

УДК 666.942.31

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 61.35.33

Научная специальность ВАК: 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (технические науки)

EDN yyoamn

DOI 10.62980/2076-0655-2026-446-455

ВЛИЯНИЕ ДВУВОДНОГО ГИПСА И ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Тхет Наинг Мьинг¹, Хтет Паинг Аунг¹, Кривобородов Ю.Р.^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

²Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

АННОТАЦИЯ

В рамках проведенного исследования была выполнена комплексная оценка влияния химических добавок-пластификаторов различной природы на реологические и физико-механические свойства специальных цементных систем на основе сульфатоалюминатного клинкера. В качестве объектов исследования выступили суперпластификатор на основе поликарбоксилатных эфиров MELMENT F10 и гиперпластификатор нового поколения MELFLUX 4930F. Исследование включало варьирование двух ключевых параметров: вида и дозировки пластифицирующей добавки, а также количества двуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), вводимого в состав вяжущего. Гипс играет критическую роль в регулировании кинетики твердения и формирования конечной структуры сульфатоалюминатного цемента. В результате проведенных экспериментов была установлена четкая зависимость между природой добавки и строительно-техническими характеристиками композитов. Гиперпластификатор MELFLUX 4930F продемонстрировал существенно более высокую эффективность по сравнению с суперпластификатором MELMENT F10. Его применение обеспечивало значительное снижение водопотребности смесей при одновременном улучшении удобоукладываемости, что положительно сказалось на плотности и прочности затвердевшего камня. По совокупности полученных данных (прочность на сжатие и изгиб, нормальная плотность цементного теста, сроки схватывания) был определен оптимальный рецептурный состав. Наилучшие результаты зафиксированы для композиции, содержащей 5% двуводного гипса от массы вяжущего и 0,5% гиперпластификатора MELFLUX 4930F. Именно данное сочетание обеспечило формирование цементного камня с максимальными показателями прочности на ранних и поздних сроках твердения, а также с высокой плотностью и долговечностью.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сульфатоалюминатный клинкер, природный гипсовый камень, пластифицирующие добавки, нормальная плотность, сроки схватывания

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Тхет Наинг Мьинг, Хтет Паинг Аунг, Кривобородов Ю.Р. Влияние двуводного гипса и пластифицирующих добавок на свойства сульфатоалюминатных цементов // Техника и технология силикатов. – 2025. – Т. 32, № 5. – С. 446-455. <https://doi.org/10.62980/2076-0655-2026-446-455>, EDN yyoamn

Type of article - scientific article

OECD 2.04 Chemical engineering

II ENGINEERING, CHEMICAL

EDN yyoamn

DOI 10.62980/2076-0655-2026-446-455

THE INFLUENCE OF GYPSUM DIHYDRATE AND PLASTICIZING ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF SULFOALUMINATE CEMENTS

Thet Naing Myint¹, Htet Paing Aung¹, Krivoborodov Yu.R.^{1,2}

¹ Mendeleev Russian University of Chemical Technology (RSTU)

² Moscow State University of Civil Engineering (MGSU) National Research University

ABSTRACT

Within the framework of the conducted research, a comprehensive assessment of the influence of chemical plasticizing additives of different natures on the rheological and physico-mechanical properties of special cement systems based on calcium sulfoaluminate clinker was performed. The objects of the study were the polycarboxylate ether-based superplasticizer MELMENT F10 and the new generation hyperplasticizer MELFLUX 4930F. The study involved varying two key parameters: the type and dosage of the plasticizing additive, and the amount of dihydrate gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) introduced into the binder composition. Gypsum plays a critical role in regulating the hardening kinetics and the formation of the final structure of calcium sulfoaluminate cement. As a result of the experiments, a clear dependence between the nature of the additive and the construction-technical characteristics of the composites was established. The hyperplasticizer MELFLUX 4930F demonstrated significantly higher efficiency compared to the superplasticizer MELMENT F10. Its application provided a significant reduction in the water demand of the mixtures while simultaneously improving workability, which positively affected the density and strength of the hardened paste. Based on the totality of the obtained data (compressive and flexural strength, standard consistency of cement paste, setting times), the optimal formulation composition was determined. The best results were recorded for the composition containing 5% dihydrate gypsum by weight of the binder and 0.5% hyperplasticizer MELFLUX 4930F. This particular combination ensured the formation of a cement paste with maximum strength indicators at early and late hardening ages, as well as high density and durability.

KEY WORDS: sulfoaluminate clinker, natural gypsum stone, plasticizing additives, standard consistency, setting times

FOR CITATION: Thet Naing Myint, Htet Paing Aung, Krivoborodov Yu.R. The influence of gypsum dihydrate and plasticizing additives on the properties of sulfoaluminate cements // Engineering and Technology of Silicates. – 2025. Vol. – 32, No5. – Pp. 446–455. <https://doi.org/10.62980/2076-0655-2026-446-455>, EDN yyoamn.

ВВЕДЕНИЕ

В данный период времени, многих сильно заботит положение окружающей среды, в цементной индустрии особенно немаловажно наблюдать за выбросами, так как страны постоянно нуждаются в цементе и его производство никогда не прервется. Более дорогостоящим компонентом в составе САК являются бокситы или для полного понимания – алюминиевые руды. Однако существуют альтернативные источники данного сырья (отходы металлургии цветных металлов, пиритовые золы). В сульфоалюминатных цементах допустимо применение техногенных материалов, что даст возможность рационально использовать природные ресурсы, гарантировать более дешевое производство, сократить выбросы CO₂ в атмосферу найти решение утилизации промышленных отходов [1-7].

В определенных случаях, при использовании высокоалюминатных цемента потребление водоредуцирующих добавок увеличивается, а их результативность уменьшается. Возможно, вероятная причина данного явления – проникновение и адсорбция молекул водоредуцирующей добавки в межслоевое пространство AF_m-фаз, к которым относятся большинство гидроалюминатов кальция [8-14].

В настоящий период времени вопрос сочетаемости водоредуцирующих добавок со специальными цементами пока недостаточно исследован. Однако, отталкиваясь от факта, что при гидратации сульфатированных цемента также возможно образование AF_m-фаз, следует выполнить широкие исследования в этом направлении [10, 15-17].

Таким образом, целью данной работы станет изучение САК на основе техногенных материалов, а также совместимости разных по химическому составу смесей САЦ с различными пластификаторами и установление целесообразности этих методов упрочнения цементной смеси.

Целью работы является исследование влияния пластификаторов различной природы на нормальную плотность и сроки схватывания специальных цемента на основе сульфоалюминатного клинкера с различной дозировкой двуводного гипса.

Материалы и методы

Для синтеза опытных образцов цемента была сформирована сырьевая база, включающая следующие компоненты:

Сульфоалюминатный клинкер — являлся основным вяжущим компонентом. В работе применялся клинкер промышленного производства, полученный на мощностях АО "Подольский цементный завод". Его химико-минералогический состав, характеризующийся преобладанием белитовой (C₂S) и сульфоалюминатной (C₄A₃Ŝ) фаз, обеспечивает базовые свойства специальных цемента: регулирующую кинетику твердения, высокую раннюю прочность и стойкость к специфическим средам.

Сульфатосодержащий компонент — в качестве регулятора структуры и сроков схватывания использовался природный двуводный гипс (CaSO₄·2H₂O), отобранный на Новомосковском месторождении. Выбор данного сырья обусловлен его высокой чистотой и стабильностью кристаллохимических характеристик, что критически важно для воспроизводимости процессов гидратации сульфоалюминатной фазы и формирования устойчивого этtringита.

Модифицирующие добавки — для целенаправленного регулирования реологических и технологических

INTRODUCTION

Currently, many are deeply concerned about the state of the environment. In the cement industry, it is particularly important to monitor emissions, as countries constantly need cement and its production will never cease. The more expensive component in the composition of calcium sulfoaluminate clinker (CSA) is bauxite or, for a complete understanding, aluminum ores. However, there are alternative sources of this raw material (non-ferrous metallurgy waste, pyrite cinders). The use of technogenic materials in calcium sulfoaluminate cements is permissible, which will allow for the rational use of natural resources, guarantee cheaper production, reduce CO₂ emissions into the atmosphere, and provide a solution for the disposal of industrial waste [1-7].

In certain cases, when using high-alumina cements, the consumption of water-reducing additives increases, and their effectiveness decreases. A probable reason for this phenomenon is the penetration and adsorption of water-reducing additive molecules into the interlayer space of AF_m phases, which include most calcium hydroaluminates [8-14].

At present, the issue of compatibility of water-reducing additives with special cements is still insufficiently researched. However, based on the fact that the hydration of sulfated cements can also lead to the formation of AF_m phases, extensive research in this direction should be carried out [10, 15-17].

Thus, the aim of this work is to study CSA cements based on technogenic materials, as well as the compatibility of CSA mixtures of different chemical compositions with various plasticizers and to establish the feasibility of these methods for strengthening the cement mixture.

The aim of the work is to study the influence of plasticizers of different natures on the standard consistency and setting times of special cements based on calcium sulfoaluminate clinker with different dosages of dihydrate gypsum.

Materials and Methods

For the synthesis of experimental cement samples, a raw material base was formed, including the following components:

Calcium Sulfoaluminate Clinker - was the main binding component. Industrially produced clinker from JSC "Podolsk Cement Plant" was used. Its chemical and mineralogical composition, characterized by the predominance of belite (C₂S) and calcium sulfoaluminate (C₄A₃Ŝ) phases, provides the basic properties of special cements: controllable hardening kinetics, high early strength, and resistance to specific environments.

Sulfate-containing component - natural dihydrate gypsum (CaSO₄·2H₂O) from the Novomoskovsk deposit was used as a structure and setting time regulator. The choice of this raw material is due to its high purity and stability of crystallochemical characteristics, which is critical for the reproducibility of calcium sulfoaluminate phase hydration processes and the formation of stable ettringite.

свойств цементных систем вводились высокоэффективные пластификаторы:

Суперпластификатор «Melment F10» — поликарбоксилатный эфир (ПКЭ) стандартной эффективности, служащий эталоном для сравнительного анализа.

Гиперпластификатор «Melflux 4930F» — представитель нового поколения поликарбоксилатных эфиров с комбинированным действием, обеспечивающий не только значительное водоредуцирование, но и контроль реологических свойств и кинетики гидратации.

Modifying additives - to purposefully regulate the rheological and technological properties of cement systems, high-efficiency plasticizers were introduced:

Superplasticizer "Melment F10" - a standard efficiency polycarboxylate ether (PCE), serving as a reference for comparative analysis.

Hyperplasticizer "Melflux 4930F" - a representative of a new generation of polycarboxylate ethers with combined action, providing not only significant water reduction but also control of rheological properties and hydration kinetics.

ТАБЛИЦА 1 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Table 1 Chemical composition of raw materials

Материалы Materials	Содержание оксидов, масс. % Oxide Content, wt. %						
	п.п.п I.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
САК Calcium Sulfoaluminate Clinker	0,50	10,50	26,10	5,53	51,30	1,30	4,60
Гипсовый камень Gypsum	23,1	2,40	0,50	0,30	32,20	2,60	38,90

На первом этапе работы исследовалось влияние добавок двуводного гипса на нормальную густоту и сроки схватывания цемента на основе сульфоалюминатного клинкера АО «Подольский Цемент».

Получение цементов на основе САК с различным содержанием гипса

Было получено 3 состава САК для исследований нормальной густоты и сроков схватывания.

Составы:

Чистый САК

САК+5% гипса

САК+15% гипса

Каждой смеси было получено по 2700 г, смеси мешались на специальных волках по 30 минут, для получения однородной массы.

Далее смеси были разбиты на 9 частей по 300 г:

Чистый САК

Чистый САК + 0,5% пластификатора

Чистый САК +1% пластификатора

САК +5% гипса

САК +5% гипса +0,5% пластификатора

САК +5% гипса +1% пластификатора

САК +15%гипса

САК +15% гипса +0,5% пластификатора

САК +15% гипса +1% пластификатора

Так как в работе исследуется 2 пластификатора, то в итоге были изучены 18 смесей.

Каждая смесь была исследована на выявление оптимального водоцементного соотношения (НГ), выявления сроков схватывания, прочностных характеристик и сделан РФА.

Определение нормальной густоты и сроков схватывания цементов

Определение нормальной густоты

За нормальную густоту цементного теста принимают количество воды затворения, выраженное в процентах

In the first stage of the work, the influence of dihydrate gypsum additives on the standard consistency and setting times of cement based on calcium sulfoaluminate clinker from JSC "Podolsk Cement" was investigated.

Preparation of CSA-based cements with different gypsum content

Three CSA compositions were prepared for studying standard consistency and setting times.

Compositions:

Pure CSA Clinker

CSA + 5% gypsum

CSA + 15% gypsum

2700 g of each mixture was prepared; the mixtures were mixed in special mills for 30 minutes to obtain a homogeneous mass.

Subsequently, the mixtures were divided into 9 parts of 300 g each:

Pure CSA Clinker

Pure CSA Clinker + 0.5% Melment F10

Pure CSA Clinker + 0.5% Melflux 4930F

CSA + 5% gypsum

CSA + 5% gypsum + 0.5% Melment F10

CSA + 5% gypsum + 0.5% Melflux 4930F

CSA + 15% gypsum

CSA + 15% gypsum + 0.5% Melment F10

CSA + 15% gypsum + 0.5% Melflux 4930F

Since the study examined two plasticizers, 18 mixtures were ultimately studied.

Each mixture was tested to determine the optimal water-cement ratio (WCR), setting time, strength characteristics, and X-ray fluorescence analysis (XRF).

Determining the normal density and setting time of cements

Determining the normal density

The normal consistency of cement paste is defined as the amount of mixing water, expressed as a percentage of the

от массы цемента, при котором достигается нормированная консистенция цементного теста.

Нормальную густоту определяют по ГОСТ 310.3-76 на малом приборе Вика.

Малый прибор Вика отличается от стандартного массой подвижной части, которая составляет 70 г, а также размерами пестика ($d = 4,5$ мм и $l = 20$ мм) и иглы ($d = 0,5$ мм и $l = 25$ мм). При работе с малым прибором Вика используют коническую форму с нижним диаметром 30 мм, верхним диаметром 25 мм и высотой 15 мм.

Для определения нормальной густоты цементного теста отвешивают

20 г цемента и помещают навеску в фарфоровую чашку со сферическим днищем.

Затем отмеряют мерным цилиндром необходимое количество дистиллированной воды. Пластику с кольцом и цементным тестом помещают в прибор Вика.

Пестик подводят к поверхности теста и фиксируют стопорным винтом. Затем отпускают стопорный винт и дают пестику свободно погружаться в цементное тесто в течение 10 с.

За нормальную густоту цементного теста принимают такую его консистенцию, при которой пестик не доходит до дна кольца на 3-4 мм.

Если пестик погружается ниже (выше) 3-4 мм, замешивают новую порцию цемента и опыт повторяют, уменьшая (увеличивая) количество воды на 1-5 %. Поверхность пестика, кольца и пластинки после каждого опыта протирают влажной ветошью и слегка смазывают машинным маслом.

Нормальную густоту (НГ, в %) рассчитывают по формуле:

$$НГ = \frac{W}{m} \cdot 100\%, \text{ где}$$

W – количество воды затворения, мл;

m – навеска гидравлического вяжущего, г.

Определение сроков схватывания

Необратимый процесс потери подвижности бетона или цементно-песчаного раствора называется – время схватывания цемента. Это важный, нормируемый показатель качества для всех общестроительных цементов

При определении сроков схватывания цементного теста в нижнюю часть стержня прибора Вика вставляют иглу. Пестик перемещают в верхнюю часть прибора.

Для определения сроков схватывания иглу подводят к поверхности теста и фиксируют винтом, после чего отпускают стопорный винт и дают игле свободно погружаться в цементное тесто в течение 10с. Производят отсчет глубины погружения иглы в цементное тесто. Если игла касается дна, то повторяют измерение глубины ее погружения через 5 мин в другом месте, слегка повернув кольцо. После каждого измерения необходимо протирать иглу от цементного теста.

За начало сроков схватывания принимают время от момента затворения цемента водой до того момента, когда игла не будет доходить до дна формы на 1-2 мм.

За конец схватывания принимают время от момента затворения водой, до момента, когда игла будет погружаться в цементное тесто не более чем на 1-2 мм.

cement mass, that achieves the specified consistency of the cement paste.

Normal consistency is determined according to GOST 310.3-76 using a small Vicat apparatus.

The small Vicat apparatus differs from the standard one in the mass of the moving part, which is 70 g, as well as the dimensions of the plunger ($d = 4.5$ mm and $l = 20$ mm) and the needle ($d = 0.5$ mm and $l = 25$ mm). When working with the small Vicat apparatus, a conical ring with a bottom diameter of 30 mm, a top diameter of 25 mm, and a height of 15 mm is used.

To determine the standard consistency of cement paste, 20 g of cement is weighed and placed in a porcelain bowl with a spherical bottom.

Then the necessary amount of distilled water is measured with a measuring cylinder. The plate with the ring and cement paste is placed in the Vicat apparatus.

The plunger is brought to the surface of the paste and fixed with a locking screw. Then the locking screw is released, and the plunger is allowed to freely immerse into the cement paste for 10 s.

The standard consistency of the cement paste is taken as its consistency at which the plunger does not reach the bottom of the ring by 3-4 mm.

If the plunger immerses below (above) 3-4 mm, a new portion of cement is mixed, and the experiment is repeated, decreasing (increasing) the amount of water by 1-5%. The surface of the plunger, ring, and plate after each experiment is wiped with a damp cloth and lightly lubricated with machine oil.

The standard consistency (SC, in %) is calculated by the formula:

$$SC = \frac{W}{m} \cdot 100\%, \text{ where}$$

W – amount of mixing water, ml;

m - mass of hydraulic binder, g.

Determination of setting times

The irreversible process of loss of mobility of concrete or cement-sand mortar is called the setting time of cement. This is an important, standardized quality indicator for all general construction cements.

When determining the setting times of cement paste, the needle is inserted into the lower part of the Vicat apparatus rod. The plunger is moved to the upper part of the apparatus.

To determine the setting times, the needle is brought to the surface of the paste and fixed with a screw, after which the locking screw is released, and the needle is allowed to freely immerse into the cement paste for 10 s. The depth of needle immersion into the cement paste is recorded. If the needle touches the bottom, the measurement of its immersion depth is repeated after 5 minutes in another place, slightly turning the ring. After each measurement, the needle must be wiped clean of cement paste.

The initial setting time is taken as the time from the moment of cement mixing with water until the moment when the needle does not reach the bottom of the mold by 1-2 mm.

The final setting time is taken as the time from the moment of mixing with water until the moment when the needle immerses into the cement paste by no more than 1-2 mm.

Результаты и их обсуждение

Цементы с добавками гипса готовились методом перемешивания. Определение нормальной густоты и сроков схватывания цементов проводили с использованием малого прибора Вика в соответствии с методиками. Результаты определения нормальной густоты цементов, измельченных до удельной поверхности 400 м²/кг, при различных соотношениях САК и двуводного гипса CaSO₄·2H₂O представлены в таблице 2.

Results and Discussion

Cements with gypsum additives were prepared by mixing. Determination of standard consistency and setting times of cements was carried out using a small Vicat apparatus according to standard methods. The results of determining the standard consistency of cements, ground to a specific surface area of 400 m²/kg, at different ratios of CSA and dihydrate gypsum CaSO₄·2H₂O are presented in Table 2.

ТАБЛИЦА 2 ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГИПСА НА НОРМАЛЬНУЮ ГУСТОТУ И СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Table 2 Influence of gypsum additives on standard consistency and setting times of calcium sulfoaluminate cements

Содержание гипса в цементе, масс. % Gypsum content in cement, wt. %	Нормальная густота, % Normal density, %	Сроки схватывания, мин Setting time, min	
		начало beginning	конец end
0	40	10	15
5	35	20	35
15	30	30	70

Установлено, что нормальная густота сульфоалюминатного цемента уменьшается при введении в его состав добавок двуводного гипса с 40 % (0 масс.% гипса) до 35 и 30 % в случае введения в его состав 5 и 15 масс.% гипса соответственно. Данное явление можно объяснить тем, что в присутствии гипса образуются крупные кристаллы этtringита 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·2H₂O, адсорбирующие меньшее количество воды, чем образующиеся в отсутствие гипса кристаллы AF_m- фаз (гидроалюминаты кальция различного состава).

Установлено, что сроки схватывания сульфоалюминатного цемента удлиняются при введении в его состав добавок двуводного гипса: начало схватывания – с 10 мин (0 масс.% гипса) до 20 и 30 мин в случае введения в его состав 5 и 15 масс.% гипса соответственно; конец схватывания – соответственно с 15 до 35 – 70 мин. Замедление схватывания цементов в присутствии добавок гипса можно объяснить образованием плотных, малопроницаемых для молекул воды оболочек из кристаллов этtringита, снижающих скорость гидратации цемента

Результаты исследования совместного влияния двуводного гипса и пластифицирующих добавок Melment F10 и Melflux 4930F на нормальную густоту сульфоалюминатного цемента представлены на рисунках 1 и 2.

С ростом содержания двуводного гипса в цементе эффективность действия обоих пластификаторов снижается. Так, для раствора с 0,5 масс.% пластификатора Melment F10 нормальная густота цемента с 5 масс.% гипса составляет 23,5 %, а для цемента с 15 масс.% гипса – 25,0 %. Для раствора с 0,5 масс.% пластификатора Melflux 4930F нормальная густота цемента с 5 масс.% гипса составляет 17,5 %, а для цемента с 15 масс.% гипса – 20,0 %.

Данное явление можно объяснить адсорбцией части пластификатора на частицах гипса: чем больше гипса в системе, тем большее количество пластификатора адсорбируется на гипсе и тем меньшее количество

It was found that the standard consistency of calcium sulfoaluminate cement decreases when dihydrate gypsum additives are introduced into its composition from 40% (0 wt.% gypsum) to 35% and 30% in the case of introducing 5 and 15 wt.% gypsum, respectively. This phenomenon can be explained by the fact that in the presence of gypsum, large crystals of ettringite 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·2H₂O are formed, which adsorb less water than the AF_m phase crystals (calcium hydroaluminates of various compositions) formed in the absence of gypsum.

It was found that the setting times of calcium sulfoaluminate cement are prolonged when dihydrate gypsum additives are introduced into its composition: initial setting increases from 10 min (0 wt.% gypsum) to 20 and 30 min in the case of introducing 5 and 15 wt.% gypsum, respectively; final setting increases from 15 min to 35 and 70 min, respectively. The retardation of cement setting in the presence of gypsum additives can be explained by the formation of dense, low-permeability shells of ettringite crystals, which reduce the rate of cement hydration.

The results of the study of the combined influence of dihydrate gypsum and plasticizing additives Melment F10 and Melflux 4930F on the standard consistency of calcium sulfoaluminate cement are presented in Figures 1 and 2.

With an increase in the dihydrate gypsum content in the cement, the effectiveness of both plasticizers decreases. Thus, for a mixture with 0.5 wt.% plasticizer Melment F10, the standard consistency of cement with 5 wt.% gypsum is 23.5%, and for cement with 15 wt.% gypsum, it is 25.0%. For a mixture with 0.5 wt.% plasticizer Melflux 4930F, the standard consistency of cement with 5 wt.% gypsum is 17.5%, and for cement with 15 wt.% gypsum, it is 20.0%.

This phenomenon can be explained by the adsorption of part of the plasticizer on gypsum particles: the more gypsum in the system, the greater the amount of plasticizer adsorbed on the gypsum and the lesser amount of plasticizer participates in the plasticization of the calcium sulfoaluminate mixture.

пластификатора участвует в пластификации раствора сульфоалюмината.

Результаты исследования совместного влияния двуводного гипса и пластифицирующих добавок Melment F10 и Melflux 4930F сроки схватывания сульфоалюминатного цемента представлены на рисунке 3.

The results of the study of the combined influence of dihydrate gypsum and plasticizing additives Melment F10 and Melflux 4930F on the setting times of calcium sulfoaluminate cement are presented in Figure 3.

РИСУНОК 1

НОРМАЛЬНАЯ ГУСТОТА ЦЕМЕНТОВ

Figure 1

Standard consistency of cements

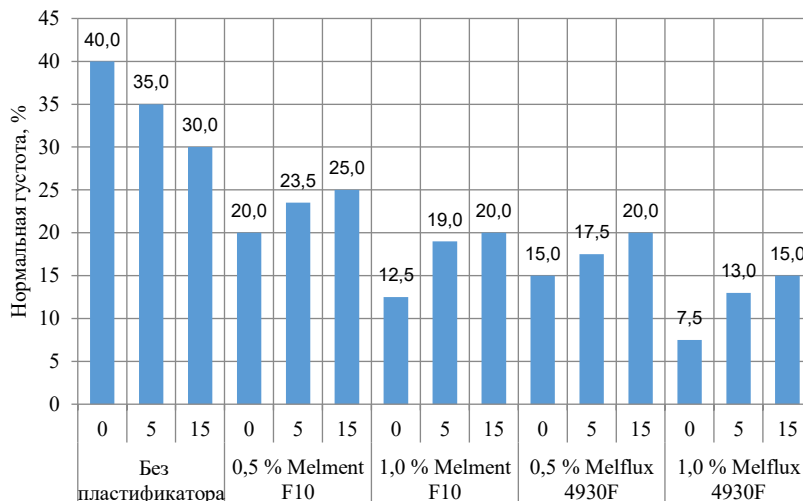
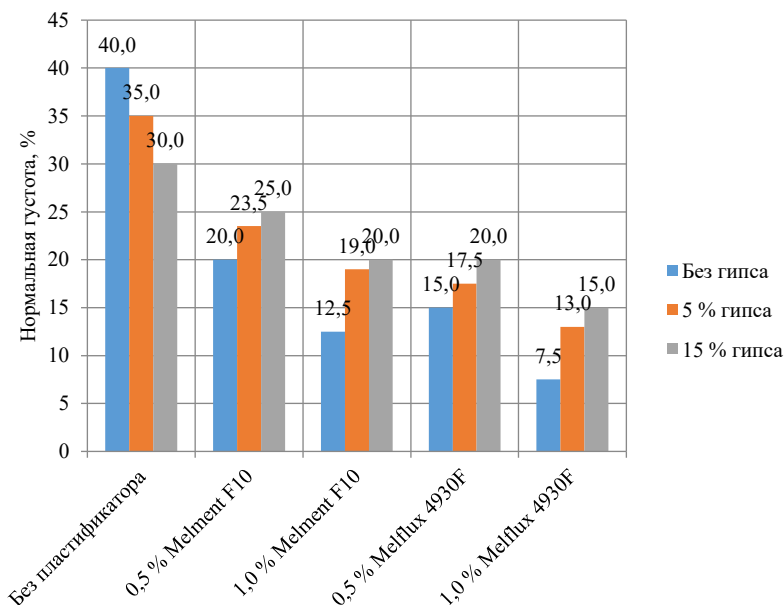


РИСУНОК 2

ВЛИЯНИЕ ДВУВОДНОГО ГИПСА НА НОРМАЛЬНУЮ ГУСТОТУ ЦЕМЕНТОВ

Figure 2

Influence of dihydrate gypsum on the standard consistency of cements



Установлено, что сроки схватывания сульфоалюминатного цемента удлиняются при введении в его состав добавок двуводного гипса: начало схватывания – с 10 мин (0 масс.% гипса) до 20 и 30 мин в случае введения в его состав 5 и 15 масс.% гипса соответственно; конец схватывания – соответственно с 15 до 35 – 70 мин.

Замедление схватывания цементов в присутствии добавок гипса можно объяснить образованием плотных, малопроницаемых для молекул воды оболочек из кристаллов этtringита, снижающих скорость гидратации цемента. Первичной причиной снижения эффективности

It was found that the setting times of calcium sulfoaluminate cement are prolonged when dihydrate gypsum additives are introduced into its composition: initial setting increases from 10 min (0 wt.% gypsum) to 20 and 30 min in the case of introducing 5 and 15 wt.% gypsum, respectively; final setting increases from 15 min to 35 and 70 min, respectively.

The retardation of cement setting in the presence of gypsum additives can be explained by the formation of dense, low-permeability shells of ettringite crystals, which reduce the rate of cement hydration. The primary reason

пластификаторов является конкурентная адсорбция. Молекулы поликарбоксилатных эфиров (ПКЭ) адсорбируются не только на поверхностях клинкерных фаз ($C_4A_3\hat{S}$, C_2S), но и на высокорективных поверхностях частиц двуводного гипса. При повышенном содержании гипса значительная доля введенного пластификатора иммобилизуется на его поверхности, что снижает количество активного вещества, доступного для диспергирования клинкера. Таким образом, «рабочая» концентрация пластификатора в системе падает, что и приводит к снижению водоредуцирующего эффекта.

Замедляющее действие гипса объясняется формированием на поверхности зерен клинкера плотного, низкопроницаемого барьерного слоя из ранних этtringитовых фаз (AF_t). Этот слой экранирует поверхность частиц цемента, затрудняя диффузию воды и ионов к непрореагировавшему ядру, и тем самым значительно тормозит дальнейшие процессы гидратации. Чем выше концентрация гипса, тем более сплошной и плотный образуется этtringитовый барьер, что и приводит к более значительной задержке схватывания.

Введение добавок пластификаторов в растворы на основе сульфоалюминатного цемента, не содержащего гипса, также приводит к удлинению сроков схватывания цемента: начало схватывания увеличивается с 10 до 17–20 мин для Melment F10 и до 14–20 мин для Melflux 4930F.

for the decrease in the effectiveness of plasticizers is competitive adsorption. The molecules of polycarboxylate ethers (PCE) are adsorbed not only on the surfaces of clinker phases ($C_4A_3\hat{S}$, C_2S) but also on the highly reactive surfaces of dihydrate gypsum particles. With increased gypsum content, a significant portion of the introduced plasticizer is immobilized on its surface, which reduces the amount of active substance available for dispersing the clinker. Thus, the "working" concentration of the plasticizer in the system drops, which leads to a decrease in the water-reducing effect.

The retarding effect of gypsum is explained by the formation of a dense, low-permeability barrier layer of early ettringite phases (AF_t) on the surface of the clinker grains. This layer shields the surface of the cement particles, hindering the diffusion of water and ions to the unreacted core, and thereby significantly slows down further hydration processes. The higher the concentration of gypsum, the more continuous and denser the ettringite barrier formed, which leads to a more significant delay in setting.

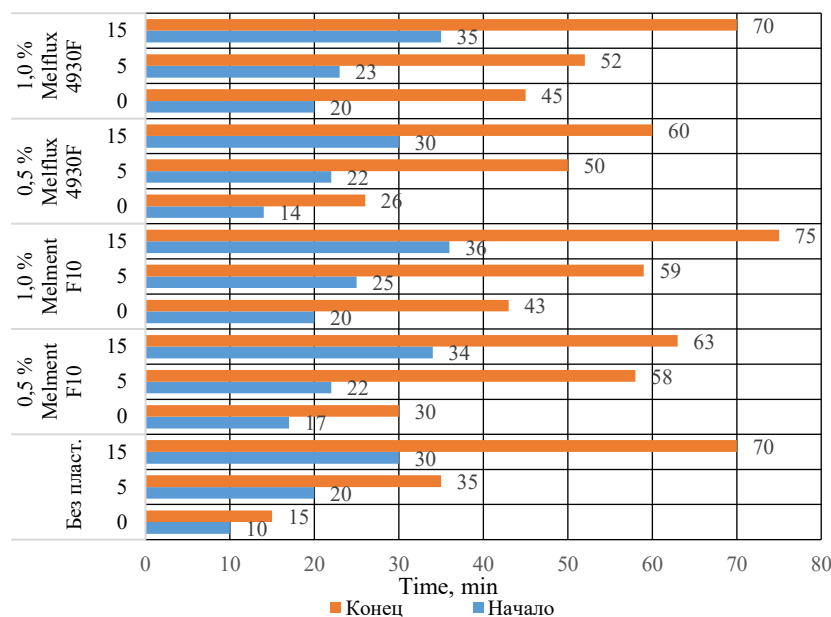
The introduction of plasticizer additives into mixtures based on calcium sulfoaluminate cement without gypsum also leads to a prolongation of the cement setting times: the initial setting time increases from 10 min to 17-20 min for Melment F10 and to 14-20 min for Melflux 4930F.

РИСУНОК 3

ВЛИЯНИЕ ДВУВОДНОГО ГИПСА И ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТОВ

Figure 3

Influence of dihydrate gypsum and plasticizers on the setting times of cements



Данное явление можно объяснить тем, что молекулы пластификатора, адсорбируясь на частицах вяжущего, отталкивают молекулы воды и тем самым несколько тормозят его скорость гидратации.

При введении пластификаторов в состав растворов на основе сульфоалюминатного цемента с добавками двуводного гипса время начало схватывания цементов еще более увеличивается (на 2–6 мин в сравнении с безгипсовым вяжущим), а время конца схватывания не изменяется или немного увеличивается.

This phenomenon can be explained by the fact that the plasticizer molecules, adsorbing on the binder particles, repel water molecules and thereby somewhat slow down its hydration rate.

When plasticizers are introduced into the composition of mixtures based on calcium sulfoaluminate cement with dihydrate gypsum additives, the initial setting time of the cements increases even more (by 2-6 min compared to the gypsum-free binder), and the final setting time does not change or increases slightly.

В данном случае увеличение сроков схватывания вяжущего можно объяснить двойным действием малопроницаемой оболочки кристаллов этtringита и отталкиванием молекул воды адсорбированным пластификатором, приводящим к замедлению процессов гидратации цемента.

Выводы

Проведенное исследование позволило установить комплексное влияние двуводного гипса и пластифицирующих добавок на свойства сульфоалюминатного цемента и выявить следующие закономерности:

1. В отсутствие пластификаторов добавка гипса снижает нормальную плотность сульфоалюминатного цемента; снижение нормальной плотности увеличивается с ростом концентрации добавки гипса.
2. Добавки пластификаторов резко снижают нормальную плотность цементов; более высокую эффективность имеет поликарбоксилатный пластификатор Melflux 4930F;
3. С ростом концентрации добавки гипса эффективность действия пластификаторов уменьшается;
4. Добавки гипса и пластификаторов, как введенные в состав цемента раздельно, так и совместно, удлиняют сроки начала и конца схватывания цемента;
5. Более сильное замедляющее действие на сроки схватывания сульфоалюминатного цемента оказывают добавки двуводного гипса.

Литература:

1. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. Москва: Стройиздат, 1986. 208 с.
2. Krivoborodov, Y. Synthesis of high alumina cement based on metallurgy wastes / Y. Krivoborodov, S. Samchenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering: International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety - 2. Building Materials and Products, Chelyabinsk, 25–27 сентября 2019 года. Vol. 687, 2. – Chelyabinsk: Institute of Physics Publishing, 2019. – P. 022034. – <https://doi.org/10.1088/1757-899X/687/2/022034> . – EDN JEPJSS.
3. Samchenko, S. V. Usage aluminiferous waste in the production of aluminate cements / S. V. Samchenko, Y. R. Krivoborodov, I. Y. Burlov // 17th international multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2017, Albena, Bulgaria, 29 июня – 05 2017 года. Vol. 17. – Albena, Bulgaria: Общество с ограниченной ответственностью СТЕФ92 Технолоджи, 2017. – P. 465-472. – <https://doi.org/10.5593/sgem2017/62/S26.059> . – EDN XZUNFU.
4. 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

In this case, the increase in the setting times of the binder can be explained by the dual action of the low-permeability shell of ettringite crystals and the repulsion of water molecules by the adsorbed plasticizer, leading to a slowdown in the cement hydration processes.

Conclusions

The conducted research allowed us to establish the complex influence of dihydrate gypsum and plasticizing additives on the properties of calcium sulfoaluminate cement and identify the following patterns:

1. In the absence of plasticizers, the addition of gypsum reduces the standard consistency of calcium sulfoaluminate cement; the reduction in standard consistency increases with increasing concentration of the gypsum additive.
2. Additives of plasticizers sharply reduce the standard consistency of cements; the polycarboxylate plasticizer Melflux 4930F has higher efficiency;
3. With an increase in the concentration of the gypsum additive, the effectiveness of the plasticizers decreases;
4. Additives of gypsum and plasticizers, both introduced into the cement composition separately and jointly, prolong the initial and final setting times of the cement;
5. Additives of dihydrate gypsum have a stronger retarding effect on the setting times of calcium sulfoaluminate cement.

References

1. Kuznetsova, T.V. Aluminate and sulfoaluminate cements / T.V. Kuznetsova. – Moscow: Stroyizdat, 1986. – 208 p. – EDN YRNAYL.
2. Krivoborodov, Y. Synthesis of high alumina cement based on metallurgy wastes / Y. Krivoborodov, S. Samchenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering: International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety - 2. Building Materials and Products, Chelyabinsk, 25–27 сентября 2019 года. Vol. 687, 2. – Chelyabinsk: Institute of Physics Publishing, 2019. – P. 022034. – <https://doi.org/10.1088/1757-899X/687/2/022034> . – EDN JEPJSS.
3. Samchenko, S. V. Usage aluminiferous waste in the production of aluminate cements / S. V. Samchenko, Y. R. Krivoborodov, I. Y. Burlov // 17th international multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2017, Albena, Bulgaria, 29 июня – 05 2017 года. Vol. 17. – Albena, Bulgaria: Limited Liability Company STEF92 Technology, 2017. – P. 465-472. – <https://doi.org/10.5593/sgem2017/62/S26.059> . – EDN XZUNFU.
4. Kuznetsova, T. V. Chemistry, composition and properties of special cements / T. V. Kuznetsova, Yu. R. Krivoborodov, S. V. Samchenko // Chemistry and chemical technology at the turn of the millennium: materials of the scientific and practical conference, Tomsk, October 3–4, 2000 / Tomsk Polytechnic University (TPU). Vol. 1. – Tomsk: National

- Томский политехнический университет, 2000. – С. 96-98. – EDN TOEXOZ.
5. Sulfoaluminate cements based on technogenic waste / S. Samchenko, Yu. Krivoborodov, I. Burlov, S. Krivoborodova // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018: Conference proceedings, Albena, Bulgaria, 02–08 июля 2018 года. Vol. 18. – Albena, Bulgaria: Общество с ограниченной ответственностью СТЕФ92 Технолоджи, 2018. – P. 341-348. – <https://doi.org/10.5593/sgem2018/6.3/S26.045> . – EDN BISKUJ.
6. Кривобородов Ю.Р., Бурлов И.Ю. Свойства расширяющегося цемента в зависимости от параметров производств // Сухие строительные смеси, 2015. №2. С. 39-41.
7. Кривобородов, Ю.Р. Физико-химические свойства сульфатированных клинкеров: Аналитический обзор / Ю. Р. Кривобородов, С. В. Самченко. – Москва: ВНИИЭСМ, 1991. – 55 с. – (Цементная промышленность; Выпуск 2). – EDN TSRXOD.
8. Захаров С.А. Оптимизация составов бетонов высокоэффективными поликарбоксилатными пластификаторами // Строительные материалы, 2008, № 3, С. 42-43.
9. Ружицкая А.В., Потапова Е.Н., Влияние добавок-пластификаторов на свойства белого портландцемента // Международный научный журнал «Инновационная наука», 2009, С. 14-23
10. Самченко, С. В. Формирование и генезис структуры цементного камня / С. В. Самченко. – 2-е издание. – Москва: Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, 2020. – 288 с. – ISBN 978-5-7264-2808-6. – EDN KCBIBU.
11. Самченко, С. В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов / С. В. Самченко ; Федер. агентство по образованию, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Издат. центр. – Москва: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева, 2005. – 154 с. – ISBN 5-7237-0514-0. – EDN QNDVZV.
12. 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.
13. Самченко, С. В. Образование и рост кристаллов этtringита в присутствии полимерных функциональных добавок / С. В. Самченко, Е. М. Макаров // Успехи современной науки и образования. – 2016. – Т. 5, № 12. – С. 118-122. – EDN XHEBOF.
14. 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.
15. 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.
16. 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. – <https://doi.org/10.5862/MCE.47.6> . – EDN SBZAHX.
- Research Tomsk Polytechnic University, 2000. – P. 96–98. – EDN TOEXOZ.
5. Sulfoaluminate cements based on technogenic waste / S. Samchenko, Yu. Krivoborodov, I. Burlov, S. Krivoborodova // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018: Conference proceedings, Albena, Bulgaria, 02–08 июля 2018 года. Vol. 18. – Albena, Bulgaria: Limited Liability Company STEF92 Technology, 2018. – P. 341-348. – <https://doi.org/10.5593/sgem2018/6.3/S26.045> . – EDN BISKUJ.
6. Krivoborodov Yu.R., Burlov I.Yu. Properties of expanding cement depending on production parameters // Sukhiye stroitel'nyye smesi, 2015. No. 2. P. 39-41.
7. Krivoborodov, Yu. R. Physicochemical Properties of Sulfated Clinkers: Analytical Review / Yu. R. Krivoborodov, S. V. Samchenko. - Moscow: VNIIESM, 1991. - 55 p. - (Cement Industry; Issue 2). - EDN TSRXOD.
8. Zakharov S.A. Optimization of concrete compositions with highly effective polycarboxylate plasticizers // Stroitel'nyye materialy, 2008, No. 3, pp. 42-43.
9. Ruzhitskaya A.V., Potapova E.N., The influence of plasticizer additives on the properties of white Portland cement // International scientific journal "Innovatsionnaya nauka", 2009, pp. 14-23
10. Samchenko, S. V. Formation and genesis of the structure of cement stone / S. V. Samchenko. - 2nd edition. - Moscow: National Research Moscow State University of Civil Engineering, 2020. - 288 p. - ISBN 978-5-7264-2808-6. - EDN KCBIBU.
11. Samchenko, S. V. The role of ettringite in the formation and genesis of the structure of special cements stone / S. V. Samchenko; Samchenko S. V.; Federal Education Agency, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Publishing Center. – Moscow: D. I. Mendeleev Russian Chemical-Technological University, 2005. – 154 p. – ISBN 5-7237-0514-0. – EDN QNDVZV.
12. Samchenko, S. V. Influence of superplasticizer on the morphology of ettringite crystals / S. V. Samchenko, E. M. Makarov // Engineering and technology of silicates. - 2015. - Vol. 22, No. 2. - P. 17-21. - EDN UACCCX.
13. Samchenko, S. V. Formation and growth of ettringite crystals in the presence of polymer functional additives / S. V. Samchenko, E. M. Makarov // Uspekhi sovremennoy nauki i obrazovaniya. - 2016. - Vol. 5, No. 12. - P. 118-122. - EDN XHEBOF.
14. Samchenko, S.V. Influence of plasticizer on recrystallization processes during hardening of calcium aluminate / S.V. Samchenko, S.Yu. Krivoborodova // Engineering and technology of silicates. - 2017. - Vol. 24, No. 3. - P. 25-30. - EDN ZERBLL.
15. 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.
16. Analysis of the structural and phase state of calcium monoaluminate / Yu. A. Abzaev, Yu. S. Sarkisov, T. V. Kuznetsova [et al.] // Journal of Civil Engineering. - 2014. - No. 3 (47). - P. 56-62. - <https://doi.org/10.5862/MCE.47.6> . - EDN SBZAHX.
17. Samchenko, S. V. Features of the formation of crystalline hydrosulfoaluminates during hydration of stoichiometric mixtures of calcium aluminates with calcium sulfate / S. V.

17. Samchenko, S. V. Features of the formation of crystalline hydrosulfoaluminates during hydration of stoichiometric mixtures of calcium aluminates with calcium sulfate / S. V. Samchenko, A. V. Korshunov // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 393. – P. 132102. – <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132102> . – EDN CRATKC.

Samchenko, A. V. Korshunov // Construction and Building Materials. – 2023. – Vol. 393. – P. 132102. – <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132102> – EDN CRATKC.

Тхет Наинг Мьинт, к.т.н., докторант кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.

E-mail: phaymyint.mgwe@gmail.com

Хтет Паинг Аунг, аспирант кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева.

E-mail: htetpaingaug70792@gmail.com

Кривобородов Юрий Романович, д.т.н., профессор, кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева; профессор кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет.

E-mail: ykriv@rambler.ru.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Thet Naing Myint, Candidate of Sciences (Engineering), doctoral student, Department of Chemical Technology of Composite and Binding Materials, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow.

E-mail: phaymyint.mgwe@gmail.com

Htet Paing Aung, postgraduate student, Department of Chemical Technology of Composite and Binding Materials, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia Moscow.

E-mail: htetpaingaug70792@gmail.com

Krivoborodov Yuri Romanovich, Doctor of Sciences (Engineering), Professor of the Department of Chemical Technology of Composite and Binding Materials, Mendeleev Russian State Technical University; Professor of the Department of Construction Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow.

E-mail: ykriv@rambler.ru.

The authors declare that there is no conflict of interest.