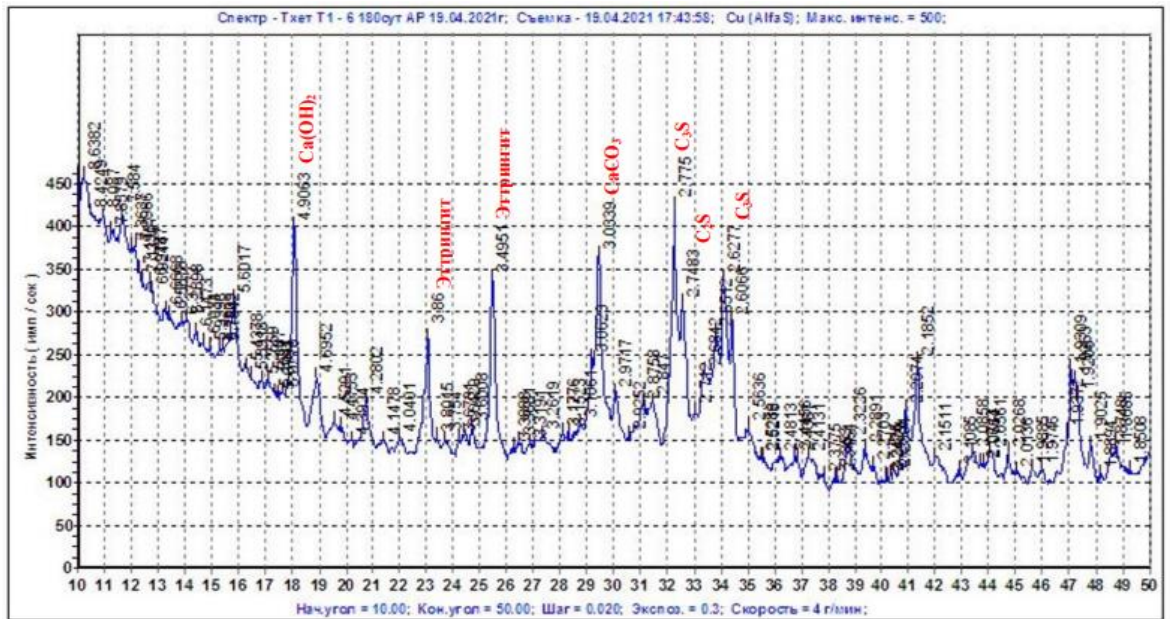
На рисунке 4.7 представлены рентгенограммы цементного камня на основе сульфатированных клинкеров С-1 (95% ПЦ + 5% Гипс) (а), С-2 (86% ПЦ + 7% САФК + 7% Гипс) (б), С-3 (86% ПЦ + 7% САК + 7% Гипс) (в), С-4 (86% ПЦ + 7% СФК + 7% Гипс) (г) твердевшие 28 суток в морской воде



(а)

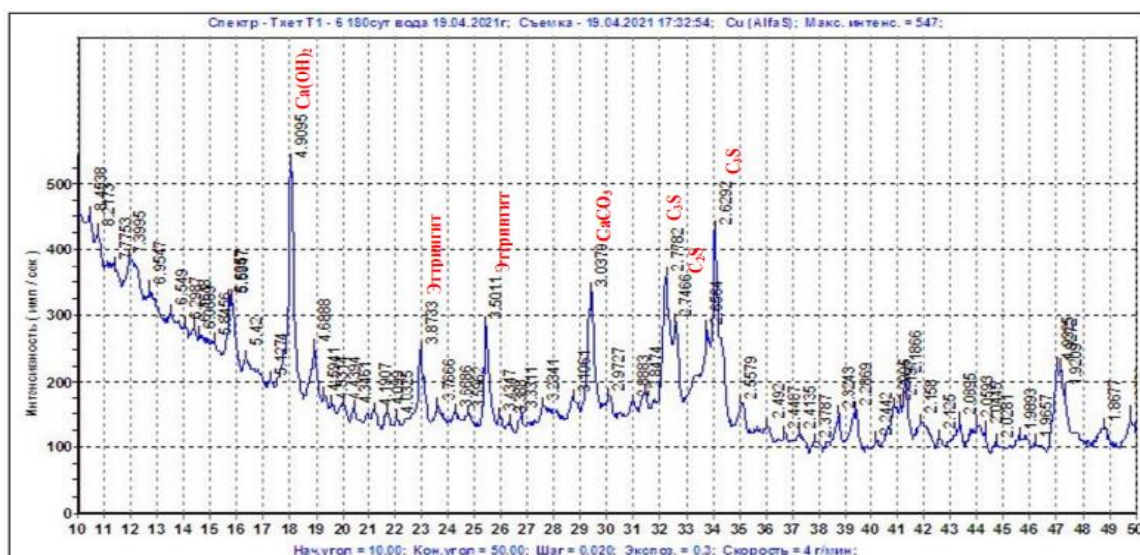


(б)



(B)





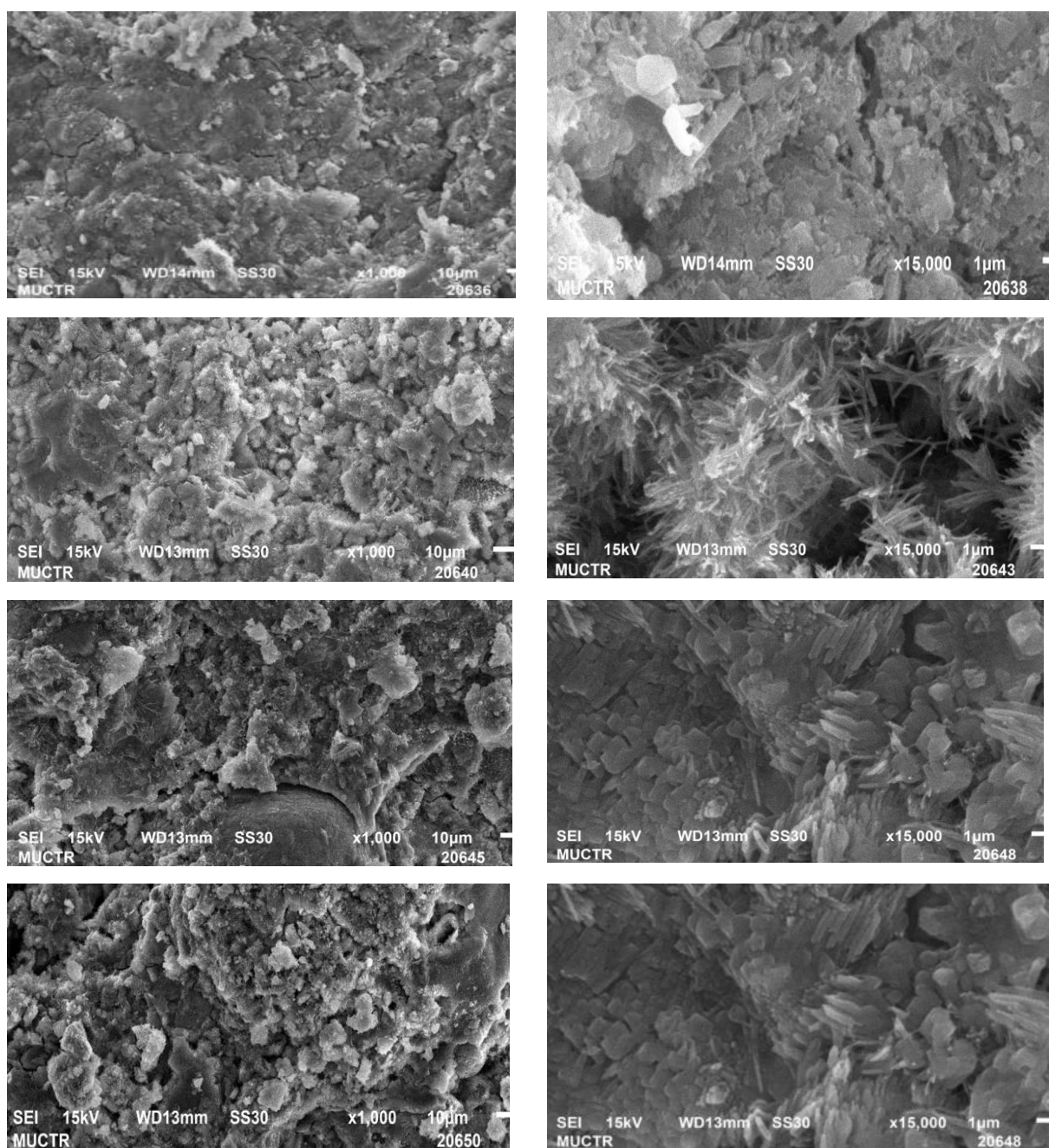
(г)

Рисунок 4.7 – Рентгенограммы образцов цемента на основе сульфатированных клинкеров С-1 (95% ПЦ + 5% Гипс) (а), С-2 (86% ПЦ + 7% САФК + 7% Гипс) (б), С-3 (86% ПЦ + 7% САК + 7% Гипс) (в), С-4 (86% ПЦ + 7% СФК + 7% Гипс) (г) твердевшие в морской воде в течение 28 суток

При повышении содержания сульфатированных цементов и двуводного гипса в составе портландцемента образующийся этtringит вначале замедляет проникновение (морская вода) в цементный камень, что приводит к повышению стойкости затвердевшего цемента к сульфатной коррозии.

Исследование микроструктуры цементного камня проводили на растровом электронном микроскопе JSM 6510 LV + SSD X-MAX в комплекте с приставкой зондового микроанализа и напылительной установкой JEOL в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Микроструктура в цемент добавок сульфатированных клинкеров и гипса твердевшего 28 суток в воде, представлена на рисунке 4.8.



а

б

Рисунок 4.8 – Микроструктура цементного камня после 28 суток твердения в воде:

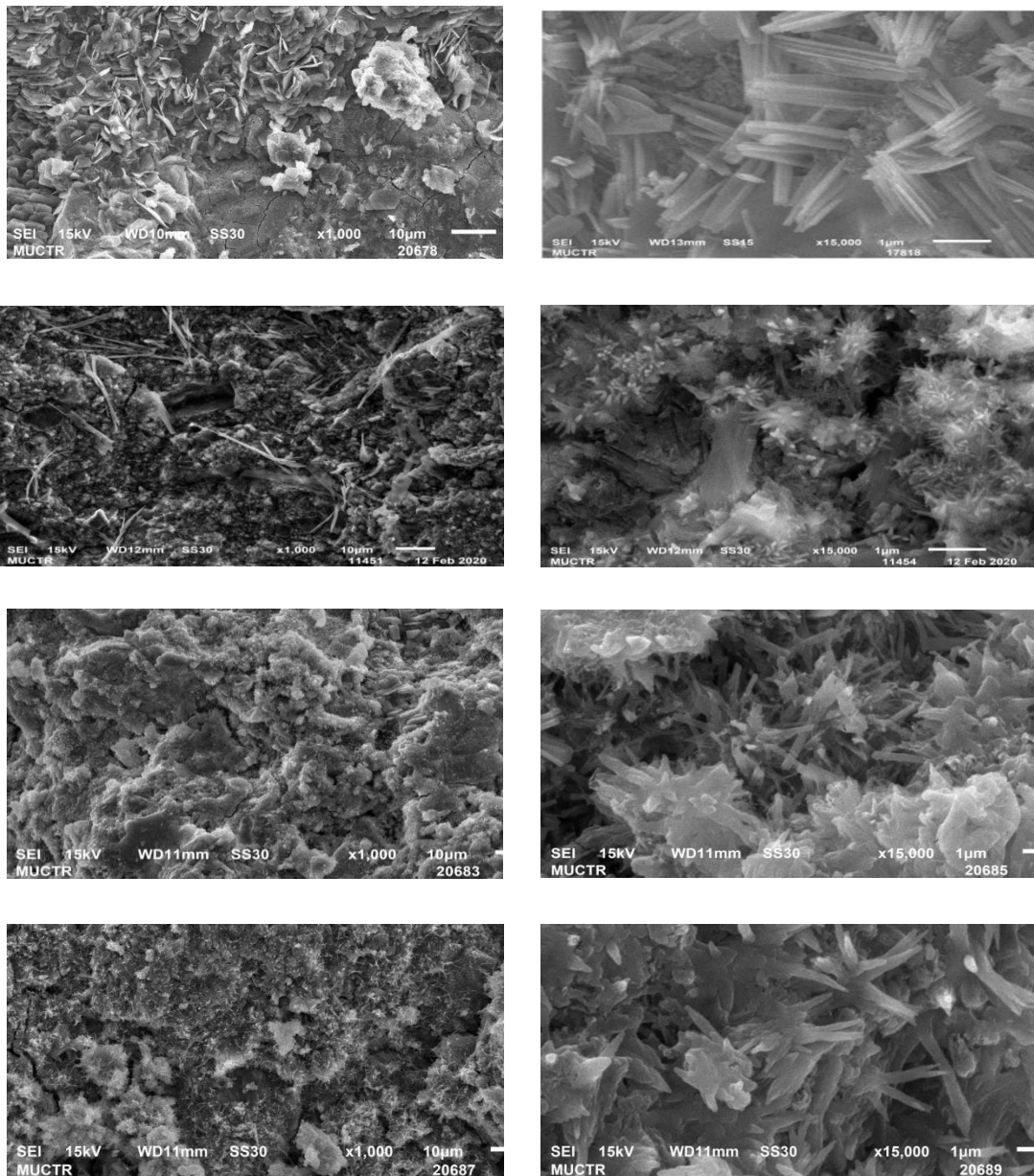
а – Сканирующая электронная микроскопия, увеличение -  $\times 1,000$

б – Сканирующая электронная микроскопия, увеличение -  $\times 15,000$

Основные выводы и заключения, полученные на основании исследования фазового состава образцов цементного камня, подтверждаются и результатами исследования микроструктуры цементного камня.

При введении в цемент добавок сульфатированных клинкеров и гипса после 28 суток твердения в воде в цементном камне отчетливо наблюдаются кристаллы этtringита  $C_3A\hat{S}_3H_{32}$ , заполняющие поры цементного камня. Благодаря уплотнению структуры прочность цементного камня увеличивается.

Микроструктура в цемент добавок сульфатированных клинкеров и гипса твердевшего 28 суток в воде, представлена на рисунке 4.9.



а

б

Рисунок 4.9 – Микроструктура цементного камня после 28 суток твердения в морской воде:

- а – Сканирующая электронная микроскопия, увеличение - x1,000
- б – Сканирующая электронная микроскопия, увеличение - x15,000

Исследованиями, выполненными с применением физико-химических методов анализа установлено, что в сульфатных средах портландцемент активно взаимодействует с сульфатами среды. Концентрация ионов  $SO_4^{2-}$  в растворе снижается, а содержание сульфатов в цементном камне непрерывно возрастает. Исследования показали, что для портландцемента повышение прочности, особенно резкое к 6 мес твердения, сменяется резким снижением прочности, что свидетельствует о протекающих процессах коррозии. Полученные данные хорошо коррелируются с ранее проведенными исследованиями.

Одной из отличительных черт процесса коррозии портландцемента под действием сульфатных сред является характер разрушения образцов. Установлено, что наиболее интенсивно выкристаллизовывание этtringита происходит в зоне образца, расположение которой зависит от состава среды и пористости камня. Расположение зоны кристаллизации этtringита на некоторой глубине можно объяснить тем, что в результате встречной диффузии сульфатов из раствора в образце и гидроксида кальция из образца создаются условия для кристаллизации сульфоалюмината кальция в слое образца. Дальнейшее развитие кристаллизации этtringита создает напряжение в структуре образца, что сопровождается искривлением и его разрушением. Наблюдения за структурой камня в отраженном свете на микроскопе МИМ-7 установлено, что в первые сроки твердения кристаллы сульфоалюмината не просматриваются. Появление видимых кристаллов сульфоалюмината обнаружено только в образцах 2-6 месячного возраста. Они образуются в порах цементного камня в виде волокнистых скоплений. В этот период этtringит имеет большое пространство для кристаллизации, он уплотняет структуру камня, соответственно прочность его повышается. В процессе дальнейшего роста кристаллы оказывают давление на стенки пор, вызывая возникновение микротрещин, переходящие в дальнейшем в макротрещины. Кристаллизация этtringита в трещинах обуславливает кратковременный рост прочности образцов, в дальнейшем они разрушаются.

Для цементов с добавками сульфатированных клинкеров (СФК, САФК, САК) взаимодействие сульфат-ионов с гидратными фазами характерно только в

начальные сроки твердения образцов в агрессивных средах (28 сут), а в более длительное время реакция взаимодействия цемента с агрессивными средами затухает. Через 6 месяцев изменение концентрации сульфатных растворов практически не изменяется. Это связано с тем, что при гидратации сульфатированных минералов происходит активное связывание гидроксида кальция в гидроферриты и гидроалюмоферриты кальция, тем самым, предотвращается обменная реакция между гидроксидом кальция и щелочным сульфатом, а наличие в структуре клинкерных минералов сульфо-групп обеспечивает образование этtringитовых фаз на ранней стадии твердения цемента и в дальнейшем дополнительного образования гидросульфалюмината не происходит.

Цементы с исследуемыми добавками сульфатированных клинкеров показывают менее интенсивный рост прочности в коррозионной среде, соответственно к году твердения прочность их остается почти без изменения.

#### 4.3 Определение коррозионной стойкости цементного камня

Для определения устойчивости к химической коррозии используют метод изменения прочности при погружении образцов в агрессивную среду.

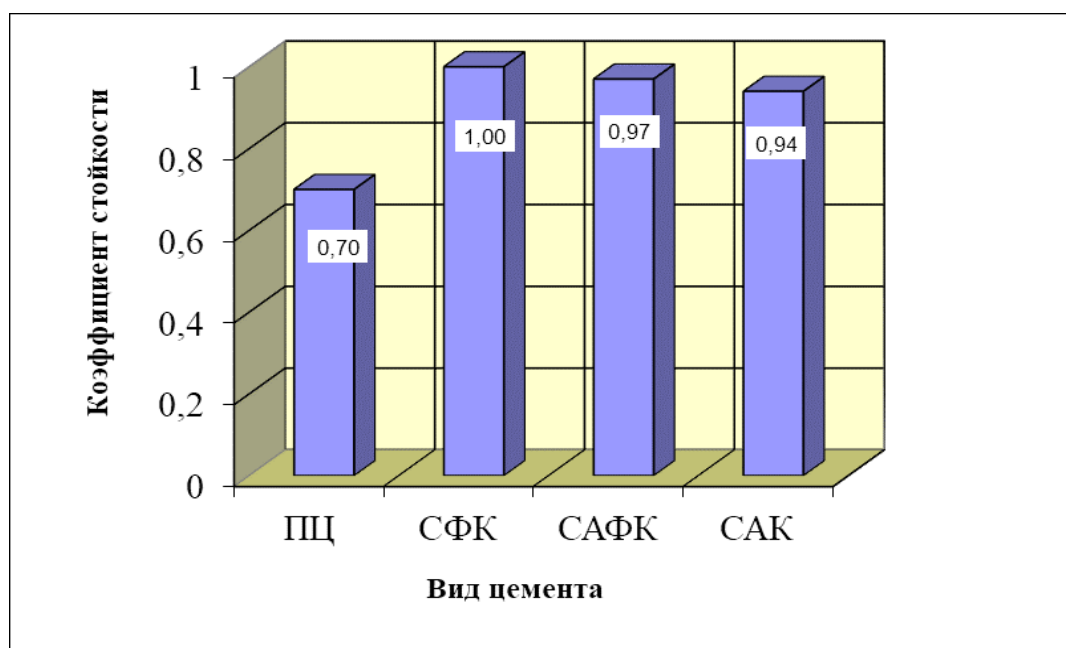


Рисунок 4.10 – Коррозионная стойкость различных цементов

Из представленных данных видно, что коэффициент стойкости для портландцемента к одному году составляет 0,7, в то время как для остальных цементов эта величина составляет: цемент СФК – 1,0, цемент САФК – 0,97, цемент САК – 0,95. Испытания сульфоалюмоферритсодержащего цемента заводского изготовления (АО «Подольск-Цемент») проведенные по стандартной методике также свидетельствуют о высокой его коррозионной стойкости.

#### **4.4 Исследование физико-механических свойств модифицированных цементов**

Анализируя данные главы 1 диссертации, необходимо обратить внимание на состав химических компонентов морской воды прибрежной зоны. Очевидно, что основное содержание в них составляют сульфат- и хлорид-ионы. Отсюда можно заключить, что коррозия бетона в конструкциях является сложным физико-химическим процессом, осложнённым как сульфатной, так и хлоридной коррозией. Очень важно понимать, что эти два вида коррозии характеризуются явлениями переноса агрессивного компонента и продукта реакции во взаимобратных направлениях.

При этом, механизм сульфатной коррозии характеризуется диффузией (массопроводностью) свободного гидроксида кальция (ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ) из объёма матрицы бетона через границу раздела «бетон-грунт», затем массопроводностью через слой грунта к границе раздела «грунт-жидкость» и массоотдачей в морскую среду.

Как указано в работе [171] диффузия сульфат-ионов происходит посредством массопроводности через слой продукта и вследствие массоотдачи от жидкой фазы акватории. При этом, навстречу сульфат-ионам диффундируют ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , переносимые по механизму сульфатной коррозии (коррозия III-го вида). В морской воде образуются как растворимые соединения типа  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ионы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  выносятся в среду акватории, а ионы  $\text{SO}_4$  приводит к кольматации пор.

На первой стадии свободный гидроксид кальция, в силу принципа Ле-Шателье, при нарушении равновесия на границе «бетон-грунт», начинает диффундировать из внутренних слоёв конструкции к границе раздела твёрдых фаз.

При этом в слое грунта, на границе раздела, также начинается взаимодействие ионов кальция с агрессивным сульфатным компонентом.

Таблица 4.5 - Характеристика коррозионных сред

Коррозионная среда	рН	Содержание основных ионов в морской воде, мг/л			
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CL <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Питьевая вода	6,53	103	73,9	8,81	91
Морская вода	7,8 – 8,4	(2,5÷3,2)×10 <sup>3</sup>	22219	1403	423

В морской среде в почве содержится много сульфидных соединений, главным образом пириты (FeS<sub>2</sub> и др.). В процессе циркуляции морской воды пириты соединяются с кислородом с образованием сульфатных соединений. Благодаря указанным особенностям, кислая почва имеет высокое содержание сульфатов. Кроме того, из-за проникновения морской воды через лиманы в устьях рек, в грунтовых водах содержится определенное количество солей, а в кислой почве присутствуют сульфатные соли: FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> и т.д. Эти соединения при гидролизе также образуют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, поэтому почва и вода становятся очень кислыми:  $FeSO_4 + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + H_2SO_4$  [171].

Таблица 4.6 - Составы и подвижность цементно-песчаных растворов

Смесь	Цемент, г				Гипс, г	Песок, г	Вода, мл
	ПЦ	САФК	СФК	САК			
1	142,5	-	-	-	7,5	450	75
2	129	10,5	-	-	10,5	450	75
3	129	-	10,5	-	10,5	450	75
4	129	-	-	10,5	10,5	450	75

Основными свойствами затвердевшего бетона, имеющими практическое значение, являются его прочность; характеристики напряженно-деформированного состояния; деформации усадки и ползучести; реакция на изменение температуры; проходимость и долговечность. Из них большее значение имеет прочность бетона, так как прочность связана со структурой затвердевшего цементного теста и дает общее представление о качестве бетона. Предполагается, что прочность бетона данного возраста при данных условиях твердения зависит главным образом от водоцементного отношения и степени уплотнения цементной смеси [171].

Соотношение В/Вяж, в свою очередь, влияет на долговечность, стабильность размеров и другие свойства бетона, регулируя его пористость. Прочность бетона зависит от ряда факторов, включая свойства и пропорции составляющих материалов, степень гидратации, скорость нагружения, метод испытания и геометрию образца.

Свойствами составляющих материалов, влияющими на прочность, являются качество мелкого и крупного заполнителя, цементного раствора и характеристики сцепления цементного раствора с заполнителем (свойства межфазной или переходной зоны). Они, в свою очередь, зависят от макро- и микроскопических особенностей строения, включая общую пористость, размер и форму пор, распределение пор и морфологию продуктов гидратации, соотношение между отдельными твердыми компонентами. Из различных прочностей бетона большое внимание уделяется определению прочности на сжатие, так как бетон в первую очередь предназначен выдерживать сжимающие напряжения. Определение прочности на изгиб необходимо для оценки нагрузки, при которой бетонные элементы подвержены растрескиванию. Поскольку определить предел прочности бетона при растяжении прямым испытанием затруднительно, его рассчитывают по результатам определения предела прочности при изгибе [172].

Физико-механические свойства разработанных цементно-песчаных растворов при испытании на изгиб и сжатие определяли в возрасте 2, 7, 14, 28, 56, и 248 суток по ГОСТ 10180-2012 [170].





а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.11 – Образцы-балочки для испытания цементно-песчаных растворов на стойкость к коррозии: (а, б) в питьевой воде; (в, г) в морской воде

Наблюдение за состоянием экспериментальных цементно-песчаных образцов позволило установить, что на поверхностях образцов начали проявляться признаки коррозии в виде мелких частиц агрегата, следов обесцвечивания из-за высолов, а также фиксировалось прилипание морских организмов.

#### 4.5 Определение тепловыделения модифицированных цементов

Расход цемента при изготовлении цементов напрямую влияет на количество тепловыделения. В целом можно считать, что зависимость между количеством тепловыделения и расходом цемента в бетоне при одинаковом соотношении остальных компонентов носит линейный характер .

Заполнители в цементе оказывают существенное влияние на его саморазогрев в процессе твердения. Например, увеличение насыпной плотности зерен заполнителя и их удельной теплоемкости вызывает уменьшение теплоемкости  $1 \text{ м}^3$  бетона и, как следствие, увеличение саморазогрева. Повышение

температуры твердения цемента приводит к ускорению гидратации цемента и, соответственно, к увеличению тепловыделения, за счет чего в еще большей степени увеличивается саморазогрев бетона. Исходя из этого положения, бетоны, изготовленные с использованием заполнителей с малой удельной теплоемкостью или малой объемной массой зерен, при твердении в адиабатических условиях будут характеризоваться повышенным саморазогревом.

Важным компонентом современного бетона являются различные модифицирующие добавки, которые вводятся при изготовлении бетонной смеси. Практически любые модифицирующие добавки влияют на скорость и полноту реакций гидратации цемента, вызывают изменения термокинетики процессов твердения.

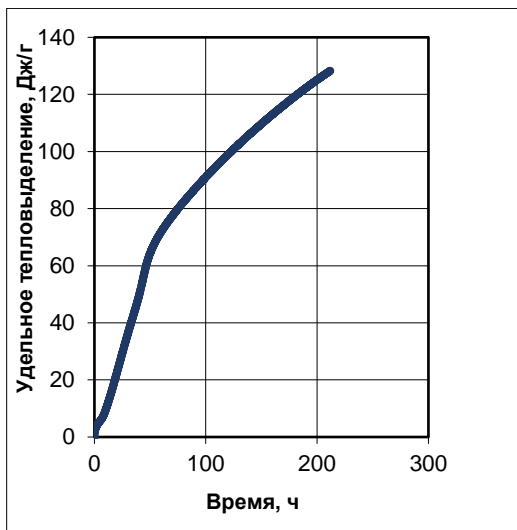
Большинство модифицирующих добавок для производства бетона представляют собой специально синтезированные химические соединения, однако эти добавки могут быть минеральными или комплексными. Задачей этих модифицирующих добавок является придание бетонной смеси особых технологических свойств, например, уменьшение количества воды затворения, повышение пластичности и удобоукладываемости, снижение воздухоовлечения, возможность твердения при низких температурах окружающей среды и др. Влияние каждый вид добавки строго ограничен диапазоном концентраций, которые можно вводить при производстве бетонной смеси. Даже незначительное отклонение от рекомендуемого диапазона концентраций при использовании модифицирующей добавки может ухудшить все свойства бетонной смеси.

Таблица 4.7 - Результаты определения тепловыделения образцов

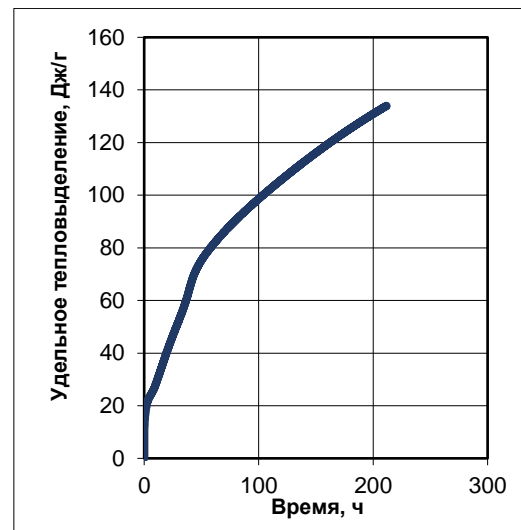
Образец	ПЦ				СФК			
	1	2	3	7	1	2	3	7
Тепловыделение, Дж	125.7	279.6	353.1	520.1	155.5	251.1	325.1	491.5
Тепловыделение, Дж/г	27.9	62.1	78.4	115.6	34.6	55.8	72.2	109.2

## Продолжение таблицы 4.7

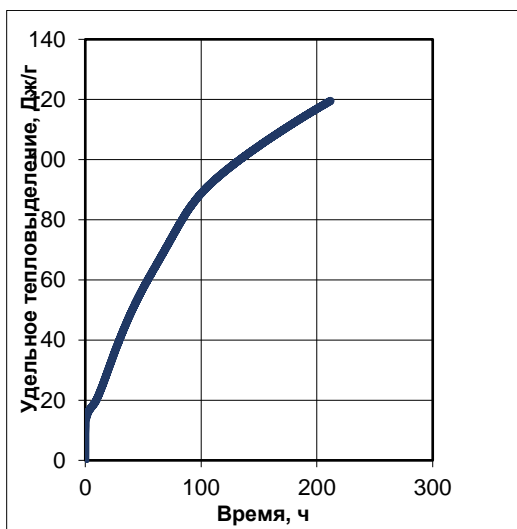
Образец	САФК				САК			
	1	2	3	7	1	2	3	7
Время, сут	1	2	3	7	1	2	3	7
Тепловыделение, Дж	204.5	332.2	391.6	547.9	171.4	312.6	400.2	592.4
Тепловыделение, Дж/г	45.4	73.8	87.2	121.8	38.1	69.5	88.9	131.6



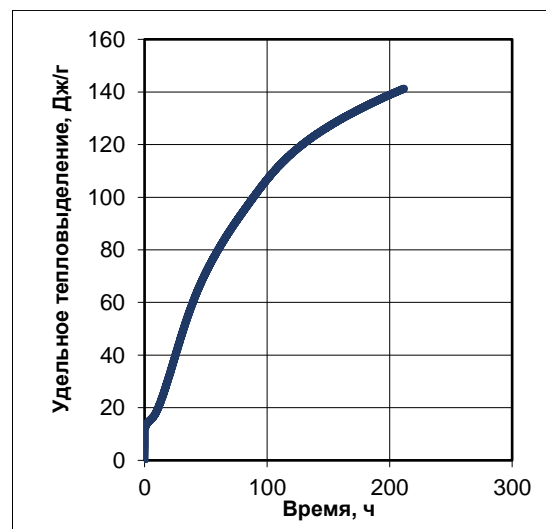
а)



в)



б)



г)

Рисунок 4.12 – Определение тепловыделения образцов; а) ССПЦ, б) ПЦ с добавкой САФК, в) ПЦ с добавкой САК, и г) ПЦ с добавкой СФК

Ускорение процессов гидратации портландцемента с добавкой сульфатированного клинкера также подтверждается результатами определения тепловыделения. Цементы с добавкой сульфатированных клинкеров имеют на ранней стадии гидратации более высокие значения тепловыделения. Особенно высокие значения имеют цементы с добавкой сульфоалюминатного и сульфоалюмоферритного клинкеров, т.к. гидратация САК и САФК сопровождается высокой экзотермией и совместно с гидратацией портландцементной составляющей обеспечивают высокие значения тепловыделения вплоть до 7 сут.

Образование плотной структуры цементного камня, армированного игольчатыми кристаллами этtringита обеспечивает высокие коэффициенты стойкости композиционных цементов.

#### 4.6 Определение прочностных свойств цементно-песчаных растворов

У композиционных цементов, полученных в результате затвердевания цементно-песчаных растворов, приведенных в таблице 4.3 и на рисунках 4.1, определяли прочность на изгибе в возрасте 2, 7, 14, 28, 56 и 248 суток и на осевое растяжение и растяжение при изгибе в возрасте 248 суток по ГОСТ 10180-2012 [81].

Результаты испытаний цементно-песчаных растворов разработанных составов, помещённых в течение 248 суток (8 месяцев) в пресной воде и морскую прочность на сжатие представлены в таблице 4.8 и на рисунке 4.1.

Таблица 4.8 - Прочностные показатели разработанных цементно-песчаных растворов при изгибе

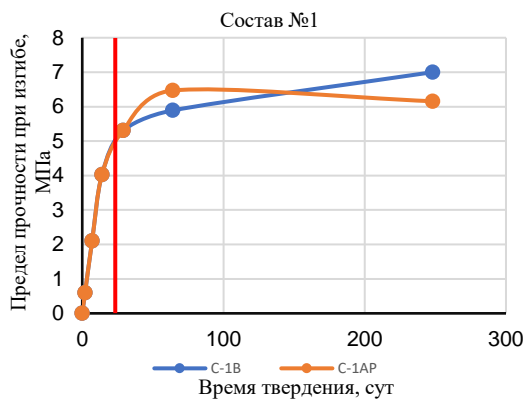
№ состава	Прочность на изгиб, МПа, в возрасте					
	2сут.	7сут.	14сут	28сут.	56сут.	248сут.
С-1В	0,60	2,10	4,03	5,31	5,89	7,00
С-1АР	0,60	2,10	4,03	5,31	6,47	6,16
С-2В	0,56	1,36	2,89	3,23	4,56	5,39

## Продолжение таблицы 4.8

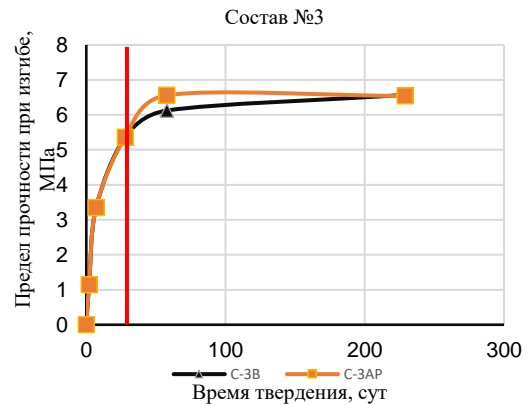
C-2AP	0,56	1,36	3,01	3,23	4,76	5,59
C-3B	1,14	3,34	4,11	5,36	6,13	6,57
C-3AP	1,14	3,34	4,63	5,36	6,56	6,54
C-4B	1,06	2,21	3,23	4,43	5,18	6,36
C-4AP	1,06	2,21	3.41	4,43	5,35	6,83

В - в воде; AP - в агрессивном растворе

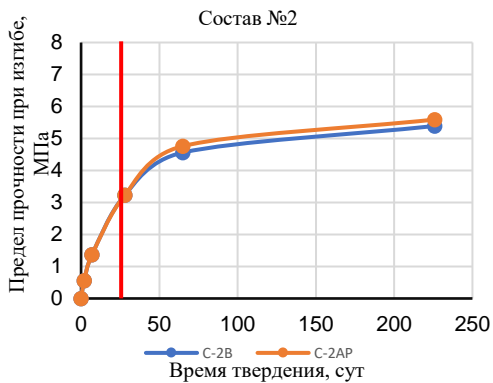
При сравнении результатов испытаний образцов цементно-песчаных растворов с различным содержанием цемента, частично замененного на СФК, из таблицы 4.3, видно, что по прочности на изгибе цементно-песчаные образцы полностью удовлетворяли требованиям по прочности за исключением состава состава № 3.



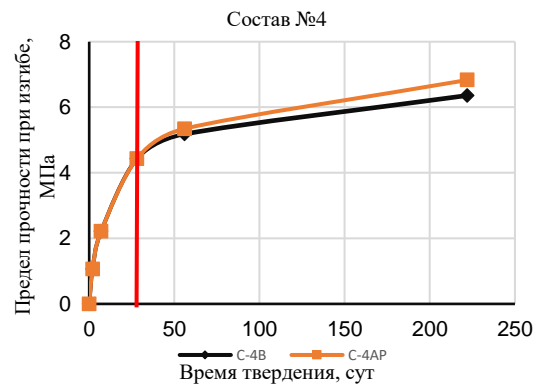
а) ПЦ 100%



в) ПЦ 86%+САК7%+Г7%



б) ПЦ 86%+САФК7%+Г7%



г) ПЦ 86%+СФК7%+Г7%

Рисунок 4.13 – Прочность при изгибе сульфатированных цементов с  $S_{уд.} = 300$  м<sup>2</sup>/кг

На рисунке 4.13 показана средняя прочность на растяжение при изгибе разработанных цементно-песчаных растворов после 248 суток твердения. Раствор контрольного состава №1 показал прочность 6,156 МПа, в то время как составы, модифицированные минеральными добавками, показали значения прочности цементно-песчаных растворов на растяжение при изгибе 5,592; 6,539; и 6,830 МПа соответственно у составов № 2, 3 и 4.

Таблица 4.9 - Коэффициент стойкости ( $R_{\text{изг. агр. р-р}}/R_{\text{изг. н.г.}}$ )

Составы	56	58	64	65	222	226	229	248
С-1	–	–	1,098	–	–	–	–	0,879
С-2	–	–	–	1,044	–	1,037	–	–
С-3	–	1,071	–	–	–	–	0,995	–
С-4	1,032	–	–	–	1,074	–	–	–

Из представленных данных видно, что коэффициент стойкости для состава С-1 к 8 месяцам составляет 0.879, в то время как для остальных цементов эта величина составляет: состав С-2 – 1,037, состав С-3 – 0,995, состав С-4 – 1,074. Испытания сульфоалюмоферритсодержащего цемента заводского изготовления (АО «Подольск-Цемент») проведенные по стандартной методике при изгибе также свидетельствуют о высокой его коррозионной стойкости.

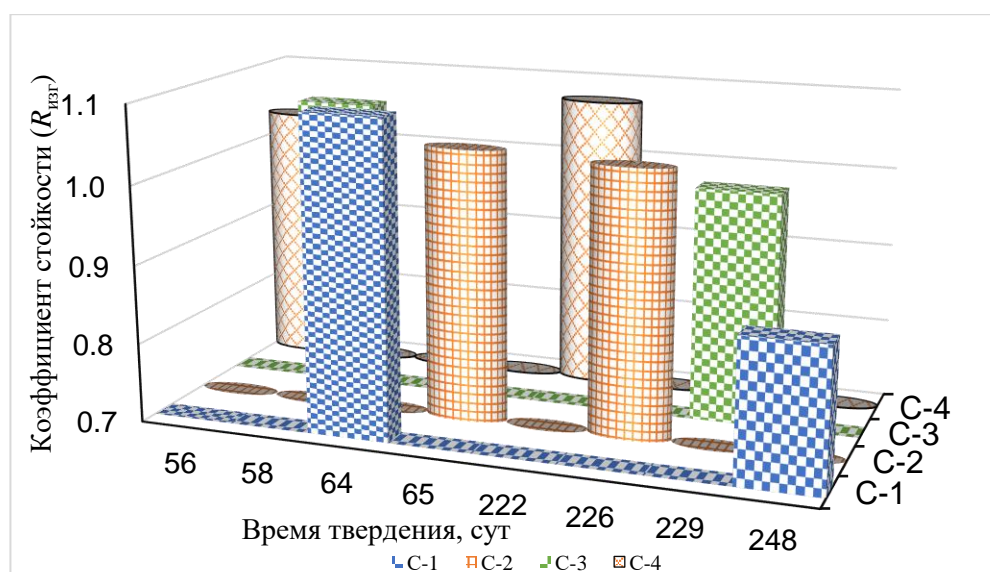


Рисунок 4.14 – Коэффициент стойкости образцов ( $R_{\text{изг}}$ )

Результаты, представленные в Таблице 4.9, показывают, что в течение начального периода прочность на сжатие увеличивается медленно. Установлено, что увеличение прочности бетона на сжатие в 2-суточном возрасте составило 16,8%, 4,8% и 11,2%, а в 7-суточном возрасте - 0,8%, 9,3% и 3,5% при замене цемента золой-уносом, на 20%, 30% и 40% соответственно, что свидетельствует о постепенном увеличении прочности. В возрасте 28 суток их твердения прочность на сжатие постепенно увеличивается по сравнению с контрольным составом, не содержащим мелкодисперсных минеральных добавок. Так, при частичной замене цемента на 7 % сульфоалюминатного клинкера и 7 % гипса прочность на сжатие получаемого цементно-песчаного состава увеличилась на 18% по сравнению с прочностью контрольных образцов у коррозионной среде.

Таблица 4.10 - Прочностные показатели разработанных цементно-песчаных составов при сжатии (В – в воде, АР – в агрессивном растворе)

№ состава	Прочность на сжатии, МПа, в возрасте					
	2 сут.	7 сут.	14 сут	28 сут.	56 сут.	248 сут.
С-1В	4,01	17,24	23,03	31,36	35,06	49,06
С-1АР	4,01	17,24	24,13	31,36	36,96	30,05
С-2В	3,46	12,64	19,28	36,97	44,86	46,14
С-2АР	3,46	12,64	19,37	36,97	44,17	47,08
С-3В	5,99	17,66	22,63	32,84	38,87	47,19
С-3АР	5,99	17,66	23,73	32,84	37,76	42,87
С-4В	6,93	14,74	19,67	28,29	36,05	48,66
С-4АР	6,93	14,74	20,19	28,29	37,16	49,15

Как видно из представленных данных прочность композиционных цементов при длительном твердении в агрессивном растворе сопоставима с прочностью камня нормального твердения или даже немного выше. Причем

данный характер твердения наблюдается при испытании как на изгиб, так и на сжатие.

Изменение в прочностных свойствах мы связываем с изменением фазового состава цементного камня. В композиционных цементах образование этtringита наблюдается уже на ранних стадиях гидратации. Кристаллы этtringита заполняют поровое пространство и армируют гелеобразную массу, тем самым, снижают пористость цементного камня и повышают прочность камня на изгиб.

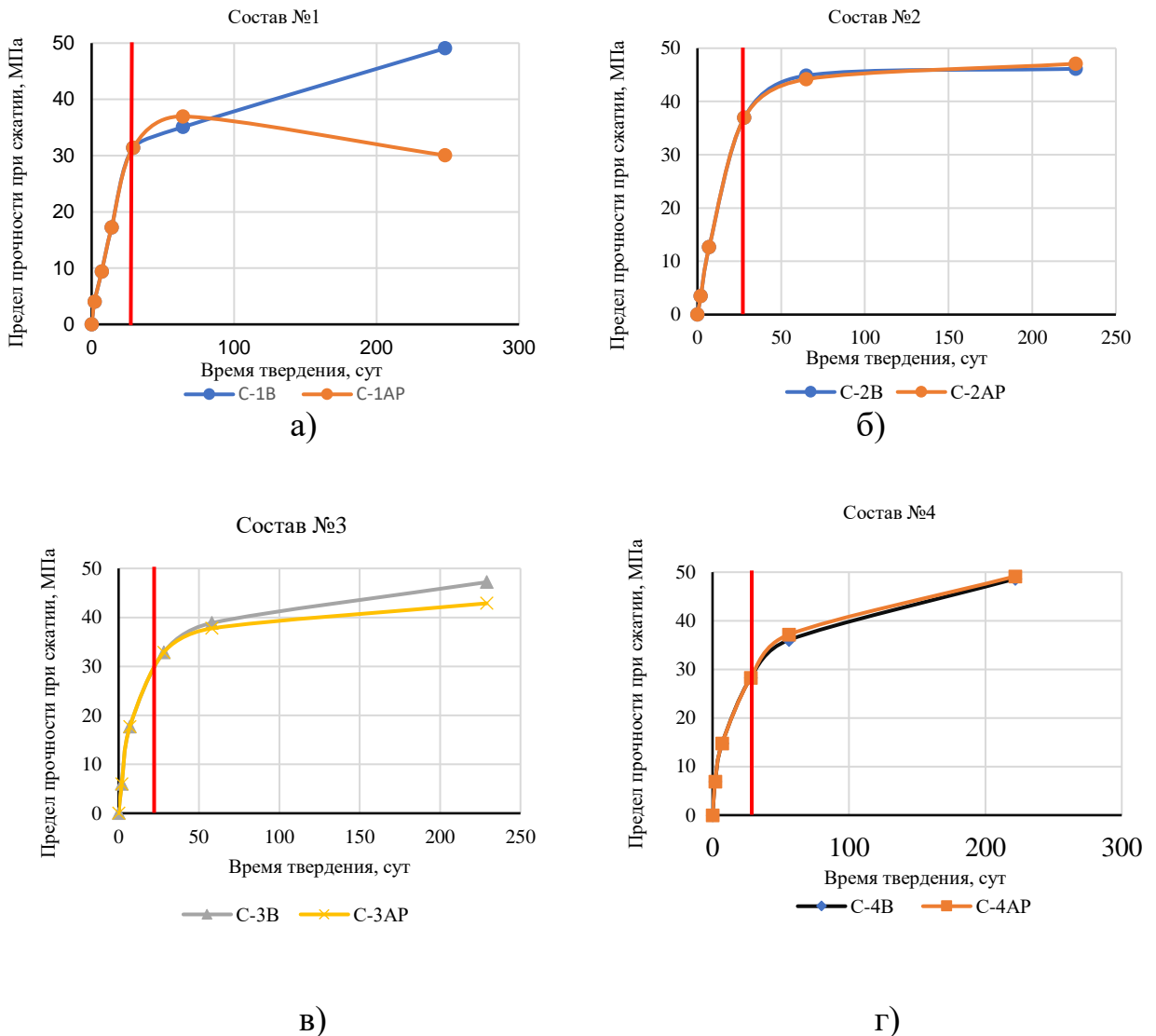


Рисунок 4.15 – Прочность при сжатии сульфатированных цементно-песчаных составов с  $S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ ; а) ССПЦ, б) ПЦ с добавкой САФК, в) ПЦ с добавкой САК, и г) ПЦ с добавкой СФК



Твердение камня композиционных цементов в агрессивном растворе приводит к дальнейшему небольшому образованию этtringита за счет взаимодействия сульфатов с гидроалюминатами портландцементной составляющей. Это обеспечивает дальнейшее уплотнение камня и сохранение высоких прочностных свойств. В контрольном образце на основе бездобавочного портландцемента позднее образование этtringита вызывает появление внутренних напряжений и микротрещин, что обуславливает резкое падение прочностных характеристик камня.

Таблица 4.11 - Коэффициент стойкости цементно-песчаных растворов ( $R_{сжатие}$ , агр. р-р/ $R_{сжатие}$ , н.т.)

Составы	56	58	64	65	222	226	229	248
С-1	–	–	1,05	–	–	–	–	0,61
С-2	–	–	–	0,99	–	1,02	–	–
С-3	–	0,97	–	–	–	–	0,91	–
С-4	1,03	–	–	–	1,01	–	–	–

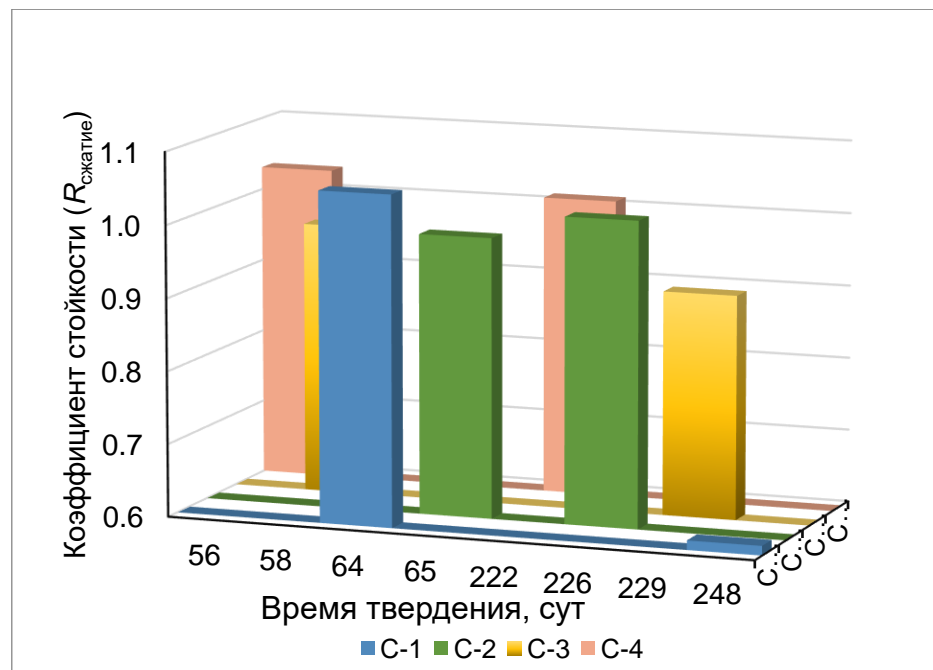


Рисунок 4.16 – Коэффициент стойкости цементно-песчаных образцов ( $R_{сжатие}$ )

Из представленных данных видно, что коэффициент стойкости при сжатии для состава С-1 к 8 месяцам составляет 0.613, в то время как для остальных цементов эта величина составляет: состав С-2 – 1,020, состав С-3 – 0,908, состав С-4 – 1,010. Испытания сульфоалюмоферритсодержащего цемента заводского изготовления (АО «Подольск-Цемент») проведенные по стандартной методике при сжатии также свидетельствуют о высокой его коррозионной стойкости.

#### 4.7 Определение водонепроницаемости модифицированных цементов

Водонепроницаемость бетонов определяли по коэффициенту фильтрации в соответствии с требованиями ГОСТ 12730.5; приготовление мелкозернистого бетона, выполнялось в соответствии с ГОСТ 30744. Результаты испытаний приведены в таблице 4.12 и рисунке 4.17.

Таблица 4.12 - Определение марки по водонепроницаемости образцов (W)

Шифр цементов	С-1	С-2	С-3	С-4
Время твердения, сут	58	56	58	54
Время, сек	96	214	221	270
Марка водонепроницаемости, W	6	10	10	12

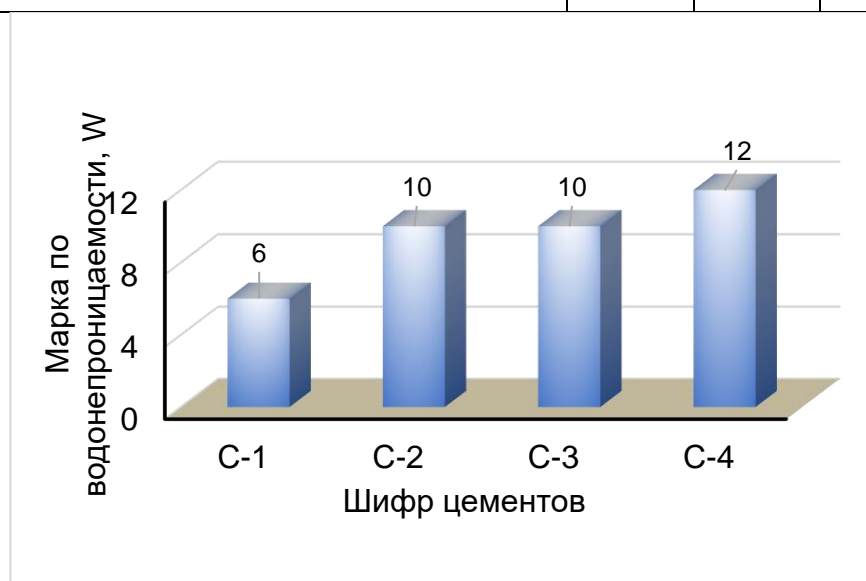


Рисунок 4.17 – Определение марки по водонепроницаемости образцов (W)

Как и ожидалось, из-за введения в бетонные смеси активных сульфатированных добавок значения коэффициента фильтрации уменьшились, т.е. бетон стал более водонепроницаемым из-за улучшения его микроструктуры, вызванного увеличением количества фазы «С-S-H-гель». В целом, марки разработанных модифицированных бетонов по водонепроницаемости попали в диапазон  $\geq W12$ . Из полученных результатов видно, что добавление тонкомолотого сульфатированных добавок увеличивает водонепроницаемость бетонов.



а)

б)

в)

Рисунок 4.18 – а) прибор АГАМА-2PM; б) кубические образцы цементов;  
в) прибор ELE

Образование плотной структуры цементного камня подтверждается результатами определения водонепроницаемости мелкозернистых бетонов на основе исследуемых цементов. Установлено повышение водонепроницаемости на 2-3 марки.

#### 4.8 Выводы

1. Введение сульфатированных клинкеров и гипса в портландцемент приводит увеличению скорости твердения цементов, особенно цементов содержания САК, что связано с более быстрой гидратацией добавки и ранним образованием этtringита;

2. Ускорение процессов гидратации портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров подтверждается данными по тепловыделению. Оно выше по сравнению с бездобавочным цементом;

3. При длительных сроках твердения в коррозионной среде (несколько месяцев) прочность композиционных цементов сохраняется на уровне контрольных, что связано с образованием плотной малопористой структурой цементного камня;

4. Коэффициент коррозионной стойкости композиционных составов, твердевших в морской воде более 200 сут, близок к 1, в то время как у портландцемента он составляет 0,6.

5. При добавлении к портландцементу сульфатированных клинкеров обеспечивается высокая водонепроницаемость камня. Марка по водонепроницаемости возрастает с W6 до W12.

## **ГЛАВА 5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРОВЕРКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ЦЕМЕНТОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА СООРУЖЕНИЙ ВО МЬЯНМЕ**

### **5.1 Опытно промышленная проверка разработанных цементов**

Промышленное испытание составов коррозионностойких цементов проведено на АО «Подольск-Цемент» в условиях производства и центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ). Были проведены эксперименты по направлениям: изучение влияния дисперсности и количества добавки сульфатированного клинкера на прочностные свойства композиционного цемента, возможность получения сульфатостойкого портландцемента и определение свойств мелкозернистых бетонов на его основе. Результаты испытаний представлены в приложениях 1 и 2.

### **5.2 Применение коррозионностойких бетонов для строительства морских гидротехнических сооружений**

Строительство морских сооружений во Мьянме требует соблюдения стандартов TCVN 4453:1995 и TCVN 11736:2017. При этом часто используется способ, предусматривающий подачу бетонной смеси по вертикальной трубе на дно оборудованного котлована. В процессе бетонирования труба постепенно поднимается вверх так, чтобы ее нижний конец оставался погруженным в укладываемую бетонную смесь не менее чем на 1 метр (рисунок 5.1).

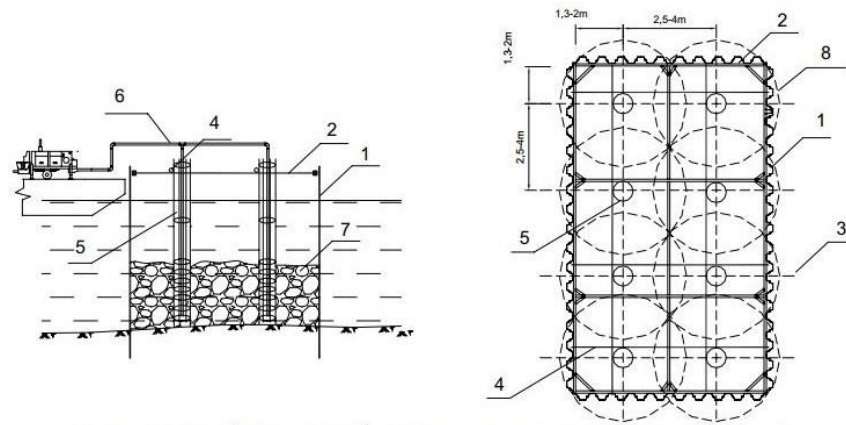


Рисунок 5.1 – Схема способа укладки бетонной смеси под водой при строительстве морских гидротехнических сооружений

1 - ограждение из стального шпунта; 2 - ограждающая рама; 3 - труба для фиксации вала решетки; 4 - локатор трубы; 5 - стальная клетка; 6 – труба для подачи бетонной смеси насосом; 7 - слой щебня; 8 - радиус подачи бетонной смеси

Автором использованы результаты исследований при изготовлении опытной партии бетонной смеси оптимального состава разработанного коррозионно-стойкого бетона при строительстве строительной компании Экономической корпорацией Мьянмы (МЕС) для строительства подводного часть поддержки на острове Большой Ко Ко в северной части Мьянмы.

### 5.3 Применение коррозионностойкого бетона для строительства береговых сооружений

Коррозионностойкие бетоны применяются при строительстве зданий и других гидротехнических сооружений береговой инфраструктуры. При строительстве морских сооружений сульфатостойкий цемент используется для повышения его устойчивости к морской воде. Обладая необходимой высокой водонепроницаемостью, коррозионностойкий бетон препятствует прохождению потока воды через корпус зданий и, тем самым, снижает проникновение в него солей, растворенных в морской воде [168].

#### **5.4 Технологическая схема производства коррозионностойкого бетона и его использования в жарких и влажных климатических условиях Мьянмы**

В настоящее время в Мьянме мы пытаемся разработать технологическую схему получения бетонных смесей с органо-минеральными модифицирующими добавками для коррозионностойких бетонов, пригодных для строительства морских гидротехнических сооружений.

Приготовление бетонной смеси, содержащей сульфатированных клинкеров, осуществлялось в следующем порядке :

- портландцемент смешивали с сульфатированными клинкерами и гипсом в смесителе для смешивания порошкообразных компонентов в течение 30 с. получить многокомпонентное вяжущее;

- одновременно в течение 30 с. смешанный песок со щебнем в смесителе для смешивания сухого сырья;

- полученное вяжущее смешивали с приготовленной смесью кварцевого песка и гранитного щебня в двухвальном смесителе для смешения сухих компонентов до получения однородной массы. Продолжительность перемешивания 45 с.;

- смешать СПЦ примерно с 30% воды от общего объема до получения раствора СПЦ;

- параллельно смешивали приготовленную сухую смесь с примерно 70% остатальной воды в двух вальном смесителе для влажных смесей в течение 90 с. до получения однородной сырьевой смеси;

- затем полученная смесь перемешивалась с раствором СПЦ в лопастной бетономешалке в течение 60 с. до получения однородной бетонной смеси ;

- по величине осадки конуса проверялась необходимая подвижность полученной бетонной смеси, после чего бетонная смесь вывозилась на строительную площадку автобетоносмесителем, откуда стационарным бетононасосом по трубопроводу подавалась на место установки. При этом продолжительность транспортировки приготовленной бетонной смеси не должна превышать 3 ч .

## 5.5 Расчет экономической эффективности разработанного коррозионностойкого бетона

В настоящее время в Мьянме для получения бетона для строительства морских гидротехнических сооружений применяют ПЦ местного производства, составы которых соответствуют ГОСТ 22266-2013, в том числе портландцемента с минеральными добавками типа сульфатированного клинкера, в количестве 5–15 % от массы связующего. Поэтому для оценки экономической эффективности разработанного коррозионно-стойкого бетона оптимального состава № 3 был разработан коррозионно-стойкий бетон на указанном сульфатостойком цементе, содержащем 86 масс.% портландцемент, 7 масс.% сульфоалюминатного клинкера и 7 масс.% гипса.

Экономическую эффективность разработанного коррозионно-стойкого бетона можно оценить, сравнив стоимость сырья, необходимого для приготовления 1м<sup>3</sup> бетонной смеси (таблицы 5.1 и 5.2). Цены на сырье на строительном рынке Мьянмы указаны по состоянию на сентябрь 2022 года.

Расчет стоимости 1м<sup>3</sup> бетонной смеси из разработанного бетона оптимального состава №3 и бетона сравнения представлен в таблице 5.3 и на рисунке 5.2.

Таблица 5.1 - Стоимость сырья для приготовления сульфатостойкого портландцемента

№ п/п	Материалов	Стоимость единицы измерения	
		Кьят	Рубли
1	ПЦ, кг	262	6,9
2	САК, кг	369	9,7
3	САФК, кг	308	8,1
4	СФК, кг	327	8,6
5	Гипс, кг	3754	98,8

Примечание: курс валют на сентябрь 2022 г.: 1 руб. ~ 38 мьямамских кьятов.

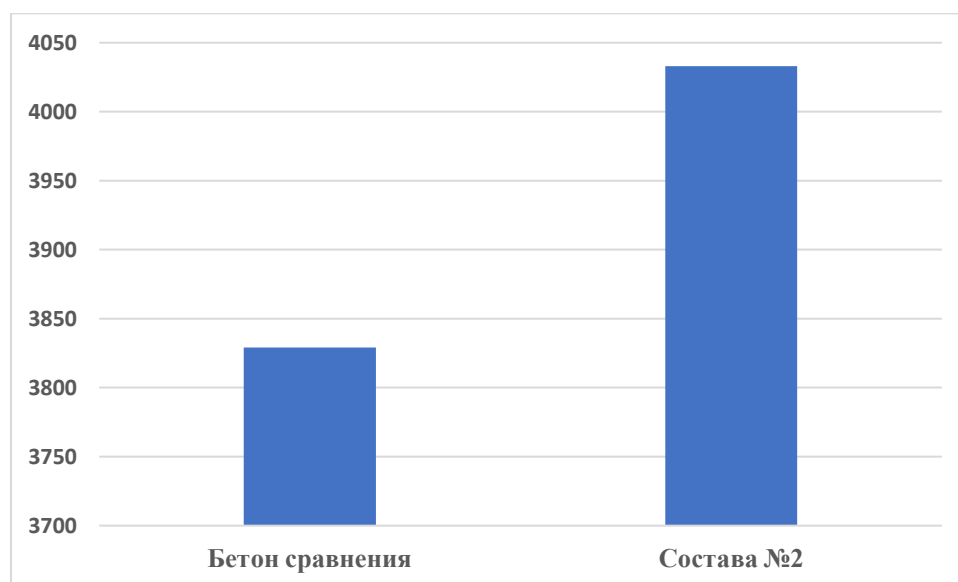


Таблица 5.2 - Стоимость 1м<sup>3</sup> бетонной смеси для получения СПЦ

Материалы	Единицы измерения	Расход на 1м <sup>3</sup> бетонной смеси	Стоимость за 1 м <sup>3</sup> конкретный смеси, кыят	Стоимость на 1 м <sup>3</sup> бетонной смеси, руб.
<b>Бетон сравнения</b>				
<i>ПЦ</i>	кг	258	67.596	1754,4
<i>САК</i>	кг	21	7.749	203,7
<i>САФК</i>	кг	21	6.468	170,1
<i>СФК</i>	кг	21	6.867	180,6
<i>ГИПС</i>	кг	21	78.834	2074,8
Всего			167.514	4 383,6

Таблица 5.3 - Стоимость 1м<sup>3</sup> бетонной смеси оптимального состава

<b>Бетон оптимального состава №3</b>				
<i>ПЦ</i>	кг	258	67.596	1754,4
<i>САК</i>	кг	21	7.749	203,7
<i>ГИПС</i>	кг	21	78.834	2074,8
Всего			154.152	4.032,9

Рисунок 5.2 – Сравнение стоимости 1м<sup>3</sup> бетонной смеси для получения СПЦ

Стоимость сырья для получения  $1\text{м}^3$  бетонной смеси, используемой для изготовления бетона оптимально разработанного состава, подходящего для строительства подводной части морских гидротехнических сооружений в Мьянме, содержащего как 86 % ПК, так и 7 % сульфоалюминатного клинкера и 7% гипса, всего на 203,7 руб. дороже бетона сравнения, содержащего портландцемент, из-за более высокой стоимости сульфатированных клинкеров по сравнению с портландцементом в Мьянме. Эта сумма очень значительно мала по сравнению с годовыми затратами на содержание и подготовку зданий от коррозии.

## 5.6 Выводы

1. Будет разработана и апробирована на практике технологическая схема и рекомендации, позволяющие получать коррозионно-стойкий бетон с модифицированной структурой с использованием локально доступного для Мьянмы сырья, обладающий требуемыми для его применения физико-механическими и эксплуатационными свойствами. при строительстве подводных частей морских гидротехнических сооружений.

2. Коррозионно-стойкий бетон оптимального состава, полученный в результате исследований, будет использован в Мьянме Экономической корпорацией Мьянмы (МЕС), примерно в 2024 году, для строительства подводной части опоры моста на острове Ко Ко, а также для установки защитного покрытия на подводные части строительных конструкций набережной Давэй при ее реконструкции, осуществляемой акционерным обществом Экономической корпорацией Мьянмы (МЕС).

3. Стоимость  $1\text{м}^3$  бетонной смеси разработанного оптимального состава СПЦ, содержащей 86 % ПЦ, 7 % гипса и 7 % сульфоалюминатного клинкера, всего на 203,7 руб. выше, чем у бетона сравнения, из-за более высокой стоимости сульфатированных клинкеров, импортируемых в Мьянму из Китая.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом физико-химических методов доказана возможность получения композиционных цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементных клинкеров ненормированного состава. При высокой степени гидратации композиционного цемента образуется большое количество мелкокристаллических кристаллогидратов, устойчивых при длительном твердении в воде и при воздействии агрессивной среды.

1. Гранулометрическим анализом установлено, что дисперсный состав композиционного цемента (КЦ), полученного совместным помолом портландцементного клинкера ненормированного состава и сульфатированных клинкеров, характеризуется бимодальным распределением частиц, фракции с размером 5-25 мкм и 35-65 мкм.

2. Рентгенофазовый анализ фракций композиционного цемента показал, что в тонкой фракции (5-25 мкм) в основном присутствуют минералы сульфатированных клинкеров, такие как сульфоалюминат и сульфоалюмоферрит кальция, алюминаты и алюмоферриты кальция из портландцементного клинкера и двуводный гипс. В грубой фракции (35-65 мкм) в основном сосредоточены силикаты кальция (алит и белит) из портландцементного клинкера.

3. Распределение минералов сульфоалюминат и сульфоалюмоферрит кальция в тонкой фракции композиционного цемента обуславливает повышение их гидравлической активности и в совокупности с портландцементом (ПЦ) ускоряют процессы гидратации и твердения разработанного цемента. Установлено, что композиционный цемент имеет характеризуется высокой степенью гидратации: 56-72% через 3 сут и 82-89% через 28 сут, что на 25-35% выше, чем у портландского цемента в те же сроки.

4. Определено, что оптимальные составы композиционного цемента, характеризующегося повышенными эксплуатационными характеристиками, содержат портландцементный клинкер ненормированного состава в количестве 80-90 %, сульфатированные клинкера – 5 - 10 % и гипса – 5 - 10 %.

5. Электронномикроскопическим анализом изучено формирование структуры цементного камня из композиционного цемента в сравнении с портландским. Установлено, что в композиционных составах образуется большое количество мелкокристаллических кристаллогидратов этtringита с размером  $l = 5-10$  мкм, которые сохраняются при длительном твердении в воде и при воздействии агрессивной среды.

6. Установлено, что за счет формирования мелкокристаллических кристаллогидратов этtringита происходит формирование плотного, цементного камня с пониженной пористостью. Пористость композиционного цементного камня составляет через 28 сут 15-17%, в сравнении с портландцементным камнем с пористостью 25-30%, что в 1,5-2 раза ниже.

7. Физико-механические испытания композиционных цементов показали, что он характеризуется повышенной прочностью, прочность на сжатие составляет  $R_{сж} = 52-55$  МПа, что на 10-15% выше портландского ( $R_{сж} = 43-45$  МПа).

8. Формирование плотного, низкопористого цементного камня с повышенной прочностью при твердении разработанного композиционного цемента обуславливает высокую коррозионную стойкость. Коэффициент стойкости при хранении цементного камня в 5-ти% растворе  $Na_2SO_4$  превышает единицу, при этом  $K_{ст}$  у портландцемента составляет  $\sim 0,6$ . Определено, что при твердении в морской воде более 200 суток коэффициент стойкости КЦ близок к единице, это позволяет рекомендовать разработанные композиционные цементы для строительства портовых сооружений и объектов в прибрежной морской зоне.

9. Микроскопическим методом анализа в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом установлено, что проникновение в глубь цементного камня из композиционного цемента сульфатных ионов составляет  $\sim 0,5$  мм, у портландцементного – 3-5 мм (300-500 мкм) через 360 сут хранения в агрессивной среде. При этом химическим методом анализа определена кинетика поглощения ионов  $SO_4^{2-}$  из агрессивных растворов, показывающая интенсивное проникновение сульфат-ионов в портландцементный камень. Установлено, что проникновение сульфат-ионов в цементный камень композиционного цемента

после 30 сут останавливается, т.е. между цементным камнем и агрессивных раствором устанавливается химическое равновесие, что согласуется с ранее опубликованными данными другими учеными и не противоречит им.

10. Проведено опытно-производственное апробирование результатов исследования, разработаны рекомендации по получению композиционных цементов оптимального вещественного состава и дисперсности компонентов с повышенной коррозионной стойкостью на основе портландцементных клинкеров ненормированного состава и сульфатированных клинкеров, таких как сульфоалюминатный и сульфоалюмоферритный клинкера, и выпущены опытно-промышленные партии цементов.

11. Показано, что введение в состав мелкозернистого бетона разработанных композиционных вяжущих позволяет повысить марку бетона по водонепроницаемости с W6 до W12.

**Перспективы и рекомендации дальнейшей разработки темы диссертации** заключаются в дальнейшем исследовании и совершенствовании составов композиционных вяжущих путем использования новых видов модификаторов и пластификаторов для создания эффективных бетонов с повышенными прочностными и эксплуатационными характеристиками.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Николаев Н.И. Исследование влияния полимерных буферных жидкостей на прочность контакта цементного камня с породой / Н.И. Николаев, Х. Лю, Е.В. Кожевников // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. –2016. –№ 18. – С.16–22.
2. Мелехин А.А. Анализ факторов, влияющих на долговечность цементного камня за обсадной колонной / А.А. Мелехин, Н.И. Крысин, Е.О. Третьяков // Нефтепромысловое дело. – 2013. – № 9. –С.77–82.
3. Куницких А.А. Исследование и разработка расширяющих добавок для тампонажных составов / А.А. Куницких // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. –№ 16. – С. 46–53.
4. Николаев Н.И. Повышение качества крепления скважин с горизонтальными участками / Н.И. Николаев, Е.В. Кожевников // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2014. – № 11. – С. 29–36.
5. Мерзляков М.Ю. Исследование технологических свойств аэрированных тампонажных составов с включением в них полых алюмосиликатных микросфер / М.Ю. Мерзляков, А.А. Яковлев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. – № 14. – С. 13–17.
6. Ашрафьян М.О. Современные технологии и технические средства для крепления нефтяных и газовых скважин: монография / М.О. Ашрафьян и [и др.]. – Краснодар: Просвещение – Юг. – 2003. – С. 368 .
7. Москвин В.М. коррозия бетона. / В.М. Москвин. –М: Промстройиздат. – 1952. – С. 315.
8. Миронов С.А. О структуре и прочности бетона, подвергнутого пропариванию / С.А. Миронов – В кн: Структура, прочность и деформации бетонов. М.: Стройиздат. – 1966. – С. 68-79.

9. Александровский С.В. Коррозия железобетона и методы защиты / С.В. Александровский, и др. – М: Промиздат. – 1962. – С. 215.
10. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Петросян. – М: Стройиздат. – 1979. – С. 456.
11. Полак А.Ф. Теория твердения минеральных вяжущих веществ / А.Ф. Полак – М: Стройиздат, 1965-321 с.
12. Шейкин А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня / А.Е. Шейкин, и др. – М: Стройиздат. – 1974. – С. 300.
13. Шестоперов С.В. Долговечность бетона / С.В. Шестоперов – М: Стройиздат. – 1966. – С. 472.
14. Москвин В.М. и др. Коррозия железобетона и методы защиты / В.М. Москвин и др. – М: Стройиздат, 1962. – С. 215.
15. Юнг В.Н. Основы технологии вяжущих веществ / В.Н. Юнг – М: Простройиздат, 1951. – С.134.
16. Астреева О.М. Изучение процессов гидратации цемента методом петрографического анализа / О.М. Астреева, Л.Я. Лопатникова. – М: Промстройиздат, 1954. – С. 25.
17. Lea F.M. Chemistry of Cement and concrete / F.M. Lea, C.H. Desch. – London. – 1951. – С. 602.
18. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – С. 464.
19. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы / Т.В. Кузнецова. – М.: Стройиздат. – 1986. – С. 208.
20. Кузнецова Т.В. Микроскопия материалов цементного производства / Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко. – М.: ИПЦ. – 2007. – С. 301.
21. Wang Y. The third cement series in China / Y. M. Wang, M. Z. Su // 3 BISCC. – 1993. – P. 36–40.
22. Odler Ivan. Expansive cements. Type K expansive cement / Odler Ivan // Special Inorganic Cements. – 2000 – P. 325-326.
23. Wang Lan. Hydration of calcium sulfoaluminate cements / Wang Lan, F. P. Glasser // Advances in Cement Research. – 1996 – Vol. 8 - № 31, July. – P. 127-134.

24. Sharp J. H. Calcium sulfoaluminate cements – low energy cements, special cements or what? / J. H. Sharp, C. D. Lawrence, Yang R. // *Advances in Cement Research*. – 1999. – Vol. 11. – № 1, Jan. – P. 3-13.
25. Mehta P.K. Morphology of Calcium Sulfoaluminate Hydrates / P.K. Mehta. – *Journ/ Am/ Cerk.Soc.* – 1969. – V. 52, N 8. –P.521– 522.
26. Будников П.П. Исследование процессов гидратации и твердение расширяющихся цементов / П.П. Будников, И.В. Кравченко // *Труды НИИ Цементы*, вып. – № 4. – 1951. – С. 121-124.
27. Дэвис. Химия цемента / Дэвис. // *Международный конгресс по химии цемента* – М: Госстройиздат. – № 3. – 1958. – С. 281-282.
28. Толочкова М. Г. Изучение процессов, протекающих при сульфатной коррозии ПЦ / М. Г. Толочкова. – Автореферат. Москва. –1958. – С. 13-16.
29. Горшков В.С. Термография строительных материалов / В.С. Горшков. – М: Стройиздат. – 1963. – С. 287.
30. Роян С.М. Сульфатостойкость цементов с активными добавками вулканического происхождения / С.М. Роян, В.В. Мышляева, К.В. Тандилова // *Труды НИИ Цементы*. – № 9. – 1956. – С. 213.
31. Торопов Н.А. Химия цементов / Торопов Н.А. – М: Промстройиздат. – 1956. – С. 109.
32. Паркер Т. Химическая технология цемента / Т. Паркер. // *Международный конгресс по химии цемента*. – М: Госстройиздат. №. 3. – 1958. – С. 231.
33. ГОСТ 22266-76. Цемент сульфатостойкий.
34. Осокин А. Сульфожелезистые цементы и их свойства / А. Осокин, Ю.Р. Кривобородов // *Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева*. – 1985.-Вып. 137. – С. 23–29.
35. Самченко С. В. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов / С. В. Самченко, Д. А. Зорин // *Техника и технология силикатов*. – 2006. – Т. 13, № 2. – С. 84–87.
36. Самченко С. В. Электронно-микроскопические исследования цементного камня, подвергнутого сульфатной агрессии / С. В. Самченко // *Цемент и его применение*. – 2005. – № 1. – С. 10–11.



37. Осокин А.П. Модифицированный портландцемент / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова. – М.: Стройиздат. – 1993. – С. 328.
38. Самченко С.В. Роль процессов при синтезе силикатных соединений в химии цемента / С.В. Самченко // Техника и технология силикатов. – Т. 25. №1. – 2018. – С. 2 – 6.
39. Бутт Ю.М. Портландцементный клинкер / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Стройиздат, 1967. – С. 304.
40. Тимашев В.В. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов / В.В. Тимашев. – М.: Наука, 1986. – С. 424.
41. Кузнецова Т.В. Взаимосвязь структуры и свойства расплавов сульфоферритных и сульфоалюмоферритных клинкеров / Т.В. Кузнецова, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко // Журнал прикладной химии, том 65, вып. 3. – 1992. – С. 578–583.
42. Осокин А.П. Свойства расплавов сульфоферритных и сульфоалюмоферритных клинкеров / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко // Техника и технология силикатов. – 1994. Т. 1. №3-4. – С. 7–10.
43. Кривобородов Ю.Р. Цементные минералы и их твердые растворы минералов / Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2020. – С. 176.
44. Wang J. A quantitative study of paste microstructures and hydration characters of sulphoaluminate cement / J. Wang J., M. Su // 9th ICCS. – Delhi. – 1992. – v.4. – P. 454-461.
45. Зорин Д.А. Применение расширяющихся цементов на основе сульфоферрита кальция в строительстве / Д.А. Зорин // Техника и технология силикатов. – 2019. Т. 26. № 1. – С. 21-25.
46. Samchenko, S.V. Corrosion-resistant cements based on sulfated clinkers / S.V. Samchenko, O.V. Zemskova, D.A. Zorin // American Concrete Institute, ACI Special Publication. – 2018-June (SP 326). – P. 234-237.
47. Krivoborodov Y. R. Chemistry composition and properties of sulfated cements / Y. R. Krivoborodov, S.V. Samchenko, T.V. Kouznetsova // American Concrete Institute, ACI Special Publication. – 2018-June (SP 326). – P. 154-161.

48. Кривобородов Ю.Р. Цементы с повышенной коррозионной стойкостью / Ю.Р. Кривобородов, П.М. Верещагин, С.В. Самченко, Е.Н. Анпилогова // Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. Науч.-техн. сб. – М.: ООО «ИРЦ Газпром». – 2004. – №4 – С. 8-16.
49. Кривобородов Ю.Р. Разновидности тампонажных цементов и их свойства / Ю.Р. Кривобородов, И.А. Ключов, А.А. Фролов, С.В. Самченко // Обзорная информация. Серия "Бурение газовых и газоконденсатных скважин". – М.: ООО "ИРЦ Газпром". – 2003. – С. 70.
50. Кузнецова Т.В. Состав, свойства и применение специальных цементов / Т.В. Кузнецова, Ю.Р. Кривобородов // Технологии бетонов. – 2014. – №2. – С. 8–11.
51. Харченко А.И. Применение расширяющихся цементов для набрызгбетона в тоннельном строительстве / А.И. Харченко, И.Я. Харченко, В.А. Алексеев, С.И. Баженова // Вестник МГСУ. – 2019. – Т. 14. – № 11 (134). – С. 1438-1448.
52. Харченко И.Я. Применение расширяющихся цементов для фиброна брызгбетона при строительстве подземных сооружений / И.Я. Харченко, А.И. Харченко, В.А. Алексеев, Д.А. Баженов // Вестник МГСУ. – 2017. Т. 12. № 3 (102). – С. 334–340.
53. Kharchenko I.Ya. Expanding cements hardening within the limited deformations conditions / I.Ya. Kharchenko, A.P. Pustovgar, S.A. Pashkevich, A.V. Eremin, I.S. Ivanova, Yu.M. Bazhenov, A.I. Kharchenko // Magazine of Civil Engineering. – 2017. – № 7 (75). – P. 161-170.
54. Кузнецова Т.В. Химия и технология расширяющихся и напрягающих цементов / Т.В. Кузнецова. – М.: ВНИИЭСМ. – 1980. – С. 60.
55. Осокин А.П. Состав и свойства специальных цементов / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов // Технологии бетонов. – 2006. – №4. – С. 26-28.
56. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы / Т.В. Кузнецова. – М.: Стройиздат. – 1986. – С. 208.

57. Кривобородов Ю.Р. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров / Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко. – М.: ВНИИЭСМ. – 1991. – С. 55.
58. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе / Самченко С.В. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2004. – С. 120.
59. Кривобородов Ю.Р. Состав и свойства расширяющихся цементов / Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко. – учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2004. – С. 54.
60. Samchenko S.V. Influence of fineness of expansive components on cement properties / S.V. Samchenko, D.A. Zorin // Cement – Wapno – Beton, vol. XIII/LXXV, Krakow, Polska. – 2008. – №5. P.254–257.
61. Зорин Д.А. Размалываемость расширяющих цементных добавок / Д.А. Зорин // Техника и технология силикатов. – 2019. – Т. 26. № 3. – С. 90–93.
62. Самченко С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов / С.В. Самченко. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2005. – С. 154.
63. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства / Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко. – М.: МИКХиС. – 2007. – С. 304.
64. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня / С.В. Самченко. Монография – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ.–2016.–С.284. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/49874>
65. Kharchenko I.Ya. Expanding cements hardening within the limited deformations conditions / I.Ya. Kharchenko, A.P. Pustovgar., S.A. Pashkevich, A.V. Eremin, I.S. Ivanova, Yu.M. Bazhenov, A.I. Kharchenko // Magazine of Civil Engineering. – 2017. – № 7 (75). – P. 161-170.
66. Krivoborodov Y.R. Structure formation of cement paste at hydration of sulphoferrite cements / Y.R. Krivoborodov, S.V. Samchenko // 12th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC). Montreal, Canada. – 2007. – P. 1006.

67. Борисов И.Н. Особенности гидратации и набора прочности сульфоферритных клинкеров и специальных цементов на их основе / И.Н. Борисов, А.А. Гребенюк // Цемент и его применение. – 2019. – № 3. – С. 88-91.
68. Кравченко И.В. Высокопрочные и особо быстротвердеющие портландцементы / И.В. Кравченко, М.Т. Власова, Б.Э. Юдович. – М., Стройиздат. – 1971. – С. 231.
69. Самченко С.В. Получение специальных цементов отдельным помолом на ОАО «Подольск-Цемент» / С.В. Самченко, И.Ю. Бурлов, И.В. Бурыгин // Вестник БГТУ. Белгород. – 2005. – №10. – С. 266-269.
70. Кузнецова Т.В. Специальные цементы / Т.В. Кузнецова, М.М. Сычев, А.П. Осокин, В.И. Корнеев, Л.Г. Судакас. – СПб.: Стройиздат. –1997. – С. 314.
71. Кузнецова Т.В. Напрягающий цемент из сульфоалюминатного клинкера / Т.В. Кузнецова, В.И. Жарко, С.Г. Безрукова // Цемент. –1978. – №1. – С. 12-14.
72. Назарова А.В. Эффективные способы минимизации усадочного трещинообразования в цементобетоне / А.В. Назарова, К.С.Р. Ал-Маршди, Д.С. Коваленко // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. –2017. – № 2 (124). – С. 65-70.
73. Samchenko S.V. Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation / S.V. Samchenko, T.V. Kouznetsova // Cement, Wapno, Beton. – 2014. T. 2014. – № 5. – P. 317-322.
74. Самченко С.В. Сульфатостойкие цементы на основе сульфатированных клинкеров / С.В. Самченко, И.Ю. Бурлов, А.А. Суворова // Вестник БГТУ. Научно-теоретический журнал. Белгород. – 2005. – №10. – С. 348-351.
75. Бучкин А.В. Степанова В.Ф. Цементные композиции повышенной коррозионной стойкости, армированные базальтовыми волокнами / А.В. Бучкин //Строительные материалы. – №7. – 2006. – С. 82-83.
76. Крамар Л.Я. Бетоны высокой сульфатостойкости / Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Е.А. Гамалий // Цемент и его применение. –2011. – № 4. – С. 127-131.
77. Кондрашов Г.М. Коррозионная стойкость бетонов, модифицированных латексами винилового ряда / Г.М. Кондрашов // Бетон и железобетон. – 2006. – № 5. – С. 22-25.

78. Калашников В.И. Коррозионная стойкость цементно-песчаных растворов в агрессивной среде / В.И. Калашников, К.Н. Махамбетова. // Строительные материалы №11. – 2010. – С. 12-13.
79. Некрасов К.Д. Легкие жаростойкие бетоны на пористых заполнителях / К.Д. Некрасов, М.Г. Масленникова. - М.: Стройиздат. – 1982. – С. 152.
80. Кривобородов Ю.Р. Структурные изменения в огнеупорных бетонах на основе алюминатов кальция / Ю.Р. Кривобородов, Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко // Новые огнеупоры ISSN 1683-4518, №3. – 2018 – С. 45-49
81. Кравченко И.В. Глиноземистый цемент / И.В. Кравченко. –М.: Госстройиздат. – 1960. – С. 175.
82. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат. – 1988 – С. 272.
83. Некрасов К.Д. Тяжелый бетон в условиях повышенных температур / К.Д. Некрасов, В.В. Жуков, В.Ф. Гуляева. – М.: Стройиздат. – 1972. – С. 128.
84. Абзаев Ю.А. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция / Ю.А. Абзаев, Ю.С. Саркисов, Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко, А.А. Клопотов, В.Д. Клопотов, Д.А. Афанасьев // Инженерно-строительный журнал. – №3. – 2014. – С. 56-62.
85. Зорин Д.А. Размолоспособность глиноземистого шлака / Д.А. Зорин // Перспективы науки. – 2021. – № 2 (137). – С. 175-178.
86. Samchenko S.V. Usage aluminiferous waste in the production of aluminate cements / S.V. Samchenko, Y.R. Krivoborodov, I.Y. Burlov // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Survey- ing Geology and Mining Ecology Management, SGEM 17(62). – 2017. –P. 465-472. DOI: 10.5593/sgem2017/62/S26.059.
87. Кривобородов Ю.Р. Применение вторичных ресурсов для получения цементов / Ю.Р. Кривобородов, А.Ю. Бурлов, И.Ю. Бурлов // Строительные материалы. – 2009. №2. – С. 44-45.
88. Бурлов Ю.А. Способ получения цементного клинкера / Ю.А. Бурлов, В.П. Мелихов, Ю.Р. Кривобородов, И.Ю. Бурлов, С.Н. Федулов, С.В. Самченко. – Патент РФ №2040497. – С 04 В 7/00 БИ. – № 21. –1995.

89. Самченко С.В. Термодинамическая оценка влияния карбоната кальция на гидратацию цемента / С.В. Самченко, Н.И. Кудряшов, А.Ю. Гуркин // Техника и технология силикатов. – 2020. –Т. 27. – №1. –С.7–12.
90. Самченко С.В. Свойства цементных композитов на основе известняка в зависимости от его гранулометрического состава / С.В. Самченко, О.В. Александрова, А.Ю. Гуркин // Вестник МГСУ. –2020. –Т. 15. Вып. 7. –С.999–1006. DOI: 10.22227/1997-0935.2020.7.999- 1006.
91. Юдович Б.Э. Клинкер особобыстротвердеющего цемента / Б.Э. Юдович, Г.И. Писарева, В.В. Птицын, В.П. Рязин, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Бурыгина // А.с. № 1501481. – 2019. – С. 45-47.
92. Кравченко И.В. Химия и технология специальных цементов / И.В. Кравченко, Т.В. Кузнецова, М.Т. Власова, Б.Э. Юдович // -М.: Стройиздат. – 1979. – С. 208.
93. Корнеев, В.И. Словарь «Что» есть «что» в сухих строительных смесях / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля // СПб.: НП Союз производителей сухих строительных смесей. – 2004. – С.312.
94. Безбородов, В.А. Сухие смеси в современном строительстве / В.А. Безбородов, В.И. Белан, П.И. Мешков и др. // Под ред. В.И. Белана. – Новосибирск: НГАСУ. –1998. – С. 94.
95. Урецкая, Е.А. Сухие строительные смеси: материалы и технологии / Е.А. Урецкая, Э.И. Батяновский // Научно-практическое пособие. – Минск: НПООО Стринко. – 2001. – С. 208.
96. Дергунов С. А. Модификация сухих строительных смесей / С.А. Дергунов, В.Н. Рубцова // Сборник докладов 6-ой международной научно-технической конференции «Современные технологии сухих смесей в строительстве «MixBUILD». – СПб. – 2004. – С. 30-35.
97. Осокин А. П. Особокоррозиестойкий цемент для ремонтно-восстановительных работ / А.П. Осокин // Цемент и его применение. – 2000. – No 5. – С. 35–38.

98. Осокин, А. П. Технология получения и свойства особокоррозионностойкого цемента / А.П. Осокин, З.Б. Энтин, И.С. Пушкарев // Цемент и его применение. – 2001. – № 6. – С.17–19.
99. Кузнецова Т. В. Химия, состав и свойства специальных цементов / Т.В. Кузнецова, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко // Материалы научно-практической конференции «Химия, химическая технология на рубеже тысячелетия». – Томск. – 2000. – №1. – С. 96–98.
100. Осокин, А.П. Модифицированный портландцемент / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова. – М: Стройиздат. –1993. – С. 328.
101. Мечай А. А. Формирование состава и структуры продуктов гидросиликатного твердения в присутствии сульфоминеральных добавок / А.А. Мечай, Е.И. Барановская // Цемент и его применение. – 2010. – №5. – С. 128-133.
102. Осокин А. П. Свойства расширяющихся цементов и их применение / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов // Цемент и его применение. – 2004. – №6. – С. 43–46.
103. СП 63.13330.2018. Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. – М.: Стандартинформ. – 2019. – С. 16.
104. American Concrete Institute (ACI). Building Code Requirements for Structural Concrete, ACI Committee 318. Michigan: Farmington Hills. – 2010. –P. 132.
105. Australian Standard (AS3600). Design Properties of Materials, Concrete Structures, Standards Association of Australia. – 2001. – P. 48.
106. British Standards Institution BS TN 12390-3. Testing Hardened Concrete, part.1 London: Compressive Strength of Test Specimens. – 2009. – P. 3.
107. Несветаев Г. В. Применение модификаторов с целью управления модулем упругости бетона / Г.В. Несветаев // Новые научные направления строительного материаловедения: материалы академических чтений РААСН. Ч. 2. – Белгород. –2005. – С. 51–55.
108. Несветаев Г. В. Самоуплотняющиеся бетоны: модуль упругости и мера ползучести / Г.В. Несветаев, А.Н. Давидюк // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С. 68–71.

109. Несветаев Г. В. Модуль упругости цементного камня с суперпластификаторами и органоминеральными модификаторами с учетом его собственных деформаций при твердении / Г.В. Несветаев, Г.С. Кардумян // Бетон и железобетон. – 2013. – No 6. – С. 10–13.
110. О регулировании модуля упругости и ползучести высокопрочных бетонов с модификатором МБ-50С/ С.С. Каприелов, Н.И. Карпенко, А.В. Шейнфельд, Е.Н. Кузнецов // Бетон и железобетон. – 2003. – No 6. – С. 8–12.
111. ГОСТ 24452-80 Бетоны. Метод определения призмочной прочности, модуля упругости и коэффициента Пуассона. – М.: Стандартинформ. – 2008. – С. 13.
112. Krizova K. Evaluation of static modulus of elasticity depending on concrete compressive strength / K. Krizova, R. Hela // Int J Civil Environmental Eng. – 2015. – No. 9(5). – P. 656.
113. Берг О. Я. Высокопрочный бетон / О.Я.Берг, Е.Н Щербаков, Г.Н. Писанко. – М.: Стройиздат. – 1971. – С. 207.
114. Alexander M. G. Aggregates in concrete – an assessment of their role / M.G. Alexander, D.E. Davis // Concrete. – 1991. – No. 59. – P. 10–20.
115. De Arruda AM Influence of coarse aggregate on concrete's elasticity modulus / Dos Santos AC, De Arruda AM, Da Silva TJ et al. // Acta Scientiarum Dent Tech. – 2017. – No. 39. – P. 17–25.
116. Маилян Д. Р. Регулирование жесткости и прочности железобетонных балок варьированием модуля упругости бетона / Д.Р. Маилян, Г.В. Несветаев // Вестник ТГАСУ. – 2018. – Т. 20, No 4. – С. 86–91.
117. Несветаев Г. В. О прочности бетона с каркасной структурой / Г.В. Несветаев, С.В. Халезин // Научное исследование. – 2015. – Т. 7, No 3. – С. 154.
118. Бабков В. В. Структурообразование и разрушение цементных бетонов / В.В. Бабков, В. Н. Мохов, С.М. Капитонов, П.Г. Комохов // ГУП «Уфимский полиграфкомбинат». – Уфа. – 2002. – С. 376.
119. Nassif H. H. Effect of pozzolanic material and curing methods on the elastic modulus of HPC / H.H. Nassif, H. Najm, N. Suksawang // Cement and Concrete Composites. – 2005. – Vol. 27. – P. 661–670.



120. Тамразян А.Г. Механика ползучести бетона: моногр. / А.Г. Тамразян, С.Г. Есяян. – М.: МГСУ. – 2012. – С. 324.
121. Skalny I. Physico-chemical Phenomena at the Cement Paste. Aggregate Interface / I. Skalny, S. Mindess // 10th Int. Symp. React. Solids, Dijon, 27 Aug.–1 Sept. 1984. – P. 134–136.
122. Karen L. Scrivener A Study of the Interfacial Region between Cement Paste and Aggregate in Concrete / Karen L. Scrivener, Alison K. Crumbie, P.L. Pratt // Bond. Cementitious Compos.: Symp., Boston, Mass., Dec. 2– 4, 1987. – Pittsburgh (Pa). – 1988. – P. 87–88.
123. Маилян Д. Р. Деформационные свойства и параметрические точки бетонов каркасной структуры / Д.Р Маилян, Г.В. Несветаев, С.В. Халезин, А.А. Горцевской // Инженерный вестник. – Дона. – 2018.– No2.– P. 97–99. [Ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2018/4941](http://Ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2018/4941).
124. Depeng Chen. Degradation of Dynamic Elastic Modulus of Concrete under Periodic Temperature-Humidity Action / Depeng Chen, Jiajia Zou, Liang Zhao et al. // Materials. – 2020. – Vol. 13(3). – P. 611. DOI: 10.3390/ma13030611
125. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. Школа. –1981. – С. 335.
126. Горшков В. С. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства: справ. пособие / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, А.В. Абакумов. – М.: Стройиздат. –1995. – С. 576.
127. Lafuente B. The power of databases the RRUFF project / B. Lafuente et al. // Highlights in Mineralogical Crystallography. – 2020. – P. 215. [https:// rruff.info/](https://rruff.info/).
128. Rana Md Nasim Influence of chemical additive on the physical and mechanical properties of cement-bonded composite panels made from jute stick / Islam Md Nazrul, Nath Suresh Kumar, Das Atanu Kumar, Ashaduz- zaman Md, Shams Md Iftexhar // Journal of Building Engineering. – 2020. September 31. DOI: 10.1016/j.jobe.2020.101358.
129. Горшкова А. В. Сухие строительные смеси с модифицирующей добавкой на основе торфа / А.В. Горшкова. – Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Томск. – 2015. – С. 161.

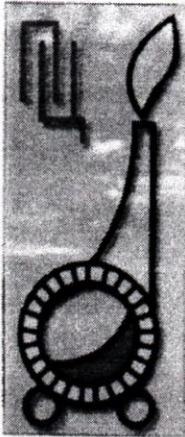
130. Zaprudnov V, Sanaev V, Sergey, Karpachev S, Levushkin D, Gorbacheva G / *Materials Science Forum.* – 2019. – P. 69–76. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.972.69.
131. Azadi Mohammad Reza Optimization of cement-based grouts using chemical additives / Azadi Mohammad Reza, Taghichian Ali, Taheri Ali// *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering.* – 2017. – No 9(4). – P. 623–637. DOI: 10.1016/.
132. Копаница Н.О. Применение нанодисперсного кремнезема в производстве строительных смесей / Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов, О.В Демьяненко // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета.* – 2016. No 5 (58). – С. 140–150.
133. Smyatskaya J Technology for Producing Peat Heat-Insulating Boards Using Organosilicon Polymers / J Smyatskaya, L Voropai, A Sinitsyn, G Tikhanovskaya, O Yukhtarova // *E3S Web of Conferences.* Publisher: EDP Sciences. – 2020. –No 4/15. – P. 161–165.
134. Копаница Н. О. Влияние добавки термомодифицированного торфа на технологические свойства строительных смесей для 3d-печати / Н.О. Копаница, Е.А. Сорокина, О. В. Демьяненко // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета.* –2018. –No 4. – С.122–134.
135. Коренькова С. Ф. Добавки к бетонам : Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси / Коренькова С.Ф // *Часть I : справочник.* Санкт-Петербург : НПО «Профессионал». – 2007. – С. 236–265.
136. Копаница Н. О. Стеновые строительные материалы на основе модифицированных торфов Сибири / Н.О. Копаница, Ю.С. Саркисов, А.И. Кудяков. – монография. Томск : Изд-во ТГАСУ. –2013. – С. 295.
137. Kopanitsa N. Demyanenko O. Additives for Cement Compositions Based on Modified Peat / N. Kopanitsa, Y. Sarkisov, A. Gorshkova, O. Demyanenko // *AIP Conference Proceedings.* –2016. – P. 1698. 070015. 070015-0-070015-5.
138. Крамар Л. Я. Модификаторы цементных бетонов и растворов / Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, Е.А. Гамалий, Т.Н. Черных, В.В. Зимич // *Технические*

- характеристики и механизм действия. – Челябинск : ООО «Искра-Профи». – 2012. – С. 202.
139. ГОСТ 310.5-88 Цементы. Метод определения тепловыделения. – М., ИПК Издательство стандартов. – 2003. – С. 6.
140. ASTM C1679-17. Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. ASTM International. – West Conshohocken. PA. –2017.
141. ASTM C1702-17. Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry. ASTM International. – West Conshohocken. PA. –2017.
142. Linderoth O. Long-term cement hydration studies with isothermal calorimetry / O. Linderoth, L. Wadsö, D. Jansen // *Cement and Concrete Research*. – 2021. – vol. 141. (106344).
143. Scrivener K. Advances in understanding cement hydration mechanisms / K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, A. Kunhi Mohamed // *Cement and Concrete Research*. – 2019. – vol. 124. (105823).
144. De Weerd K. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing lime stone powder and fly ash / K. De Weerd, M.B. Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – vol. 41. – P. 279–291.
145. Jansen D. The early hydration of ordinary Portland cement (OPC): an approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD / D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffler, B. Lothenbach, J. Neubauer // *Cement and Concrete Research*. – 2012. – vol. 42. – P. 134–138.
146. Berodier K. Evolution of pore structure in blended systems / K. Berodier, K. Scrivener // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – vol. 73. – P. 25–35.
147. Ding X. Experimental study on long-term compressive strength of concrete with manufactured sand / X. Ding, C. Li, Y. Xu, F. Li, S. Zhao // *Constr. Build. Mater.* – 2016. – vol. 108. – P. 67–73.
148. Иванов И. М. Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения

- цемента / И.М. Иванов, Д.В. Матвеев, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2017. – Т. 17, №2. – С. 42–49.
149. Skibsted J. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends / J. Skibsted, R. Snellings // Cement and Concrete research. – 2019. – vol. 124. – P. 1–16.
150. Lothenbach B. Supplementary cementitious materials // B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton // Cement and Concrete research. – 2011. – vol. 41. – P. 1244–1256.
151. Skibsted J. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends / J. Skibsted, R. Snellings // Cement and Concrete Research. – 2019. – vol. 124 . – P. 105.
152. Hu J. Comparison between the effects of superfine steel slag and superfine phosphorus slag on the long-term performances and durability of concrete / Hu J. // Journal Therm. Anal. Calorim. – 2017. – vol. 128. – P. 1251–1263.
153. Königsberger M. Validated hydration model for slag-blended cement based on calorimetry measurements / M. Königsberger, J. Carette // Cement and Concrete Research. – 2020. – vol. 128 . – P. 109.
154. Ушеров-Маршак А. В. Калориметрический мониторинг ранних стадий твердения цементов в присутствии добавок / А.В. Ушеров-Маршак, А.В. Кабусь // Неорганические материалы. – 2013. – т. 49 №4. – С. 449–452.
155. Адамцевич А. О. Использование калориметрии для прогнозирования роста прочности цементных систем ускоренного твердения / А.О. Адамцевич, С.А. Пашкевич, А.П. Пустовгар // Инженерно-строительный журнал. – 2013. – №3. – С. 36–42.
156. Wadsö L. Operational issues in isothermal calorimetry / L. Wadsö // Cement and Concrete Research. – 2010. – vol. 40. – P. 1129–1137.
157. Bogner A. Early hydration and microstructure formation of Portland cement paste studied by oscillation rheology, isothermal calorimetry,  $^1\text{H}$  NMR relaxometry, conductance and SAXS / A. Bogner, J. Link, M. Baum, M. Mahlbacher, T. Gil-Diaz, J. Lutzenkirchen, T. Sowoidnich, F. Heberling, T. Schafer, H.M. Ludwig, F. Dehn, H.S. Muller, M. Haist // Cement and Concrete Research. – 2020. – vol. 130. – P. 977.

158. De Matos P.R. Use of recycled water from mixer truck wash in concrete: effect on the hydration, fresh and hardened properties / P.R. De Matos, L.R. Prudencio Jr., R. Pilar, P.J.P. Gleize, F. Pelisser // *Constr. Build. Mater.* – 2020. – vol. 230. – P. 116.
159. John E. The influence of the chemical and physical properties of C-S-H seed on their potential to accelerate cement hydration / E. John, J.D. Epping, D. Stephan // *Constr. Build. Mater.* – 2019. – vol. 228. – P. 723.
160. Frølich L. Using isothermal calorimetry to predict one day mortar strengths / L. Frølich, L. Wadsö, P. Sandberg // *Cement and Concrete Research.* – 2016. – vol. 88. – P. 108–113.
161. Pichler C. Post-peak decelerating reaction of Portland cement: monitoring by heat flow calorimetry, modelling by Elovich-Landsberg model and reaction-order model / C. Pichler, R. Lackner // *Constr. Build. Mater.* – 2020. – vol. 231. – P. 117.
162. Berodier E.M.J. Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration / E.M.J. Berodier // *Pour l'obtention du Grande de Docteur és Sciences.* – № 6417. – École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Lausanne. Switzerland. 2015. – P. 235.
163. Angberg M. Evaluation of heat-conduction microcalorimetry in pharmaceutical stability studies (II) methods to evaluate the microcalorimetric response / M. Angberg, C. Nystrom, S. Castensson // *International Journal of Pharmaceutics.* – 1990. – vol. 61. – P. 67–77.
164. Skaria C. Stability assessment of pharmaceuticals by isothermal calorimetry: two component systems / C. Skaria, S. Gaisford, M. O'Neill, G. Buckton, A. Beezer // *International Journal of Pharmaceutics.* – 2005. – vol. 292. – P. 127–135.
165. Johansson C. The long-term stability of sodium percarbonate in presence of zeolite as measured by heat flow calorimetry / C. Johansson, P. Pekonen, D. Forsström // *Tenside Surfactants Detergents.* – 2007. – vol. 44. – P. 214–217.
166. Wadsö L. Monitoring of fungal colonization of wood materials using isothermal calorimetry / L. Wadsö, S. Johansson, S. Bardage // *International Biodeterioration & Biodegradation.* – 2017. – vol. 120. – P. 43–51.
167. ГОСТ 6613-86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия. – М., Стандартинформ. – 2006. – С. 11.

168. Нго Суан Хунг. Коррозионностойкий бетон с модифицированной структурой для морских сооружений: дис. ... канд. техн. наук: 2.1.2/Нго Суан Хунг. – М., 2022. - 146 с.
169. ГОСТ 23732-2011 Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. – М., Стандартинформ. –2019. – С.12.
170. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М., Стандартинформ. – 2018. –С.32.
171. Нгуен Дык Винь Куанг. Модифицированный бетон для подземных сооружений прибрежной зоны с высоким содержанием сульфатов: дис. ... канд. техн. наук: 2.1.2/Нгуен Дык Винь Куанг. – М., 2022. - 167 с.



## АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

### "ПОДОЛЬСК – ЦЕМЕНТ"

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

[www.podolsk-cement.ru](http://www.podolsk-cement.ru), E-mail: [cmt7@mail.ru](mailto:cmt7@mail.ru), [info@podolsk-cement.ru](mailto:info@podolsk-cement.ru)

ОГРН 1025004708288, ИНН 5036013250, КПП 503601001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора  
АО «Подольск-Цемент»

П. П. Новиков

» \_\_\_\_\_ 2023 г

АКТ

о внедрении результатов  
кандидатской диссертационной работы  
Тхета Наинга Мьинта

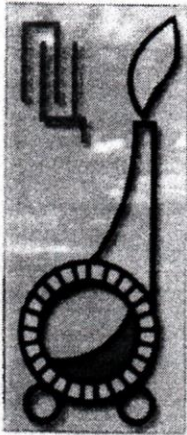
Комиссия в составе председателя Бурлова И.Ю. — технического директора АО «Подольск-Цемент» и членов комиссии: нач. лаборатории Т.А. Малофеевой, составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Тхета Наинга Мьинта использованы в деятельности АО «Подольск-Цемент» при разработке методов повышения прочности товарного бетона и сульфатостойкого цемента, полученного совместным измельчением сульфатированных и портландцементного клинкеров в следующем виде:

1. Технологические параметры получения цементов на основе портландцементного клинкера ненормированного состава с добавкой сульфатированного клинкера и гипсового камня;
2. Экспериментальные данные по оптимизации составов вяжущих с добавками сульфатированных клинкеров при производстве бетонных смесей для обеспечения высокой плотности и непроницаемости бетона;
3. Рекомендации по применению добавок сульфатированных клинкеров в технологии сульфатостойкого цемента для обеспечения требуемых технических характеристик продукции.

Использование указанных результатов позволяет расширить выпуск эффективных цементных вяжущих и повысить качество товарного бетона.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева Мьинт Тхет Наинг Мьинт

От АО «Подольск-Цемент» И.Ю. Бурлов  
Т.А. Малофеева



## АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

### "ПОДОЛЬСК – ЦЕМЕНТ"

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

[www.podolsk-cement.ru](http://www.podolsk-cement.ru), E-mail: [cmt7@mail.ru](mailto:cmt7@mail.ru), [info@podolsk-cement.ru](mailto:info@podolsk-cement.ru)

ОГРН 1025004708288, ИНН 5036013250, КПП 503601001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора  
АО «Подольск-Цемент»

П. П. Новиков

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г



### АКТ

о промышленном испытании добавки сульфоалюмоферритного клинкера  
в производстве сульфатостойкого цемента на  
АО «Подольск-Цемент».

Комиссия в составе председателя Бурлова И.Ю. и членов комиссии нач. лаборатории Т.А. Малофеевой, инженера-аналитика Гутенёвой Л.Ч. и представителей РХТУ им. Д.И.Менделеева Кривобородова Ю.Р., Тхета Наинга Мьинта составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Тхета Наинга Мьинта, использованы в производстве ЦЕМ I СС на АО «Подольск-Цемент».

Выпущена опытно-промышленная партия цемента класса прочности 42,5Б общим объемом 100 т.

При выпуске опытно-промышленного цемента использовали портландцементный клинкер ненормированного состава (содержание трехкальциевого алюмината ~ 4,5 масс. %), сульфоалюмоферритный клинкер (содержание сульфатированной фазы ~ 55 масс. % и соотношение  $Al_2O_3/Fe_2O_3 \sim 1,3$ ) и природный гипсовый камень Новомосковского месторождения.

Тонкость помола цемента опытно-промышленной партии (по удельной поверхности) составила  $360 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Прочностные свойства определяли по действующему стандарту (ГОСТ 30744).

Результаты физико-механических испытаний цементов представлены в табл.1.



Таблица 1


## Прочностные свойства цементов


Наименование цементов	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте		
	2 сут	7 сут	28 сут
Заводской (до внедрения результатов диссертационной работы)	16,7	27,6	45,3
Цемент опытно-промышленного выпуска	21,3	29,4	47,0

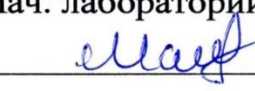
Разработанный состав вяжущего позволяет повысить скорость набора прочности камня, что обеспечивает возможность выпуска быстротвердеющего сульфатостойкого портландцемента ЦЕМ I 42,5Б СС.

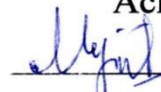
От АО «Подольск-Цемент»

От РХТУ им. Д. И. Менделеева

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

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

Нач. лаборатории  
  
 Т.А. Малофеева

Аспирант кафедры ХТКиВМ  
  
 Тхет Наинг Мьинт

Инженер-аналитик  
  
 Л.Ч. Гутенёва