

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ $\beta$ -ДВУХКАЛЬЦИЕВЫЙ СИЛИКАТ И СМЕСЬ МОНОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ И АНГИДРИТА, НА ТВЕРДЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

<https://doi.org/10.5281/zenodo.8097451>

Эгамбердиев М.С

профессор кафедры

“Гидрология и экология”

### Аннотация

Исследование влияния добавок композиций, содержащих  $\beta$ -двухкальциевый силикат и смесь моноалюмината кальция и ангидрита, на твердение портландцемента позволило установить, что добавление 10% композиций, состоящих из  $\beta$ -двухкальциевого силиката и смеси моноалюмината кальция и ангидрита, способствует повышению прочности портландцементного камня. Исследованиями на мономинералах выявлена целесообразность использования композиций, содержащих сульфоалюминат кальция и  $\beta$ -двухкальциевый силикат в качестве добавки портландцементу. Это свидетельствует о необходимости получения сульфоалюминатно-белитовых клинкеров различного минералогического состава и их физико-химического исследования, что в рассматривается.

### Ключевые слова

Моноалюмината кальция, моноалюмината ангидрит, рентгенофазовый анализ,  $\beta$ -двухкальциевого силиката, трехсульфатной формы, гидросульфоалюмината кальция, рентгенографическое исследование, гидроферритов кальция

### Annotation

The study of the effect of additives of compositions containing dicalcium silicate and a mixture of calcium monoaluminate and anhydrite on the hardening of Portland cement made it possible to establish that the addition of 10% of compositions consisting of  $\beta$ -dicalcium silicate and a mixture of calcium monoaluminate and anhydrite contributes to an increase in the strength of Portland cement stone. Studies on monominerals revealed the expediency of using compositions containing calcium sulfoaluminate and  $\beta$ -dicalcium silicate as an additive to Portland cement. This indicates the need to obtain sulfoaluminate-belite clinkers of various mineralogical composition and their physicochemical study, which is considered in.

Выше были приведены результаты исследования влияния смесью сульфоалюмината кальция и  $\beta$ -двухкальциевого силиката на твердение

портландцемента, а также показано, что смесь моноалюмината кальция и ангидрита может заменить собой сульфоалюминат кальция. В связи с этим было изучено влияние добавок, содержащих  $\beta$ -двухкальциевый силикат в смесь моноалюмината кальция и ангидрита, на твердение портландцемента. Для этого были приготовлены композиции, содержащие 20...80% стехиометрической смеси моноалюмината кальция и ангидрита.

При затворении этих композиций водоцементное отношение было равно 0,33 ...0,36. Прочность достигает в первые сутки 7,6...17,1МПа, увеличиваясь, к 28-суточному возрасту составляет 28,5...49,4МПа. При этом связывается 8,5...29,9% воды. Особенно интенсивно идет связывание воды при твердении композиций, содержащих 60...80% смеси моноалюмината кальция и ангидрита, что является следствием обильного образования гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы.

Добавки и портландцементу 10% этих композиций способствуют значительному увеличению прочности. Она составляет в первые сутки 13,3...17,1МПа и в 28-суточном возрасте - 64,6...91,2МПа. Высокая прочность набирается к семи суткам твердения (74,1...89,3МПа) и в дальнейшем происходит некоторое ее увеличение. Лишь добавка композиции, содержащей 80% смеси моноалюминат кальция и ангидрата, приводит к снижению прочности от 89,3 до 64,6 МПа, что объясняется образованием значительного количества гидросульфоалюмината кальция высокосульфатной формы. Максимальная прочность в 28-суточном возрасте набирается при твердения цемента с добавкой при 60%-ном содержании смеси моноалюмината кальция и ангидрита. Значение связанной воды при твердения портландцемента с добавками через сутки составляет 4,9...8,2%, а к 28-суточному возрасту достигает 19,6...25,9%.

Для фазового состава продуктов гидратации проводился рентгенофазовый анализ гидратированных цементов. Он позволяет, что при твердении композиции, содержащей  $\beta$ -двухкальциевый силикат и 20% смеси моноалюмината кальция и ангидрита, в суточном возрасте имеются интенсивные отражения  $\beta$ -двухкальциевого силиката, моноалюмината кальция слабой интенсивности, ангидрита и очень слабая линия гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы, который является продуктом реакции моноалюмината кальция и ангидрита в водной среде. дифракционные отражения эттрингита усиливаются к 23 суткам твердения, а отсутствие линии моноалюмината кальция в этом возрасте свидетельствует о достаточно полном образовании эттрингита.

В результате гидратации  $\beta$ -двухкальциевого силиката к этому возрасту образуется гидросиликат тоберморитовой группы  $C-S-H(II)$  и незначительное количество портландита, о чем свидетельствует его слабая линия. При взаимодействия с водой моноалюмината кальция образуется незначительное количество гидроалюмината кальция, а именно, восьмиводный  $\alpha$ -двухкальциевый алюминат, о чем свидетельствует его очень слабое отражение.

При твердении композиции, содержащей в двухкальциевый силикати 40% смеси моноалюмината кальция и ангидрита, происходит аналогичное образование указанных гидратов. Если в суточном возрасте наблюдается среднеслабая линия моноалюмината кальция и сильная линия, относящаяся к ангидриту, то интенсивность 26 суткам уменьшается. Уже в суточном возрасте образуются как моно-, так и трехсульфатная формы гидросульфалюмината кальция, но их линии очень слабы, однако к 28 суткам усиливается отражение трехсульфатной формы. Уменьшение содержания  $\beta$ -двухкальциевого силиката сказывается на незначительном снижении интенсивности отражений портландита к 28-суточному возрасту.

На дифрактограмме 28-суточного твердения композиций, содержащей в двухкальциевый силикат и 60% стехиометрической смеси минералов моноалюмината кальция и ангидрита, имеет место сильная линия этtringита. К этому возрасту интенсивность линий ангидрита и моноалюмината кальция уменьшается, но они присутствуют, что свидетельствует о неполном образовании этtringита.

При твердении композиции, содержащей  $\beta$ -двухкальциевый силикат и 80% смеси моноалюмината кальция и ангидрита в 28-суточном возрасте, несмотря на значительное образование этtringита, имеет место и моноссульфатная форма гидросульфалюмината кальция.

Рентгенографическое исследование твердения смешанных цементов на основе портландцемента, содержащих 10% сульфалюминатно-белитовых композиций, позволяет выявить следующее.

Твердение портландцемента с добавкой композиции, содержащей 20% смеси моноалюмината кальция и ангидрита, происходит аналогично портландцементу. На дифрактограмме суточного твердения наблюдаются интенсивные отражения двухкальциевого и трехкальциевого силиката, имеется среднесильная линия, относящаяся к портландиту, среднеслабые отражения гидроферрита, гидроалюминатов шестиводного трехкальциевого в восьмиводного двухкальциевого алюминатов, а также гидросиликата C-S-

H(II); слабые линии моноалюмината кальция и ангидрита, вследствие незначительного их количества из-за образования обеих форм гидросульфолюмината кальция, о чем свидетельствуют слабые при значениях межплоскостных расстояний  $d = 9,81$  и  $8,9 \text{ \AA}$ , а также двухводного гипса. Через 28 суток твердения линии этtringита и двухводного гипса усиливаются. К этому возрасту образуется значительное количество портландита и его отражения на дифрактограмме максимальную интенсивность. Усиливаются так C-S-H(II), в то время как линии трехкальциевого силиката значительно слабеют, что свидетельствует об интенсивной гидратации портландцемента, в присутствии добавки. Увеличение в добавке к портландцементу количества смеси моноалюмината кальция и ангидрита способствует при гидратации более ускоренному появлению кристаллов двухводного гипса, за счет чего часть моноалюмината кальция идет на образование гидроалюминатов, особенно восьмиводного двухкальциевого алюмината. При этом дифракционные отражения этtringита имеют слабую интенсивность.

На всех дифрактограммах 28-суточного твердения максимальную интенсивность имеют отражения портландита, особенно пик при значении дифракционного отражения  $d = 4,92 \text{ \AA}$ .

Исследование микроструктуры гидратированного смешанного цемента, включающего композицию с 40%-ным содержанием смеси минералов моноалюмината кальция и ангидрита, позволило установить, что через 1 час гидратации вся поверхность цементных зерен покрывается слоем новообразований, состоящим из бугорков роста, а также игольчатых кристаллов этtringита размером  $0,4 \times 0,05$  мкм. Через 24 часа гидратации поверхность покрыта чешуйками, на фоне которых выделяются призматические кристаллы этtringита длиной до 1 мкм, шириной 0,1 мкм и двухводного гипса. Они растут по краям цементных зерен, по местам их соприкосновения, заполняя микрощели.

К трехсуточному возрасту гидратации крупные кристаллы этtringита частично растворяются, вследствие чего поверхность покрыта густой сеткой более мелких призматических кристаллов размером  $0,5 \times 0,05$  мкм. Имеют место друзы кристаллов. На этом фоне видны гексагональные и кубические кристаллы гидроалюминатов и гидроферритов кальция, образовавшиеся ранее в интервале 1...3 суток и уже находящиеся в стадии растворения. Растворению подвергнуты углы и ребра кубических кристаллов, в результате чего обнажена их слоистая структура.

В центре микрофотографии 3 (рис.1) виден сросток шаровидной формы диаметром 2,54мкм, образованный из большого количества очень мелких кристаллов.

В семисуточном возрасте цементный камень имеет блочно- ритмическую структуру, с рядами параллельно ориентированных элементов блоков в виде усеченных конусов или микроскопических ступеней различных размеров.

Таким образом, исследование влияния добавок композиций, содержащих в двухкальцевый силикат и смесь моноалюмината кальция и ангидрита, на твердение

портландцемента позволило установить, что добавление 10% композиций, состоящих из  $\beta$ -двухкальцевого силиката и смеси моноалюмината кальция и ангидрита, способствует повышению прочности портландцементного камня.

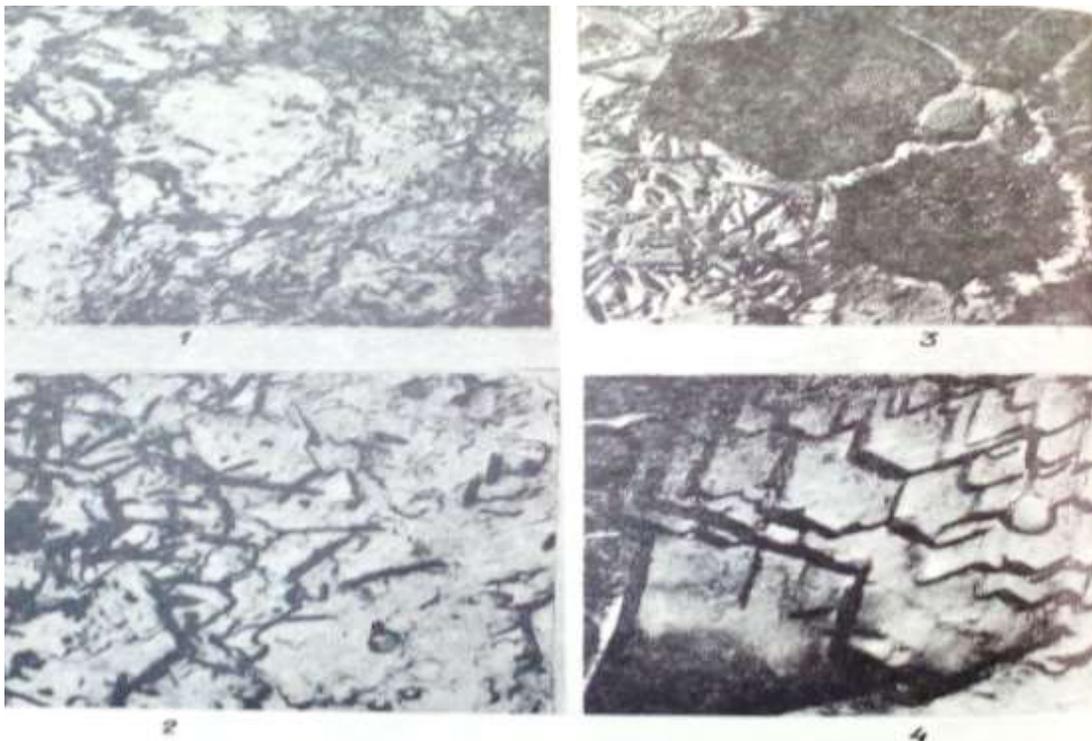


Рис.1. Микрофотографии реплик с поверхности портландцемента с 10%-ной добавкой смеси минералов через 1 час(1), 1(2), 3(3), 7(4) суток твердения (X 10000)

На дифрактограммах 28-суточного твердения максимальную интенсивность имеют отражения портландита, с увеличением содержания моноалюмината кальция и ангидрита появляются линии двуводного гипса, гидроалюминатов, что свидетельствует о неполном образовании этtringита, отражения которого имеют слабую интенсивность. При этом микроструктура гидратированного портландцемента с добавкой представлена через 1 час

слоем новообразований, состоящим из бугорков роста и игольчатых кристаллов этtringита. С течением времени они растут, частично растворяются к трехсуточному возрасту и поверхность покрывается сеткой более мелких кристаллов этtringита, а в семисуточном возрасте поверхность имеет блочно-ритмическую структуру.

Обобщая результаты исследования, видим, что различные композиции, содержащие сульфоалюминат кальция в определенных пределах, положительно влияют на твердение портландцемента. Установлены оптимальные количества добавок к портландцементу, которые увеличивают его прочность, ускоряют связывание воды, снижают выщелачивания при твердении. Особенно эффективны добавки, содержащие сульфоалюминат кальция и  $\beta$ -двухкальциевый силикат.

Сульфоалюминат кальция, мгновенно гидратируясь при затворении водой, образует этtringит, кристаллы которого играют структурообразующую роль в формировании высокопрочного цементного камня. Однако это очень активный минерал и при значительном его содержании возможны спады прочности вследствие образования большого количества кристаллов гидросульфоалюмината кальция. Значительно ниже гидравлическая активность  $\beta$  - двухкальциевого силиката, процесс твердения которого весьма и растягивается на годы. Поэтому сочетание свойств этих минералов позволяет получать композиции, где каждому из них отводится своя роль: первоначально образующиеся кристаллы гидросульфоалюмината кальция трехсульфатной формы, срастаясь, образуют кристаллическую основу цементного камня, которая впоследствии укрепляется и уплотняется за счет гелеобразных и мелкокристаллических гидросиликатов кальция.

Таким образом, исследованиями на мономинералах выявлена целесообразность использования композиций, содержащих сульфоалюминат кальция и  $\beta$ -двухкальциевый силикат в качестве добавки портландцементу. Это свидетельствует о необходимости получения сульфоалюминатно-белитовых клинкеров различного минералогического состава и их физико-химического исследования, что в рассматривается.

### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Химия и технология специальных цементов (И.В.Кравченко, Т.В.Кузнецова, М.Т.Власова, Б.Э.Юдович. М.:Стройиздат, 1979.

2. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1986.
3. Ахмедов М.А., Атакузиев Т.А. Фосфогипс. Ташкент: Фан, 1980.
4. Атакузиев Т.А. Физико-химическое исследование сульфатсодержащих цементов и разработка низкотемпературной технологии их получения. Ташкент: Фан, 1983.
5. Атакузиев Т.А., Мирзаев Ф.М. Сульфоминеральные цементы на основе фосфогипса. Ташкент: Фан, 1979, 152 с.
6. А. с. 652290 СССР. Гидравлическое вяжущее. (Т.А. Атакузиев, Ф.М. Мирзаев, З.К. Таиров и др. Оpubл. Бюл. изобр. №101979.
7. А. с. 676576 СССР, МКИ<sup>2</sup> С 04 В 7/35. Напрягающий цемент (Т.А. Атакузиев, Р. Мамаджанов, М.М. Мирмуминов, Р.Р. Юсупов -№2591585; Заявл. 16. 03. 78; Оpubл. 30. 07. 79, Бюл. №28. - 2с.
8. А. с. 798064 СССР. Гидравлическое вяжущее (Т.А. Атакузиев, Ф.М. Мирзаев, Т.К. Иногамов и др. - Оpubл. Бюл. изобр. №3 1981.
9. Эгамбердиев М.С., Влияние добавок сульфоклинкера на свойства портландцемента, Finland Academic Research Science Publishers, 2023, 652-658 с.
10. Эгамбердиев М.С., The role of psychology in architecture, Finland Academic Research Science Publishers, 2023, 642-647 с.