

$S^0_{\text{Ca(OH)}_2} - S^0_{\text{C}_3\text{S}} - 3S^0_{\text{H}_2\text{O}} = 19,6 + 33,5 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -33,5 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{K}); \Delta H = 19,6 + 33,5 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 29,7 \text{ ккал}/\text{моль}; M_{\text{C}_2\text{S}} = 172; h = \Delta H/M = 29,7 \cdot 10^3/228 = 130 \text{ кал}/\text{г}.$

Полученная величина удельного тепловыделения удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, которые составляют 117–124 кал/г при неполной гидратации алита (90–95%) [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тейлор Х. С. Химия цемента. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
2. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. – Львов: Изд-во Львовского гос. ун-та, 1949. – 230 с.
3. Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. – М.: Наука, 1976. – 336 с.
4. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976. – 344 с.
5. Рахимбаев Ш. М. О природе экзотермического эффекта каолинита // Термический анализ: тез. докл. VII Всесоюз. сов. – Рига: Зинатне, 1979. – Т. 2. – 168 с.
6. Рахимбаев Ш. М., Рахимбаев И. Ш. Термодинамический анализ гидратации гипсовых вяжущих // Научные технологии и инновации: сб. докладов юбилейной Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 60-летию БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – Ч. 3. – С. 320–324.
7. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мchedlov-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
8. Торопов Н. А. Химия цемента. – М.: Стройиздат, 1956. – 272 с.

REFERENCES

1. Teylor Kh. S. *Khimiya tsementa* [Chemistry of cement]. Moscow: Mir, 1996, 560 p (in Russian).
2. Sobolev V. S. *Vvedenie v mineralogiyu silikatov* [Introduction to mineralogy of silicates]. L'vov: Izd-vo L'vovskogo un-ta, 1949, 230 p (in Russian).
3. Urusov V. S. *Energeticheskaya kristallohimiya* [Energy crystal chemistry]. Moscow: Nauka, 1976, 336 p (in Russian).
4. Belov N. V. *Ocherki po strukturnoy mineralogii* [Essays on structural mineralogy]. Moscow: Nedra, 1976, 344 p (in Russian).
5. Rakhimbaev Sh. M. On the nature of the exothermic effect of kaolinite. *Termicheskiy analiz: tez. dokl. VII Vsesoyuz. sov.* Riga: Zinatne, 1979, vol. 2, 168 p (in Russian).
6. Rakhimbaev Sh. M., Rakhimbaev I. Sh. Thermodynamic analysis of hydration of gypsum binders. *Naukoemkie tekhnologii i innovatsii: sb. докладov yubileynoy Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., posvyashchennoy 60-letiyu BGTU im. V. G. Shukhova.* Belgorod: Izd-vo BGTU, 2014, p. 3, pp. 320–324 (in Russian).
7. Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosyan O. P. *Termodinamika silikatov* [Thermodynamics of silicates]. Moscow: Stroyizdat, 1986, 408 p (in Russian).
8. Toropov N. A. *Khimiya tsementa* [Chemistry of cement]. Moscow: Stroyizdat, 1956, 272 p (in Russian).

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ СУЛЬФОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Ю. Р. Кривобородов, Д. А. Ясько, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Ключевые слова: сульфоалюминатный цемент, прочность, расширение, водопотребность, схватывание

Key words: sulfoaluminate cement, strength, expansion, water requirement, setting

В последние десятилетия отмечаются значительные достижения в технологии цемента и бетона [1, 2]. Появились новые вяжущие, пластификаторы и модификаторы, дающие возможность регулировать технические свойства указанных материалов [3, 4], расширились знания о структуре и свойствах цементного камня. Использование пластификаторов позволяет снизить водопотребность цементно-песчаного раствора, улучшить его удобоукладываемость и, соответственно, повысить прочность и долговечность бетонных изделий и конструкций. Тем не менее при производстве и применении различных цементов влияние пластификаторов неоднозначно: не исключено неконтролируемое схватывание цемента, воз-

можно появление аномальных реологических свойств, что оказывает негативное влияние на механические характеристики цементного камня и бетона [5]. Сульфоалюминатный цемент отличается от портландцемента химико-минералогическим составом: доминирующая фаза в нем – сульфоалюминат кальция; кроме того, присутствуют алюминаты кальция и ангидрид [6]. Цемент быстро гидратируется, обеспечивая высокую раннюю прочность цементного камня, но быстро схватывается. Немногочисленные исследования, посвященные регулированию процессов схватывания и твердения цемента, весьма противоречивы [7, 8], поэтому цель данной работы – изучение влияния различных пластификаторов на технические свойства цементов, содержащих сульфоалюминат кальция.

В качестве исходных материалов были использованы природный гипсовый камень, портландцементный клинкер и сульфоалюминатный клинкер производства ОАО «Подольск-Цемент». По данным рентгенофазового анализа, минералогический состав портландцементного клинкера представлен (в %): C_3S 57, C_2S 18, C_3A 6,5, C_4AF 14,5. В сульфоалюминатном клинкере присутствуют сульфоалюминат кальция $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ($C_4A_3\hat{S}$) – 55%, белит – 30% и алюмоферриты кальция – 15%. При проведении исследований применяли суперпластификаторы на основе водорастворимых поликарбоксилатов – Макромер П-13 и Degaset PC 8500. Пластифицирующие добавки вводили вместе с водой затворения в количестве 0,1, 0,2, 0,3 и 0,5% от массы цемента. В лабораторных условиях получали как отдельно портландцемент и сульфоалюминатный цемент, так и их смеси.

Известно, что при использовании пластификаторов водопотребность портландцемента снижается. Что касается сульфоалюминатного цемента, то, как показали результаты предварительных исследований, пластификаторы ЛСТМ и С-3 влияют на водопотребность и сроки схватывания такого цемента в значительно меньшей степени, чем на аналогичные показатели портландцемента. В связи с этим на первом этапе изучали влияние суперпластификаторов Макромер П-13 и Degaset PC 8500 на процессы гидратации и твердения сульфоалюминатного цемента (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

**Водопотребность и сроки схватывания сульфоалюминатного цемента
в присутствии суперпластификаторов**

Суперпластификатор	Количество супер-пластификатора, %	Нормальная густота цементного теста, %	Сроки схватывания, ч-мин	
			начало	конец
–	–	29,5	0-15	0-40
Макромер П-13	0,1	25,0	0-35	0-55
Макромер П-13	0,2	21,5	0-55	1-50
Макромер П-13	0,3	21,0	1-40	2-25
Degaset PC 8500	0,1	25,0	0-30	0-50
Degaset PC 8500	0,2	22,5	0-55	1-45
Degaset PC 8500	0,3	20,5	1-30	2-25

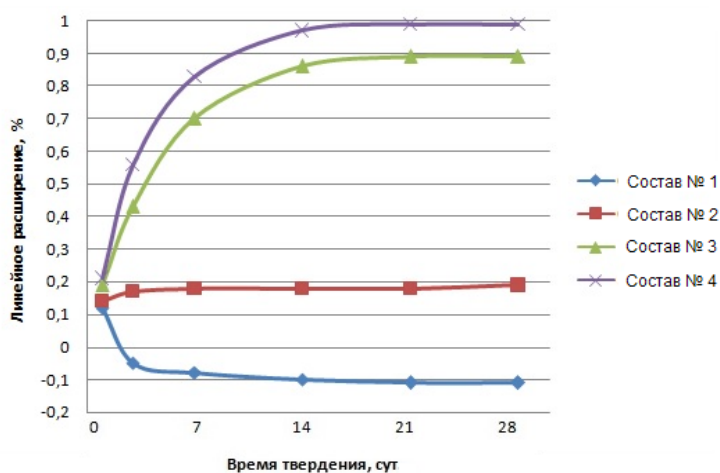
Как видно из данных табл. 1, указанные суперпластификаторы снижают нормальную густоту цементного теста, что свидетельствует об уменьшении водопотребности, т. е. их действие на сульфоалюминатный цемент практически аналогично действию на портландцемент.

На следующем этапе были получены цементы на основе портландцементного клинкера с добавкой различного количества сульфоалюминатного клинкера и гипса (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Составы и удельная поверхность исследуемых цементов

Состав	Содержание компонентов, %			$S_{уд}$, м ² /кг
	портландцементный клинкер	сульфоалюминатный клинкер	гипс	
№ 1	95	–	5	350
№ 2	90	5	5	350
№ 3	86	7	7	340
№ 4	80	10	10	340



Расширение исследуемых цементов

Испытания показали, что добавка сульфоалюминатного клинкера ускоряет схватывание цементного теста. Прочность цементного камня в начальные сроки (1–3 сут) повышается до 27–45 МПа в зависимости от количества добавленного к портландцементу сульфоалюминатного клинкера. При использовании сульфоалюминатного клинкера в количестве 7–10% цементный камень достигает высокой прочности через 1–3 сут; в процессе дальнейшего твердения прочность снижается. Это вызвано расширением цементного камня (см. рисунок) и согласуется с результатами проведенных ранее исследований [9].

С увеличением концентрации пластифицирующих добавок отмечается снижение нормальной плотности цементного теста (см. табл. 1). Тем не менее сроки его схватывания при введении рассматриваемых суперпластификаторов закономерно удлиняются. Так, при введении 0,3% добавки Макромер П-13 схватывание цементного теста существенно замедляется: начало схватывания – на 1 ч 25 мин, конец – на 1 ч 45 мин.

Применение суперпластификаторов обеспечивает повышение прочности во все сроки твердения в зависимости от количества введенной добавки. При добавке суперпластификатора Макромер П-13 к цементу состава № 4 его прочность постоянно повышается по мере увеличения длительности твердения и количества введенной добавки. Аналогичные результаты получены и при использовании суперпластификатора Degaset PC 8500.

Исследование деформативных свойств цементов показало, что расширение цементного камня наблюдается при твердении в течение 1–14 сут, а затем стабилизируется. Полученные данные объясняются изменением структуры цементного камня. В присутствии суперпластификаторов формируется более плотная структура за счет уменьшения количества воды затворения цементного теста, а также вследствие особенностей кристаллизации этtringита в его поровом пространстве.

Результаты проведенных исследований дают основание сделать следующие выводы:

введение в состав портландцемента расширяющего компонента (сульфоалюминатного клинкера) приводит к сокращению сроков схватывания цементного теста и быстрому нарастанию прочности, преимущественно в первые сутки твердения;

использование в составе цемента пластифицирующих добавок позволяет снизить водопотребность, замедлить схватывание цементного теста и увеличить прочность расширяющегося цемента;

линейное расширение цементного камня образцов расширяющегося цемента при твердении в водных условиях интенсивно развивается в первые 14 сут, а затем стабилизируется.

ЛИТЕРАТУРА

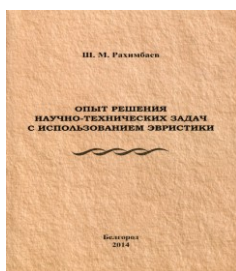
1. Кузнецова Т. В., Юдович Б. Э. Бетоны – пути развития // Цемент и его применение. – 2005. – № 5. – С. 68–69.
2. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
3. Кузнецова Т. В., Кривобородов Ю. Р., Самченко С. В. Химия, состав и свойства специальных цементов // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы научно-практической конференции. – Томск: ТПУ, 2000. – С. 96–98.
4. Кривобородов Ю. Р., Бойко А. А. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18, № 4. – С. 12–15.
5. Compatibility between PCE admixtures and calcium aluminate cement / M. M. Alonso, T. Vazquez, F. Puertas [et al.] // Proceedings of 13th International Congress on the Chemistry of Cement. – Madrid, 2011. – P. 382.
6. Кузнецова Т. В. Аллюминатные и сульфоаллюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 206 с.

7. Осокин А. П., Кривобородов Ю. Р. Свойства расширяющихся цементов и их применение // Цемент и его применение. – 2004. – № 6. – С. 43–46.
8. Kurdowski W., George M., Sorrentino F. Special cements // Proceedings of 8th International Congress on the Chemistry of Cement. – Rio de Janeiro, 1986. – P. 292–318.
9. Кривобородов Ю. Р., Самченко С. В. Состав и свойства расширяющихся цементов: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. – 52 с.

REFERENSES

1. Kouznetsova T. V., Yudovich B. E. Concrete – the development. *Tsement i ego primeneniye*, 2015, no. 5, pp. 68–69 (in Russian).
2. Batrakov V. G. *Modifitsirovannyye betony* [Modified concrete]. Moscow: Tekhnoproekt, 1998, 768 p (in Russian).
3. Kouznetsova T. V., Krivoborodov Yu. R., Samchenko S. V. Chemistry, composition and properties of special cements. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya na rubezhe tysyacheletiy: Materialy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Tomsk: TPU, 2000, pp. 96–98 (in Russian).
4. Krivoborodov Yu. R., Boyko A. A. Influence of mineral additives on hydration of aluminate cement. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, vol. 18, no. 4, pp. 12–15 (in Russian).
5. Alonso M. M., Vazquez T., Puertas F., et al. Compatibility between PCE admixtures and calcium aluminate cement. *Proceedings of 13th International Congress on the Chemistry of Cement*. Madrid, 2011, p. 382.
6. Kouznetsova T. V. *Alyuminatnye i sul'foalyuminatnye tsementy* [Aluminate and sulfoaluminate cements]. Moscow: Stroyizdat, 1986, 206 p (in Russian).
7. Osokin A. P., Krivoborodov Yu. R. Properties expanding cements and their application. *Tsement i ego primeneniye*, 2004, no. 6, pp. 43–46 (in Russian).
8. Kurdowski W., George M., Sorrentino F. Special cements. *Proceedings of 8th International Congress on the Chemistry of Cement*. Rio de Janeiro, 1986, pp. 292–318.
9. Krivoborodov Yu. R., Samchenko S. V. *Sostav i svoystva rasshiryayushchikhsya tsementov* [The composition and properties of expanding cements]. Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2004, 52 p (in Russian).

КНИГИ, КОТОРЫХ ДАВНО ЖДАЛИ



Рахимбаев Ш. М. Опыт решения научно-технических задач с использованием эвристики. – Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова, 2014. – 248 с.

В монографии изложен опыт эффективного решения научно-технических задач с использованием эвристики. Основное внимание уделено процессу создания и практической реализации научно-технических разработок в условиях дефицита времени и материально-технических средств. Книга может быть полезна научным работникам, докторантам, аспирантам, студентам старших курсов вузов, занимающимся вопросами гидратации и твердения вяжущих и других строительных материалов.

НОВЕЙШАЯ ИНФОРМАЦИЯ О НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

РХТУ им. Д. И. Менделеева – Житнюк С. В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектических составов (канд. техн. наук).

Выявлены закономерности формирования микроструктуры керамики на основе карбида кремния при использовании эвтектических добавок. Предложен состав, обеспечивающий снижение температуры спекания до 1900 °С.

Томский политехнический университет – Никоненко Н. И. Повышение прочности материалов на основе портландцемента введением высокодисперсных минеральных добавок (канд. техн. наук).

Установлено, что повышение прочности цементного камня при введении минеральных добавок обусловлено как природой и дисперсностью добавок, так и дисперсностью цемента. Добавка выступает в качестве подложки для кристаллизации гидратных новообразований. Предложена технологическая схема приготовления мелкозернистого бетона с введением высокодисперсных минеральных добавок.