

УДК 666.948.2

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 61.35.33; 81.09.03

Научная специальность ВАК: 2.6.17 Материаловедение (технические науки)

EDN YJXLYH

DOI 10.62980/2076-0655-2024-174-181

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ТВЕРДЕНИИ ДВЕНАДЦАТИКАЛЬЦИЕВОГО СЕМИАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Кривобородов Ю.Р.<sup>1</sup>, Кривобородова С.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

---

### АННОТАЦИЯ

Рассматривается механизм структурообразования при гидратации двенадцатикальциевого семиялюмината в присутствии пластификатора. Целью исследования являлось установление влияния пластификатора на поликарбоксилатной основе на формирование и морфологию образующихся гидратных фаз. Объектом исследования являлся минерал двенадцатикальциевый семиялюминат  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  стабильной  $\alpha$ -формы, имеющий кубическую сингонию и пластификатор на поликарбоксилатной основе. Структура цементного камня изучалась с применением рентгенофазового и электронномикроскопического анализа. Представлен механизм структурообразования при гидратации двенадцатикальциевого семиялюмината  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии пластификатора, заключающийся в образовании мелкодисперсных плохо закристаллизованных гексагональных кристаллов гидроалюмината кальция. Присутствие суперпластификатора в составе гидратирующегося алюмината кальция замедляет зарождение и рост кристаллогидратов из-за образующейся на поверхности раздела жидкой и твердой фаз пленки, создающей структурно-механический барьер, что приводит к замедлению насыщения жидкой фазы, но способствует формированию большего количества центров кристаллизации и одновременному росту мелких кристаллов как гексагонального, так и кубического габитуса.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** двенадцатикальциевый семиялюминат, формирование и морфология кристаллогидратов, гексагональные гидроалюминаты кальция, кубические гидроалюминаты кальция, перекристаллизация, пластификатор

**ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:** Кривобородов, Ю. Р. Влияние пластификатора на процессы перекристаллизации при твердении двенадцатикальциевого семиялюмината кальция / Ю. Р. Кривобородов, С. Ю. Кривобородова // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31, № 2. – С. 174-181.

Type of article - scientific article

OECD 2.05 Materials engineering

PM MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY

EDN YJXLYH

DOI 10.62980/2076-0655-2024-174-181

## INFLUENCE OF PLASTICIZER ON RECRYSTALLIZATION PROCESSES DURING HARDENING OF DUODECALCIUM SEMIALUMINATE

Krivoborodov Yu.R.<sup>1</sup>, Krivoborodova S.Yu.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Moscow State University of Civil Engineering (National Research University)

---

### ABSTRACT

The mechanism of structure formation during hydration of duodecalcium semialuminate in the presence of plasticizer is considered. The purpose of the study was to determine the influence of polycarboxylate-based plasticizer on the formation and morphology of the hydrate phases formed. The object of the study was the mineral duodecalcium semialuminate  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  of stable  $\alpha$ -form, having cubic syngony and plasticizer on polycarboxylate basis. The structure of cement stone was studied using X-ray phase and electron microscopic analysis. The mechanism of structure formation during hydration of duodecalcium semialuminate  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  in the presence of plasticizer is presented, which consists in the formation of finely dispersed poorly crystallized hexagonal crystals of calcium hydroaluminates. The presence of superplasticizer in the composition of hydrated calcium aluminate slows down the nucleation and growth of crystalline hydrates due to the film formed on the surface of the interface between liquid and solid phases, creating a structural and mechanical barrier, which leads to slower saturation of the liquid phase, but promotes the formation of a greater number of crystallization centers and simultaneous growth of small crystals of both hexagonal and cubic habitus.

**KEY WORDS:** duodecalcium semialuminate, formation and morphology of crystal hydrates, hexagonal calcium hydroaluminates, cubic calcium hydroaluminates, recrystallization, plasticizer.

**FOR CITATION:** Krivoborodov, Yu. R. Influence of plasticizer on recrystallization processes during hardening of duodecalcium calcium semialuminate / Yu. R. Krivoborodov, S. Yu. Krivoborodova // Technique and technology of silicates. – 2024. Vol. – 31, No2. – Pp. 174 – 181.

## ВВЕДЕНИЕ

## INTRODUCTION

Прочность цементного камня является наиболее важным свойством глиноземистого цемента и зависит от минералогического и гранулометрического состава [1-9]. Его способность быстро затвердевать при затворении водой является отличительной чертой этого цемента. Трехдневная прочность, как правило, соответствует 28-дневной прочности общестроительного портландцемента [10-12].

Наиболее важное значение при твердении глиноземистого цемента имеют условия гидратации алюминатов кальция и морфология образующихся кристаллогидратов [13-15]. Быстрое твердение алюминатных цементов обусловлено массовой кристаллизацией гексагональных кристаллогидратов гидроалюминатов кальция и формированием кристаллического каркаса, в отличие от портландцемента, где основными продуктами гидратации помимо кристаллических являются и коллоидные и гелеобразные массы гидросиликатов кальция. В реакциях гидратации алюминатных цементов требуется сравнительно высокое количество воды. [15-17]

Как известно гидратация алюминатных цементов всегда сопровождается процессами перекристаллизации неустойчивых гексагональных гидроалюминатов кальция в термодинамически устойчивые кубические гидроалюминаты кальция. Для предотвращения этого явления предлагается использовать различные добавки [18-23].

В настоящее время алюминатные цементы широко используются в составе различных сухих строительных смесей в совокупности с различными функциональными добавками. Алюминатные цементы вводятся в состав сухих строительных смесей для повышения начальной прочности или для придания им безусадочности [24]. Определенный интерес в плане повышения начальной прочности могут иметь алюминатные цементы, содержащие двенадцатикальциевый семиалюминат  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), поскольку гидратация его протекает весьма быстро с образованием хорошо закристаллизованной кристаллической фазы [12,15]. Очень мало работ посвящено установлению влияния пластификатора на процессы перекристаллизации при твердении алюмината кальция [25,26]. Вопросы влияния пластификаторов на процессы гидратации алюминатных цементов и в том числе на процессы перекристаллизации гидроалюминатов кальция остаются не выясненными.

**Целью данной работы** является установление влияния пластификатора на поликарбоксилатной основе на гидратацию двенадцатикальциевого семиалюмината  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), а также на формирование и морфологию образующихся гидратных фаз.

**Материалы и методы исследования**

При выполнении исследований в качестве исходных материалов использовали минерал двенадцатикальциевый семиалюминат  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), синтезированный из х.ч. реактивов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  посредством обжига смеси стехиометрического состава.

Минерал двенадцатикальциевый семиалюминат  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  представлен стабильной  $\alpha$ -формой, имеющей кубическую сингонию. По данным оптической микроскопии представлен в виде изометрических округлых зерен с неясной спайностью, средний показатель

The strength of cement stone is the most important property of aluminous cement and depends on the mineralogical and granulometric composition [1-9]. Its ability to quickly harden when mixed with water is a distinctive feature of this cement. Three-day strength, as a rule, corresponds to the 28-day strength of general construction portland cement [10-12].

The most important factors during hardening of aluminous cement are the conditions of hydration of calcium aluminates and the morphology of the resulting crystalline hydrates [13-15]. The rapid hardening of aluminate cements is due to the massive crystallization of hexagonal crystalline hydrates of calcium hydroaluminates and the formation of a crystalline framework, in contrast to Portland cement, where the main hydration products, in addition to crystalline ones, are also colloidal and gel-like masses of calcium hydrosilicates. The hydration reactions of aluminate cements require a relatively high amount of water. [15-17]

As is known, the hydration of aluminate cements is always accompanied by processes of recrystallization of unstable hexagonal calcium hydroaluminates into thermodynamically stable cubic calcium hydroaluminates. To prevent this phenomenon, it is proposed to use various additives [18-23].

Currently, aluminate cements are widely used in various dry construction mixtures in combination with various functional additives. Aluminate cements are introduced into the composition of dry construction mixtures to increase the initial strength or to make them non-shrinkable [24]. Aluminate cements containing duodecalcium semialuminate, formation and morphology of crystal hydrates, hexagonal calcium hydroaluminates, cubic calcium hydroaluminates, recrystallization, plasticizer duodecalcium semialuminate  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) may be of particular interest in terms of increasing the initial strength, since its hydration proceeds very quickly with the formation of a well-crystallized crystalline phase [12,15]. Very few works are devoted to the determination of plasticizer influence on recrystallization processes during calcium aluminate hardening [25,26]. The issues of plasticizers influence on the hydration processes of aluminate cements and including on the recrystallization processes of calcium hydroaluminates remain unexplored

**The purpose of this work** is to establish the effect of a polycarboxylate-based plasticizer on the hydration of duodecalcium semialuminate  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), as well as on the formation and morphology of the resulting hydrate phases.

**Materials and methods of research**

When carrying out the research, the mineral duodecalcium semialuminate, formation and morphology of crystal hydrates, hexagonal calcium hydroaluminates, cubic calcium hydroaluminates, recrystallization, plasticizer duodecalcium semialuminate  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), synthesized from chemically pure grade, was used as starting materials. reagents  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by firing a mixture of stoichiometric composition.

светопреломления  $N_{cp} = 1,618$ , что свидетельствует о наличии воды в составе структуры в виде гидроксильных групп [27].

Использованный в работе пластификатор на поликарбоксилатной основе имеет в составе молекулы полярные и неполярные части. Полярные группы поликарбоксилата  $R-CH(R')-COONa$  образованы анионами  $COO^-$ . Неполярная часть представлена длинноцепочечным углеводородом. Пластификатор вводили в количестве 0,1 г/л (или 1%) с водой затворения.

Определение продуктов гидратации и изучение структурообразования затвердевшего камня алюминатного цемента проводилось рентгенофазовым анализом (РФА) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра с медным антикатодом ( $Cu$  anode  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ; 40 mA and 40 kV). Съемка рентгеновских спектров проводилась от  $6^\circ$  до  $70^\circ 2\theta$  с шагом  $0,02^\circ 2\theta$ . Идентификацию минералов осуществляли по данным картотеки JCPDS (Всемирный банк данных порошковой дифрактометрии).

В работе использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL 1610LV (JEOL, Япония) с разрешающей способностью 15-3 нм при ускоряющем напряжении 1 - 30 кВ. Образцы исследовались при увеличении от  $\times 100$  до  $\times 10.000$ .

Гидратацию минерала осуществляли в цементной суспензии состава Т:Ж=1:50 вначале в течение 12 и 24 часов, в последующем в течение 2,7,14 и 28 сут. По истечении времени гидратации образцы обезвоживались и высушивались без доступа углекислого газа.

### Результаты исследования и их обсуждение

Рентгенофазовым анализом установлено, что двенадцатикальциевый семиалюминат  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  гидратируется на 85% уже через 12 часов. На рентгенограмме практически отсутствуют основные дифракционные максимумы минерала  $C_{12}A_7$  с  $d = 0,489; 0,268; 0,219$  нм. Основные максимумы на рентгенограмме принадлежат гидроалюминату кальция состава  $C_2AH_8$  ( $d = 1,046; 0,287; 0,255$  нм). В пробе также присутствует в небольших количествах гексагональный гидроалюминат состава  $C_4AH_{19}$  ( $d = 0,523; 0,446; 0,287$  нм) (рис. 1 а).

При дальнейшей гидратации до 24 часов происходит частичная перекристаллизация гексагональных гидроалюминатов в кубический гидроалюминат кальция состава  $C_3AH_6$ . Об этом свидетельствует смещение и расщепление основной аналитической линии  $C_2AH_8$  ( $d = 1,046$  нм), а также появление основных аналитических линий кубического гидроалюмината кальция  $C_3AH_6$  ( $d = 0,514, 0,230, 0,223, 0,204$  нм).

По данным электронно-микроскопических исследований структура гидратированного минерала через 12 часов представлена крупными глобулами размером 200 – 300 мкм (рис.2 а) из сферолитов гексагональных пластинок  $C_2AH_8$ , толщиной 0,5 – 0,6 мкм и тонкими в виде чешуек гексагональных пластинок гидроалюмината  $C_4AH_{19}$  (рис.2 б).

Исследования влияния пластификатора на процессы перекристаллизации при твердении двенадцатикальциевого семиалюмината  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  показали, что процесс гидратации его несколько тормозится. Через 12 часов минерал прогидратирован на 52%.

The duodecalcium semialuminate mineral  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  is represented by a stable  $\alpha$ -form, having a cubic system. According to optical microscopy, it is presented in the form of isometric rounded grains with unclear cleavage, the average refractive index  $N_{av} = 1.618$ , which indicates the presence of water in the structure in the form of hydroxyl groups [27].

The polycarboxylate-based plasticizer used in the work has polar and non-polar parts in its molecule. The polar groups of the  $R-CH(R')-COONa$  polycarboxylate are formed by  $COO^-$  anions. The non-polar part is represented by a long-chain hydrocarbon. The plasticizer was introduced in an amount of 0.1 g/l (or 1%) with mixing water.

Determination of hydration products and study of the structure formation of hardened aluminate cement stone was carried out by X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. X-ray phase analysis was carried out using a diffractometer with a copper anticathode ( $Cu$  anode  $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ; 40 mA and 40 kV). X-ray spectra were recorded from  $6^\circ$  to  $70^\circ 2\theta$  with a step of  $0.02^\circ 2\theta$ . Minerals were identified using JCPDS data.

The scanning electron microscope JEOL 1610LV (JEOL, Japan) with a resolution of 15-3 nm at an accelerating voltage of 1 - 30 kV was used in the work. Samples were examined at magnification from  $\times 100$  to  $\times 10.000$ .

Hydration of the mineral was carried out in a cement suspension of composition S:L = 1:50, initially for 12 and 24 hours, subsequently for 2, 7, 14 and 28 days. After the hydration time had elapsed, the samples were dehydrated and dried without access to carbon dioxide.

### Research results and their discussion

X-ray phase analysis established that twelve-calcium semialuminate  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  is hydrated by 85% after 12 hours. The main diffraction maxima of the mineral  $C_{12}A_7$  with  $d = 0.489, 0.268; 0.219$  nm are practically absent in the X-ray diffraction pattern. The main maxima in the X-ray diffraction pattern belong to calcium hydroaluminate of composition  $C_2AH_8$  ( $d = 1.046; 0.287; 0.255$  nm). The sample also contains small amounts of hexagonal hydroaluminate with the composition  $C_4AH_{19}$  ( $d = 0.523; 0.446; 0.287$  nm) (Fig. 1a).

With further hydration for up to 24 hours, partial recrystallization of hexagonal hydroaluminates into cubic calcium hydroaluminate of composition  $C_3AH_6$  occurs. This is evidenced by the shift and splitting of the main analytical line  $C_2AH_8$  ( $d = 1.046$  nm), as well as the appearance of the main analytical lines of cubic calcium hydroaluminate  $C_3AH_6$  ( $d = 0.514, 0.230, 0.223, 0.204$  nm).

According to electron microscopic studies, the structure of the hydrated mineral after 12 hours is represented by large globules 200 - 300  $\mu m$  in size (Fig. 2 a) from spherulites of hexagonal plates  $C_2AH_8$ , 0.5 - 0.6  $\mu m$  thick and thin flakes of hexagonal plates of hydroaluminate  $C_4AH_{19}$  (Fig. 2 b).

Studies of the influence of the plasticizer on the recrystallization processes during hardening of duodecalcium semialuminate  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  showed that its hydration process is somewhat inhibited. After 12 hours, the mineral is hydrated by 52%.

РИСУНОК 1

РЕНТГЕНОГРАММЫ ГИДРАТИРОВАННОГО МИНЕРАЛА  $C_{12}A_7$   
 а - в течение 12 часов,  
 б - в течение 24 часов

Figure 1

X-ray patterns of hydrated mineral  $C_{12}A_7$   
 а - for 12 hours,  
 б - for 24 hours

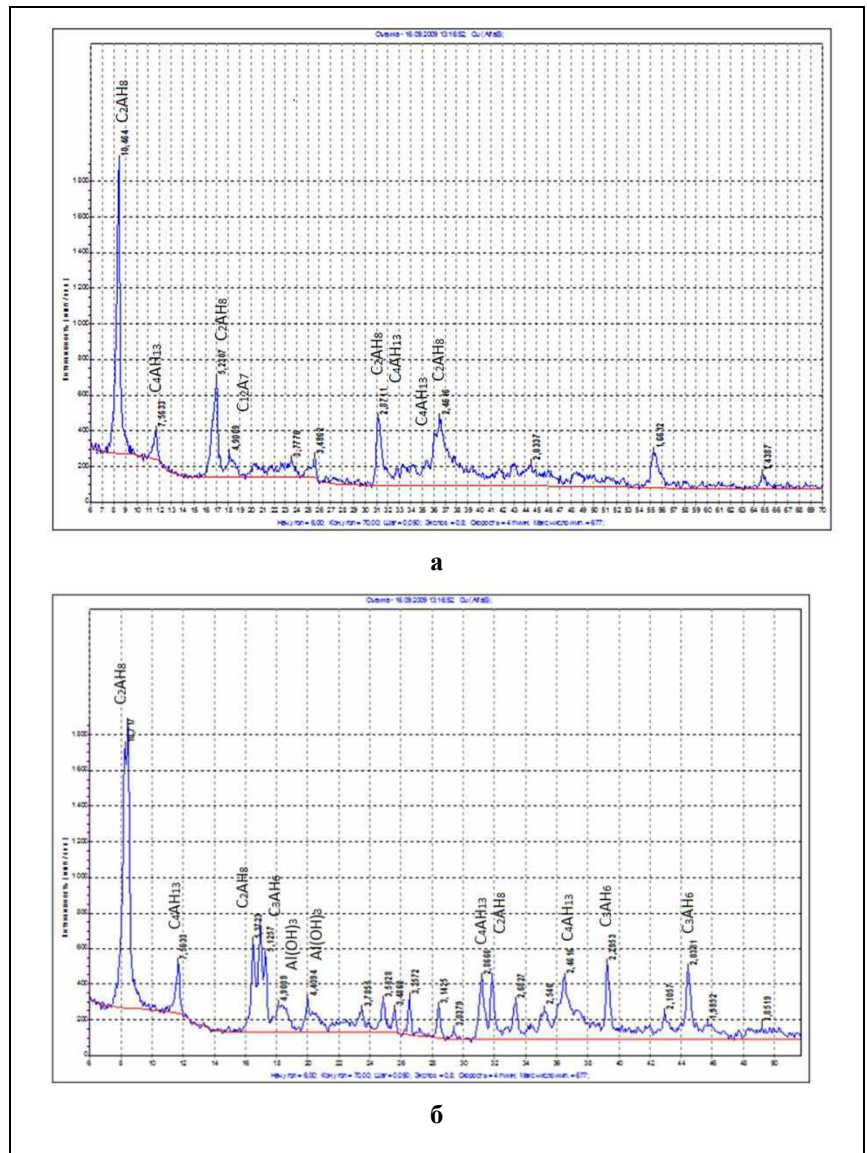
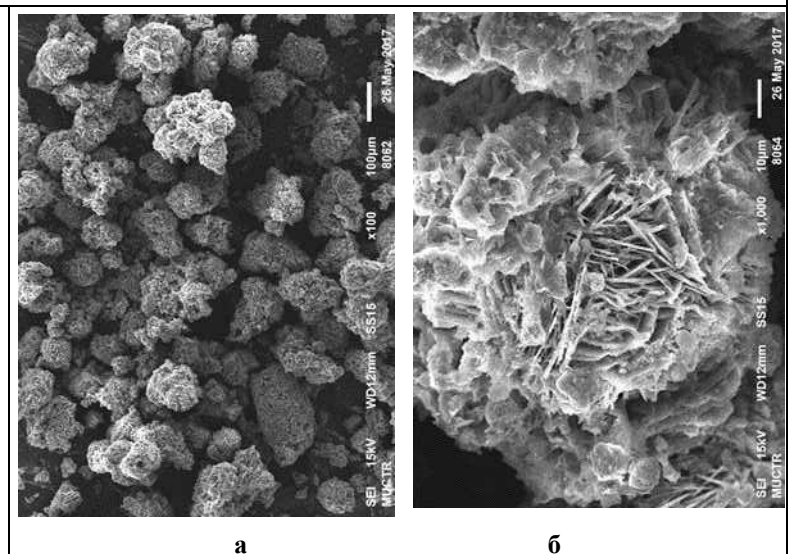


РИСУНОК 2

МИКРОСТРУКТУРА ГИДРАТИРОВАННОГО МИНЕРАЛА ДВЕНАДЦАТИКАЛЬЦИЕВОГО СЕМИАЛЮМИНАТА  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  СЭМ, увеличение -  $\times 100$  (а);  $-\times 1000$  (б)

Figure 2

Microstructure of the hydrated mineral duodecalcium semialuminate  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  by scanning electron microscopy, magnification -  $\times 100$  (а);  $-\times 1000$  (б)



На рентгеновском спектре отмечается присутствие как исходного минерала, так и среди продуктов гидратации как гексагональных гидроалюминатов кальция составов  $C_2AH_8$ ,

The X-ray spectrum shows the presence of both the original mineral and among the hydration products of both hexagonal calcium hydroaluminates of



$C_4AH_{13}$ , так и кубического кристаллогидрата  $C_3AH_6$  и гиббсита  $Al(OH)_3$  (рис.3). Сравнивая интенсивность основной линии гидроалюмината кальция состава  $C_2AH_8$  с  $d = 1,046$  нм, отмечается пониженная его интенсивность и повышенная диффузность других аналитических линий (рис.4).

compositions  $C_2AH_8$ ,  $C_4AH_{13}$ , as well as cubic crystalline hydrate  $C_3AH_6$  and gibbsite  $Al(OH)_3$  (Fig. 3). Comparing the intensity of the main line of calcium hydroaluminate with composition  $C_2AH_8$  with  $d = 1.046$  nm, its reduced intensity and increased diffuseness of other analytical lines are noted (Fig. 4).

РИСУНОК 3

**РЕНТГЕНОГРАММЫ ГИДРАТИРОВАННОГО МИНЕРАЛА  $C_{12}A_7$  В ПРИСУТСТВИИ ПЛАСТИФИКАТОРА В ТЕЧЕНИЕ 12 ЧАСОВ**

Figure 3

X-ray radiographs of hydrated mineral  $C_{12}A_7$  in the presence of plasticizer for 12 hours

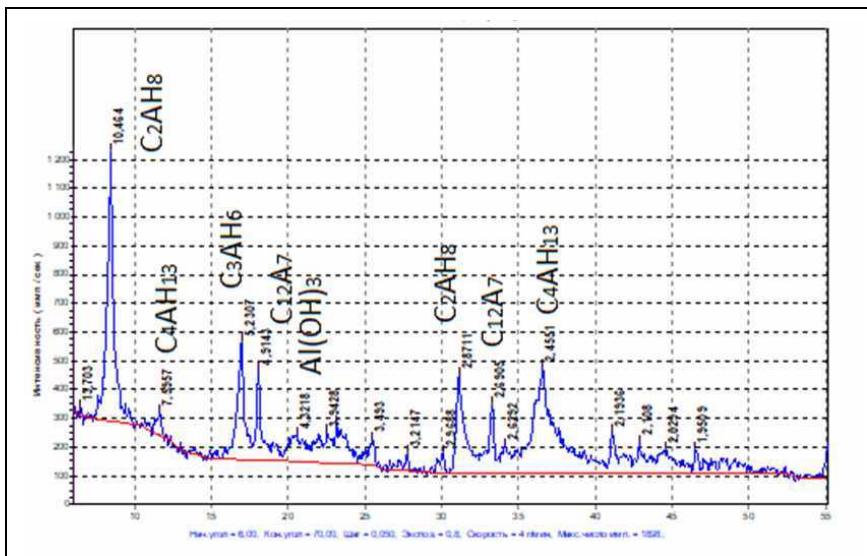
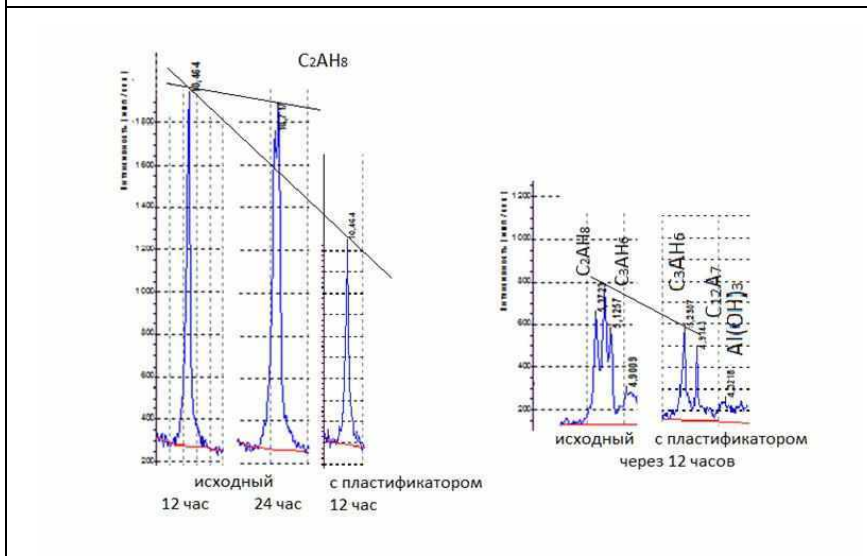


РИСУНОК 4

**СРАВНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛИНИЙ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО  $C_2AH_8$  И КУБИЧЕСКОГО  $C_3AH_6$  ПРИ ГИДРАТАЦИИ МИНЕРАЛА  $C_{12}A_7$  В ПРИСУТСТВИИ ПЛАСТИФИКАТОРА И БЕЗ НЕГО**

Figure 4

Comparison of the intensity of analytical lines of crystalline hydrates of hexagonal  $C_2AH_8$  and cubic  $C_3AH_6$  during the hydration of the mineral  $C_{12}A_7$  in the presence of a plasticizer and without it.



Пониженная интенсивность линий гексагонального гидроалюмината кальция  $C_2AH_8$  в присутствии пластификатора обусловлена тем, что он создает структурно-механический барьер за счет образования пленки на поверхности гидратирующихся частиц, что вызывает иммобилизацию адсорбционно-связанной воды и затрудняет её доступ к минералу. За счет этого в системе гидратирующегося минерала снижается скорость химического взаимодействия, в результате чего снижается тепловыделение в системе на 22 – 25%, что способствует снижению скорости перекристаллизации гексагональных гидроалюминатов кальция в кубические.

The reduced intensity of the lines of hexagonal calcium hydroaluminate  $C_2AH_8$  in the presence of a plasticizer is due to the fact that it creates a structural and mechanical barrier due to the formation of a film on the surface of hydrating particles, which causes immobilization of adsorption-bound water and impedes its access to the mineral. Due to this, the rate of chemical interaction in the hydrating mineral system decreases, resulting in a reduction in heat release in the system by 22–25%, which helps reduce the rate of recrystallization of hexagonal calcium hydroaluminates into cubic ones.

Влияние пластификатора на кристаллизацию гидроалюминатов кальция более наглядно прослеживается при электронно-микроскопических исследований. Структура гидратированного минерала через 12 часов представлена большим количеством мелких глобул размером 2 – 5 мкм (рис. 5а), образованных плохо закристаллизованными мелкими чешуйчатыми

The influence of the plasticizer on the crystallization of calcium hydroaluminates is more clearly visible during electron microscopic studies. The structure of the hydrated mineral after 12 hours is represented by a large number of small globules 2–5 μm in size (Fig. 5a), formed by poorly crystallized small scaly hexagonal plates (Fig. 5b). In their morphology, such globules are similar to cubic crystalline hydrates of the composition  $C_3AH_6$ ; therefore, their recrystallization will not cause strong structural changes.

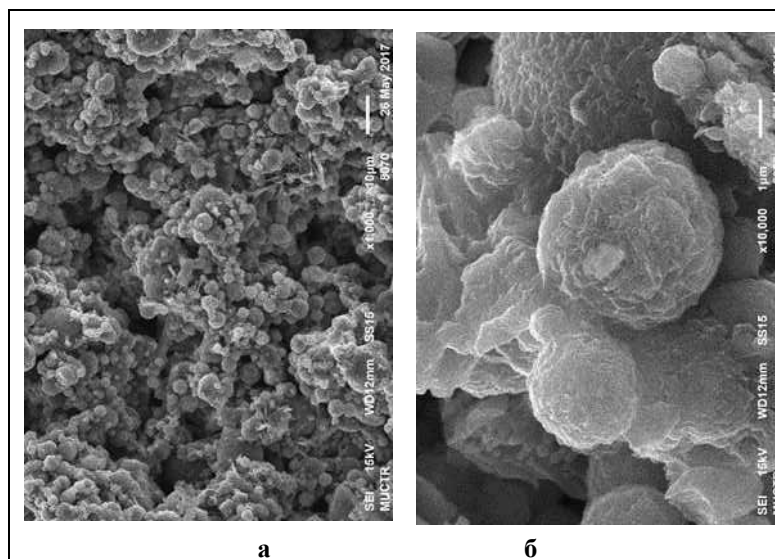
гексагональными пластинками (рис. 5б). По своей морфологии такие глобулы подобны кубическим кристаллогидратам состава  $C_3AH_6$  поэтому их перекристаллизация не вызовет сильных структурных изменений.

## РИСУНОК 5

**МИКРОСТРУКТУРА ГИДРАТИРОВАННОГО МИНЕРАЛА ДВЕНАДЦАТИКАЛЬЦИЕВОГО СЕМИАЛЮМИНАТА  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  В ПРИСУТСТВИИ ПЛАСТИФИКАТОРА. СЭМ увеличение -  $\times 1000$  (а);  $\times 10000$  (б)**

Figure 5

**Microstructure of the hydrated mineral duodecalcium semialuminate  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  in the presence of a plasticizer by scanning electron microscopy, magnification -  $\times 1000$  (a);  $\times 10000$  (b)**



## Заключение

Уточнен механизм структурообразования при гидратации двенадцатикальциевого семиалюмината  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  в присутствии пластификатора, заключающийся в образовании мелкодисперсных плохо закристаллизованных гексагональных кристаллов гидроалюмината кальция. Присутствие суперпластификатора в составе гидратирующегося алюмината кальция замедляет зарождение и рост кристаллогидратов из-за образующейся на поверхности раздела жидкой и твердой фаз пленки, создающей структурно-механический барьер, что вызывает иммобилизацию адсорбционно-связанной воды и затрудняет её доступ к поверхности минерала. Это приводит к замедлению насыщения жидкой фазы, но способствует формированию большего количества центров кристаллизации и росту мелких кристаллов.

Пониженное тепловыделение при гидратации двенадцатикальциевого семиалюмината  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  в присутствии пластификатора снижает скорость перекристаллизации гексагональных гидроалюминатов кальция в кубические. Образовавшиеся в присутствии пластификатора мелкие нестабильные гидроалюминаты кальция гексагональной сингонии, перекристаллизуются в мелко кристаллические гидроалюминаты кальция кубической сингонии, что не приводит к образованию и последующему развитию микротрещин, и, следовательно, не влечет за собой снижение прочности.

## Литература:

1. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы/. - М.: Стройиздат, 1986. 208 с.
2. Neven Ukrainczyk, Tomislav Matusinović /Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes. Original Research Article//Cement and Concrete Research, Volume 40, Issue 1, January 2010, Pages 128-136
3. Guillermo Puerta-Falla, Aditya Kumar, Lauren Gomez-Zamorano, Mathieu Bauchy, Narayanan Neithalath, Gaurav Sant/ The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cementOriginal Research

## Conclusions

The mechanism of structure formation during the hydration of duodecalcium semialuminate  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  in the presence of a plasticizer has been clarified, which consists in the formation of finely dispersed poorly crystallized hexagonal crystals of calcium hydroaluminate. The presence of a superplasticizer in the composition of hydrating calcium aluminate slows down the nucleation and growth of crystalline hydrates due to the film formed at the interface between the liquid and solid phases, creating a structural and mechanical barrier, which causes the immobilization of adsorption-bound water and complicates its access to the surface of the mineral. This leads to a slower saturation of the liquid phase, but contributes to the formation of a larger number of crystallization centers and the growth of small crystals.

Reduced heat generation during the hydration of duodecalcium semialuminate  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  in the presence of a plasticizer reduces the rate of recrystallization of hexagonal calcium hydroaluminates into cubic ones. Small unstable calcium hydroaluminates of the hexagonal system formed in the presence of the plasticizer recrystallize into finely crystalline calcium hydroaluminates of the cubic system, which does not lead to the formation and subsequent development of microcracks, and, therefore, does not entail a decrease in strength.

## References:

1. Kuznetsova T.V. Aluminate and sulfoaluminate cements/. - M.: Sroyzdat, 1986, page 208.
2. Neven Ukrainczyk, Tomislav Matusinović /Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes. Original Research Article//Cement and Concrete Research, Volume 40, Issue 1, January 2010, Pages 128-136
3. Guillermo Puerta-Falla, Aditya Kumar, Lauren Gomez-Zamorano, Mathieu Bauchy, Narayanan Neithalath, Gaurav Sant/ The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cementOriginal Research

- Article//Construction and Building Materials, Volume 96, 15 October 2015, Pages 657-665
4. S.R. Klaus, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler/ Hydration kinetics of CA2 and CA—Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. Original Research Article//Cement and Concrete Research, Volume 43, January 2013, Pages 62-69
  5. Самченко, С. В. Влияние дисперсности глиноземистого шлака и сульфоалюминатного клинкера на формирование структуры цементного камня / С. В. Самченко, Д. А. Зорин, И. В. Борисенкова // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18, № 2. – С. 12-14. – EDN NWEQWR.
  6. 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. 2-7. – EDN KWMZHD.
  7. Samchenko, S. V. Influence of fineness of expansive components on cement properties / S. V. Samchenko, D. A. Zorin // Cement, Wapno, Beton. – 2008. – No. 5. – P. 254-257. – EDN RYAPJJ.
  8. Самченко, С. В. Структура и свойства расширяющихся цементов в зависимости от дисперсности глиноземистого шлака и сульфоалюминатного клинкера / С. В. Самченко, Д. А. Зорин, И. В. Борисенкова // Технологии бетонов. – 2012. – № 11-12(76-77). – С. 28-29. – EDN SYDVWL.
  9. Самченко, С. В. Влияние дисперсности специального цемента на структуру твердеющего камня / С. В. Самченко, Ю. Р. Кривобородов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2003. – № 5-2. – С. 238-240. – EDN TOGQHR.
  10. Кузнецова, Т. В. Химия, состав и свойства специальных цементов / Т. В. Кузнецова, Ю. Р. Кривобородов, С. В. Самченко // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы научно-практической конференции, Томск, 03–04 октября 2000 года / Томский политехнический университет (ТПУ). Том 1. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2000. – С. 96-98. – EDN TOEXOZ.
  11. Совершенствование свойств глинозёмистого цемента и его применение / С. В. Самченко, Т. А. Лютикова, Т. В. Кузнецова, Т. Г. Дудолодова // Цемент и его применение. – 2006. – № 3. – С. 46-48. – EDN HUZJMV.
  12. Гусев, Б.В., Кривобородов Ю.Р., Самченко С.В. Технология портландцемента и его разновидностей: учебное пособие/ – М.: НИУ МГСУ, 2016. - 112 с.
  13. Самченко, С. В. Формирование и генезис структуры цементного камня : монография / С. В. Самченко. — М. : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, – 2016. — 284 с. — ISBN 978-5-7264-1313-6. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/49874.html>
  14. Самченко С.В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов/ Самченко С. В.; Федеральное агентство по образованию, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Издательский центр М. 2005. 154 с.
  15. Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент – М: Стройиздат, 1988. –317 с.
  16. Шпынова Л.Г., Саницкий М.А., Костюк П.И. Гидратационная активность трехкальциевого алюмината. – Укр. Хим. журнал, 1985, 55, №12, с.1246-1250.
  17. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 387 с.
  18. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция / Ю. А. Абзаев, Ю. С. Саркисов, Т. В. Кузнецова [и др.] // Инженерно-строительный журнал. – 2014. – № 3(47). – С. 56-62. – DOI 10.5862/MCE.47.6. – EDN SBZAHX.
  19. Gabriel Falzone, Magdalena Balonis, Gaurav Sant/ X-AFm stabilization as a mechanism of bypassing conversion phenomena in calcium aluminate cements Original Research Article//Cement and Concrete Research, Volume 72, June 2015, Pages 54-68
  - Article//Construction and Building Materials, Volume 96, 15 October 2015, Pages 657-665
  4. S.R. Klaus, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler/ Hydration kinetics of CA2 and CA—Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. Original Research Article//Cement and Concrete Research, Volume 43, January 2013, Pages 62-69
  5. Samchenko, S. V. Effect of dispersity of alumina slag and sulfoaluminate clinker on the formation of cement stone structure / S. V. Samchenko, D. A. Zorin, I. V. Borisenkova // Technics and technology of silicates. - 2011. - Т. 18, № 2. - С. 12-14. - EDN NWEQWR.
  6. Samchenko, S. V. Influence of dispersibility of the expanding component on the properties of cements / S. V. Samchenko, D. A. Zorin // Technics and technology of silicates. - 2006. - Т. 13, № 2. - С. 2-7. - EDN KWMZHD.
  7. Samchenko, S. V. Influence of fineness of expansive components on cement properties / S. V. Samchenko, D. A. Zorin // Cement, Wapno, Beton. – 2008. – No. 5. – P. 254-257. – EDN RYAPJJ.
  8. Samchenko, S. V. Structure and properties of expanding cements depending on the dispersity of clay-lime slag and sulfoaluminate clinker / S. V. Samchenko, D. A. Zorin, I. V. Borisenkova // Concrete Technology. - 2012. - № 11-12(76-77). - С. 28-29. - EDN SYDVWL.
  9. Samchenko, S. V. Influence of special cement dispersibility on the structure of hardening stone / S. V. Samchenko, Yu. R. Krivoborodov // Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. - 2003. - № 5-2. - С. 238-240. - EDN TOGQHR.
  10. Kuznetsova, T. V. Chemistry, composition and properties of specialty cements / T. V. Kuznetsova, Y. R. Krivoborodov, S. V. Samchenko // Chemistry and chemical technology at the turn of the millennium: proceedings of the scientific and practical conference, Tomsk, October 03-04, 2000 / Tomsk Polytechnic University (TPU). Vol. 1. - Tomsk: National Research Tomsk Polytechnic University, 2000. - С. 96-98. - EDN TOEXOZ.
  11. Improvement of properties of alumina cement and its application / S. V. Samchenko, T. A. Lyutikova, T. V. Kuznetsova, T. G. Dudoladova // Cement and its application. - 2006. - № 3. - С. 46-48. - EDN HUZJMV.
  12. Gusev, B.V., Krivoborodov Y.R., Samchenko S.V. Technology of Portland cement and its varieties: study guide/ - Moscow: NIU MSCU, 2016. - 112 c.
  13. Samchenko, S. V. Formation and genesis of cement stone structure: a monograph / S. V. Samchenko. - Moscow State Construction University, IPR Media, EBS ASV, - 2016. - 284 c. - ISBN 978-5-7264-1313-6. - Text: electronic // Electronic library system IPR BOOKS: [website]. - URL: <http://www.iprbookshop.ru/49874.html>
  14. Samchenko S.V. Role of ettringite in formation and genesis of stone structure of special cements / Samchenko S. V.; Federal Agency for Education, D.I. Mendeleev Russian Chemical Technology University, Publishing Center M. 2005. 154 c.
  15. Kuznetsova T.V., Talaber J. Alumina cement - M: Stroyizdat, 1988. -317 c.
  16. Shpynova L.G., Sanitsky M.A., Kostyuk P.I. Hydration activity of tricalcium aluminate. - Ukr. Chem. journal, 1985, 55, No.12, pp.1246-1250.
  17. Taylor H. Chemistry of cement. Per. from Engl. - M.: Mir, 1996. - 387 c.
  18. Analysis of the structural-phase state of calcium monoaluminate / Yu. A. Abzaev, Yu. S. Sarkisov, T. V. Kuznetsova [et al.] // Engineering and Construction Journal. - 2014. - № 3(47). - С. 56-62. - DOI 10.5862/MCE.47.6. - EDN SBZAHX.
  19. Gabriel Falzone, Magdalena Balonis, Gaurav Sant/ X-AFm stabilization as a mechanism of bypassing conversion phenomena in calcium aluminate cements Original Research Article//Cement and Concrete Research, Volume 72, June 2015, Pages 54-68



Article//Cement and Concrete Research, Volume 72, June 2015, Pages 54-68

20. Martin Palou, Eva Kuzielová, Matúš Žemlička, Vladimír Živica/ The Influence of Sodium Hexametaphosphate (Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) on Hydration of Calcium Aluminate Cement Under Hydrothermal Condition. Original Research Article//Procedia Engineering, Volume 151, 2016, Pages 119-126

21. Önder Kırca, İ. Özgür Yaman, Mustafa Tokyay/ Compressive strength development of calcium aluminate cement–GGBFS blends. Original Research Article//Cement and Concrete Composites, Volume 35, Issue 1, January 2013, Pages 163-170

22. Nasser Y. Mostafa, Z.I. Zaki, Omar H. Abd Elkader/ Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. Original Research Article//Cement and Concrete Composites, Volume 34, Issue 10, November 2012, Pages 1187-1193

23. Małgorzata Niziurska, Jan Małolepszy, Grzegorz Malata/ The Influence of Lithium Carbonate on Phase Composition of Calcium Aluminate Cement Paste. Original Research Article// Procedia Engineering, Volume 108, 2015, Pages 363-370

24. Макаров, Е. М. Механизм структурообразования цементного камня в полимерсодержащих вяжущих композициях на основе алюминатных и сульфоалюминатных цементов: специальность 05.16.09 "Материаловедение (по отраслям)" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Макаров Евгений Михайлович, 2017. – 180 с. – EDN VBJJYA.

25. Самченко, С. В. Влияние пластификатора на процессы перекристаллизации при твердении алюмината кальция / С. В. Самченко, С. Ю. Кривобородова // Техника и технология силикатов. – 2017. – Т. 24, № 3. – С. 25-30. – EDN ZERBLL.

26. Самченко, С. В. Влияние суперпластификатора на морфологию кристаллов этtringита / С. В. Самченко, Е. М. Макаров // Техника и технология силикатов. – 2015. – Т. 22, № 2. – С. 17-21. – EDN UACCCX.

27. Кузнецова, Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства - М.: МИКХиС, 2007. - 304 с.

20. Martin Palou, Eva Kuzielová, Matúš Žemlička, Vladimír Živica/ The Influence of Sodium Hexametaphosphate (Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) on Hydration of Calcium Aluminate Cement Under Hydrothermal Condition. Original Research Article//Procedia Engineering, Volume 151, 2016, Pages 119-126

21. Önder Kırca, İ. Özgür Yaman, Mustafa Tokyay/ Compressive strength development of calcium aluminate cement–GGBFS blends. Original Research Article//Cement and Concrete Composites, Volume 35, Issue 1, January 2013, Pages 163-170

22. Nasser Y. Mostafa, Z.I. Zaki, Omar H. Abd Elkader/ Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. Original Research Article//Cement and Concrete Composites, Volume 34, Issue 10, November 2012, Pages 1187-1193

23. Małgorzata Niziurska, Jan Małolepszy, Grzegorz Malata/ The Influence of Lithium Carbonate on Phase Composition of Calcium Aluminate Cement Paste. Original Research Article// Procedia Engineering, Volume 108, 2015, Pages 363-370

24. Makarov, E. M. Mechanism of cement stone structure formation in polymer-containing binder compositions based on aluminate and sulfoaluminate cements: specialty 05.16.09 "Materials science (by branches)" : dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences / Makarov Evgeny Mikhailovich, 2017. Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences / Makarov Evgeny Mikhailovich, 2017. - 180 с. - EDN VBJJYA.

25. Samchenko, S. V. Effect of plasticizer on recrystallization processes during hardening of calcium aluminate / S. V. Samchenko, S. Y. Krivoborodova // Technics and technology of silicates. - 2017. - Т. 24, № 3. - С. 25-30. - EDN ZERBLL.

26. Samchenko, S. V. Influence of superplasticizer on the morphology of ettringite crystals / S. V. Samchenko, E. M. Makarov // Technics and technology of silicates. - 2015. - Т. 22, № 2. - С. 17-21. - EDN UACCCX.

27. Kuznetsova, T.V., Samchenko S.V. Microscopy of cement production materials - М.: MIKHIS, 2007. - 304 p.

**Работа выполнена в НИУ МГСУ в рамках реализации Программы развития университета «ПРИОРИТЕТ 2030». Проект 3.1 «Научный прорыв в строительной отрасли – новые технологии, новые материалы, новые методы».**

**Кривобородов Юрий Романович** – профессор, доктор технических наук, профессор, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ),  
E-mail: [ykriv@rambler.ru](mailto:ykriv@rambler.ru) (автор для связи)

**Кривобородова Светлана Юрьевна** – техник кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ),  
E-mail: [svetikkriv@mail.ru](mailto:svetikkriv@mail.ru)

**Вклад авторов:** Кривобородов Ю.Р. - идея, научное руководство, научное редактирование статьи; Кривобородова С.Ю. – обработка материала, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Krivoborodov Yu.R.** – Professor, Doctor of Technical Sciences, Professor Moscow State University of Civil Engineering (National Research University),

E-mail: [ykriv@rambler.ru](mailto:ykriv@rambler.ru) (author for contact)

**Krivoborodova S.Yu.** – technician of the Department of Construction Materials Science, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University),

E-mail: [svetikkriv@mail.ru](mailto:svetikkriv@mail.ru)

**Contribution of the author:** Krivoborodov Yu.R.- idea, scientific guidance, scientific editing of the article; Krivoborodova S.Yu. - processing of material, writing of the article.

The authors declare that there is no conflict of interest.