

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/2071-7318-2022-8-1-89-101

Гребенюк А.А., Смаль Д.В., Давидюк А.С., Пономарёва П.С.Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова***E-mail: alexander.grebeniuk@mail.ru*

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТНОГО КЛИНКЕРА

Аннотация. Рассмотрена возможность применения ферритного клинкера в качестве компонента вяжущих материалов, обладающих специальными эксплуатационными свойствами. Подобные виды цементов способны решить проблемы обеспечения строительной отрасли высокопрочными, стойкими к внешнему агрессивному воздействию и относительно дешевыми вяжущими материалами. Однако механизм твердения и набора прочности цементного камня, полученного при использовании ферритных клинкеров, достаточно сложен и зависит от ряда параметров.

Посредством калориметрического анализа, проведенного при гидратации разработанных специальных вяжущих композиций, установлено, что наибольший тепловой эффект (более 70 %) при гидратации полученного ферритного клинкера с вводом различных добавок (известь и гипсовый камень) достигается до 4 часов с момента затворения вяжущих композиций, что соответствует протеканию индукционного периода гидратации используемого портландцемента, в момент возникновения первичных контактов между кристаллогидратами и достаточной подвижности цементной массы. В данный временной интервал прочность цементного камня недостаточно велика и образующиеся железосодержащие продукты гидратации способны заполнить пространство цементной матрицы, делая ее более плотной и менее дефектной.

Формирование железосодержащих кристаллогидратов из ферритного клинкера может протекать в несколько этапов: гидролиз двухкальциевого феррита в начальной стадии протекания реакции и дальнейшее взаимодействие ее продуктов с портландитом в период от 7 до 14 суток с момента затворения вяжущих составов. Основными кристаллогидратами, формируемыми из ферритного клинкера, являются железосодержащие этtringит и гидрогранат.

Исследование физико-механических характеристик цементного камня показало, что оптимальным содержанием ферритного клинкера в составе вяжущих композиций является 5 %. При данном количестве прочность цементного камня при сжатии и изгибе превышает аналогичные показатели для контрольного образца на 11,5 %. Ввод 15 и 30 % ферритного клинкера в состав специальных вяжущих композиций снижает прочностные характеристики на 15–20 %.

Ключевые слова: ферритный клинкер, сребродолскит, специальные вяжущие композиции, гидратация, прочностные характеристики, цементный камень.

Введение. Ускорение темпов роста строительства в Российской Федерации, инициированных государственной поддержкой строительной отрасли и обусловленных заменой устаревшего жилищного фонда, во многом предопределяет возросшие объемы потребления различного рода материалов и, как следствие, увеличение количества их производства [1]. На сегодняшний день одним из основных видов используемых материалов при сооружении зданий является портландцемент. Технологический процесс производства данного вяжущего материала достаточно энерго- и ресурсозатратен и предполагает большие объемы потребления полезных ископаемых.

Повышения эффективности производства и снижения удельной себестоимости цемента возможно добиться посредством применения различных природных и техногенных материалов как в качестве компонента самого цемента, так и

в качестве вторичных материалов в составе сырьевой смеси для получения клинкера надлежащего состава [2]. В роли таких материалов могут выступать металлургические шлаки, золы, белитовые шламы, глиежи, известняки и др. (согласно ГОСТ 31108-2020). Так, присутствие в составе обжигаемой сырьевой смеси шлака способно повысить ее реакционную способность, уменьшить выбросы парниковых газов в атмосферу и снизить удельный расход условного топлива [3, 4], но применение шлаков в качестве компонента цементов, вследствие непостоянства минералогического состава, может оказать неоднозначное влияние на физико-химические показатели цементного камня, как увеличивая его прочность, так и наоборот, привести к ее снижению [5–8].

Присутствие в составе цемента компонентов-заменителей клинкера, хоть и снижает общую себестоимость вяжущего материала, но спо-

собно при превышении оптимальной концентрации оказать влияние на его качество: повлиять на скорость набора прочности на ранних этапах твердения, либо привести к ее снижению в поздние сроки (28 суток и более), а также повлиять на стойкость цементного камня при воздействии на него агрессивных сред [9–11].

Применение специальных вяжущих материалов, полученных при меньших температурах обжига по сравнению с портландцементным клинкером, способно решить проблемы, связанные с энерго- и ресурсосбережением, экологическим воздействием на окружающую среду, а также обеспечить увеличение ассортимента вяжущих материалов, устойчивых к воздействию внешних агрессивных факторов и обладающих достаточно высокими физико-механическими характеристиками [12–14]. Одним из представителей данного вида материалов является ферритный клинкер. Данный вид клинкера является основным компонентом специальных вяжущих материалов, которые применяются при строительстве транспортных сооружений, автодорог и аэродромов, морских плотин и доков, гидроэлектростанций, тампонировании нефтегазовых скважин, а также во многих других областях строительства. Температура получения ферритных клинкеров находится в пределах от 1270 до 1350 °С и может изменяться в зависимости от состава обжигаемой смеси. Применение различных разновидностей железистых клинкеров как самостоятельного вяжущего материала, так и в качестве специального компонента к цементу, способно обеспечить выпуск целого ряда вяжущих материалов, обладающих специальными свойствами [15–17].

Механизм твердения ферритных фаз в составе цементов весьма неоднозначен. Во многом состав продуктов гидратации определяется водородным показателем среды протекания реакций. Гидратация высокожелезистого цемента в разные сроки сопровождается образованием таких кристаллогидратов, как C_2FH_5 , C_4FH_{14} , $Fe(OH)_3$, C_3FH_6 , а также C_2FH_8 , формирование которых зависит от концентрации извести в растворе [18, 19]. Присутствие в составе железистого цемента силикатных, сульфатных и других фаз определяет образование таких кристаллогидратов, как C_3FSH_4 , $C_3F \cdot (CS)_3 \cdot H_{32}$ и $C_3F \cdot CS \cdot H_{12}$ в зависимости от условий протекания реакции, сроков твердения и набора прочности цементного камня [20–24]. Применение ферритных клинкеров в качестве специальной добавки к портландцементу может изменить ход протекания гидратации вяжущего материала. Так, первоначальным кристаллогидратом при гидратации обогащенного

железосодержащими фазами цемента является железистый эттрингит, который в дальнейшем переходит в гидрогранаты [25–27].

Цель исследовательской работы заключалась в установлении возможности применения ферритных клинкеров в качестве компонента специальных вяжущих материалов, а также определении особенностей гидратации и твердения цементного камня на их основе.

Методы и материалы. При проведении исследовательской работы использовался ряд физико-химических и физико-механических методов анализа, среди которых рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рентгенофазовый и калориметрический методы анализа, определение прочности образцов композиционных вяжущих материалов при сжатии и изгибе, а также установление модуля упругости цементного камня в разные сроки твердения и набора прочности посредством измерения скорости прохождения через него ультразвука.

Определение химического состава используемых материалов осуществлялось посредством пересчета их элементарного состава, полученного на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии ARL 9900 WorkStation. Фазовый состав продуктов гидратации специальных вяжущих композиций в разные сроки твердения, а также компонентов, входящих в состав этих композиций, устанавливали на дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific при помощи порошковой рентгеновской дифракции в диапазоне двойных углов 4°–64°. Расшифровка спектров рентгенограмм производилась при использовании международной базы данных International Centre for Diffraction Data.

Оценка гидратационной активности портландцемента и ключевого компонента полученных специальных вяжущих композиций – ферритного клинкера, давалась на основе результатов калориметрического анализа. Измерение величины тепловыделения после затворения различных составов ферритного клинкера производили на приборе ToniCAL Trio на протяжении 72 часов с последующим построением зависимости скорости тепловыделения гидратируемых образцов от времени.

Прочность цементного камня, полученного после затворения вяжущих композиций водой, определяли в 2-х, 7-ми и 28-суточном возрасте на гидравлическом прессе ПМ-30МГ4 «СКБ Стройприбор» при испытании на сжатие и изгиб. Размер образцов-кубиков и балочек составлял 1,41×1,41×1,41 см и 1,0×1,0×6,0 см при определении прочности при сжатии и изгибе соответственно.

Косвенную оценку плотности твердеющих образцов цементного камня из составленных специальных вяжущих композиций давали при помощи пропускания ультразвука через образце-балочку с замером скорости его прохождения. После измерения скорости распространения ультразвука в образце производили расчет модуля упругости цементного камня.

В рамках проведения исследовательской работы составлялись специальные вяжущие композиции, в состав которых входили: ферритный клинкер, портландцемент, зола-уноса и известь. Были сформированы составы с разным соотношением этих компонентов. При необходимости используемые материалы перед проведением соответствующих испытаний истирались до прохождения через сито № 008. Удельная поверхность портландцемента составляла 370 м²/кг, а ферритного клинкера, золы-уноса и извести – 420 м²/кг.

Основной компонент, придающий особые свойства составляемым вяжущим, ферритный клинкер, получали путем обжига сырьевой смеси, ориентированной на его получение, в высокотемпературной лабораторной силитовой печи с карбид-кремневыми нагревателями при 1350 °С и изотермической выдержке в течение 25 минут. Сырьевыми материалами для получения ферритного клинкера выступали: известняк Михайловского карьера (Свердловская обл.), железорудные окатыши Качканарского горно-обогатительного комбината (Свердловская обл.), зола-уноса ТЭЦ (Смоленская обл.), которые смешивались в соотношении 62,74 %, 32,15 % и 1,11 %, соответственно для каждого из компонентов. Данные пропорции материалов соответствуют получению сребродолскита и алита в ферритном

клинкере. Полученная сырьевая смесь формовалась на гидравлическом прессе под давлением 2,0 МПа.

Применяемый при оценке гидратационной активности ферритного клинкера, гипсовый камень Новомосковского месторождения был преимущественно представлен оксидами кальция и серы с незначительным количеством примесных оксидов, суммарное содержание которых не превышало 2,5 %. Основными идентифицированными минералами гипсового камня были двуводный гипс и незначительное количество кальцита.

Портландцемент, входящий в состав специальных вяжущих материалов, был произведен на АО «Пикалевский цемент» и соответствовал ЦЕМ 0 42,5 Н. Известь, присутствующая в составе, была получена из известняка Михайловского карьера посредством обжига в лабораторной силитовой печи при 1000 °С в течение одного часа. Активность извести составила 89,6 %, время гашения 3,5 минуты при максимальной температуре равной 76,6 °С. Зола-уноса представляет собой тонкодисперсный материал с размером частиц от 3 до 66 мкм с преобладающим размером 15–25 мкм. Химический состав компонентов, входящих в вяжущие композиции, представлен в таблице 1. Наличие в химическом составе портландцемента щелочей может оказать влияние на сроки твердения портландцементного теста и способствовать быстрому набору прочности в ранние сроки гидратации, но несколько уменьшить прочностные характеристики в поздние сроки (28 суток и более). Присутствующие в составе золы-уноса потери при прокаливании равные 1,82 %, связаны с наличием органической составляющей несгоревшей на ТЭЦ.

Таблица 1

Химический состав компонентов вяжущих композиций

Компонент вяжущих композиций	Содержание оксидов, %								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	R ₂ O	Прочие	ППП
Ферритный клинкер	48,53	6,13	2,76	40,38	0,09	1,33	0,63	0,15	0,00
Портландцемент (ПЦ)	63,06	20,23	4,69	2,94	2,96	1,80	1,54	1,55	1,22
Зола-уноса	7,48	59,04	19,81	9,30	0,61	1,11	0,71	0,12	1,82
Известь	98,85	0,73	0,37	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Установление фактического минералогического состава используемых компонентов вяжущих произвели методом порошковой дифрактометрии (рис. 1). Синтезированный ферритный клинкер включал в себя фазы сребродолскита, белита, майенита и некоторое количество извести, содержание которой уточнилось посредством этил-глицератного анализа и составило 5,8 %. Наличие фазы алита на рентгенограмме зафиксировано не было (рис. 1, а). Фазовый состав портландцемента был представлен основными

клинкерными минералами (алитом, белитом, трехкальциевым алюминатом и браунмиллеритом), а также некоторым количеством периклаза, извести и регулятора сроков схватывания – гипсовым камнем (рис. 1, б). В состав золы-уноса входили такие фазы, как β-кварц, силиманит, магнетит, трехкальциевый алюминат, шпинель и графит (рис. 1, в). Обожженный известняк (рис. 1, г) преимущественно состоял из извести, портландита и кальцита, а также включал примеси бе-

лита и трехкальцевого алюмината, которые, вероятно, сформировались после диссоциации глинистых соединений. Количественный расчет фа-

зового состава используемых компонентов методом Ритвельда показал превалирование целевых фаз, необходимых для получения специальных вяжущих композиций.

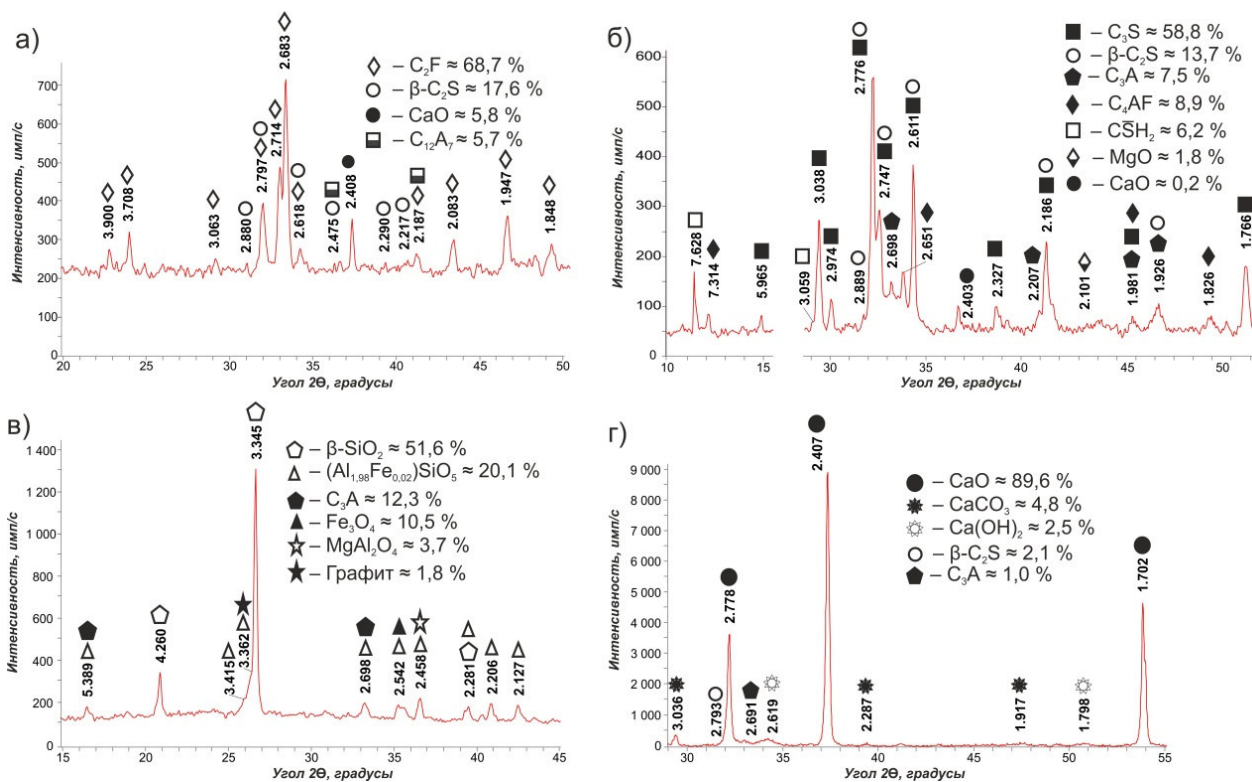


Рис. 1. Рентгенограммы компонентов вяжущих композиций:
а) ферритный клинкер; б) портландцемент; в) зола-уноса; г) известь

Основная часть. В процессе формирования железосодержащих кристаллогидратов при гидратации ферритного клинкера возможно изменение его гидратационной активности за счет присутствия в составе гидратируемого материала извести, что в начальные сроки обеспечит перенасыщение раствора оксидом кальция (концентрация извести в растворе более 1,06 г/л) и позволит на данном этапе формироваться гексагональному гидроферриту кальция (C_4FH_{14}), а также железистому гелю ($Fe(OH)_3$). В последующие периоды гидратации железистый гель взаимодействует с $Ca(OH)_2$, приводя к снижению концентрации извести в растворе ниже 1,06 г/л, вследствие чего произойдет перестройка гексагональной формы гидроферрита кальция в кубическую (C_3FH_6) [18]. Гипсовый камень в составе специальных железистых вяжущих материалов способствует замедлению гидратации ферритного клинкера и обеспечивает в первые сроки гидратации формирование железозамещенного этtringита. В качестве исследуемых смесей были рассмотрены следующие варианты: портландцемент, ферритный клинкер, ферритный клинкер с добавлением 10 % негашеной извести, ферритный клинкер с добавлением

25 % гипсового камня. Дифференциальная и интегральная кривые тепловыделения рассматриваемых составов представлены на рисунке 2.

Изменение интенсивности тепловыделения гидратируемых составов с течением времени обусловлено протеканием взаимосвязанных процессов, в результате которых происходит образование кристаллогидратов из клинкерных минералов и формирование структуры цементного камня. Движущей силой гидратации цемента можно считать протекание процессов диспергирования твердой фазы, гидратации клинкерных минералов, сопровождающейся первоначальным формированием коагуляционной структуры с дальнейшим ее переходом в кристаллизационную структуру цементного камня [28]. В первоначальный период гидратации образуются нанодисперстные частицы высокой удельной поверхности, при этом свободная поверхностная энергия твердой фазы уменьшается и выделяется теплота смачивания. Максимальный тепловой эффект адсорбционной стадии гидратации наблюдается у состава ферритного клинкера с 10 % ввода извести. Первоначальная гидратация извести, присутствующей в данном исследуемом об-

разце, является энергетическим толчком к дальнейшему взаимодействию фазы двухкальцевого феррита с водой: количество выделившейся тепловой энергии в первые сроки протекания реакции составляет порядка 100 Дж/г, что эквивалентно 70 % от общего количества выделившегося тепла у этого состава. В последующие сроки изменение скорости тепловыделения носит линейный характер и достигает 140 Дж/г. Аналогичная зависимость характера тепловыделения наблюдается и у состава, представленного ферритным клинкером, однако, максимальный тепловой эффект адсорбционной стадии протекания гидратации у него сравнительно ниже, что связано с меньшим содержанием свободной извести

в исследуемом образце (5,8 %). Большая часть тепловой энергии у ферритного клинкера выделяется на первом этапе взаимодействия (более 87 %). Ввод гипсового камня в состав с ферритным клинкером замедляет протекание реакции гидратации, снижает скорость тепловыделения при первичном взаимодействии твердой фазы с водой (~50 Дж/г·ч), а также обеспечивает появление индукционного периода протекания реакции (около 30 минут). Однако, несмотря на снижение процентного содержания ферритного клинкера в этом составе, общее количество выделившегося тепла сопоставимо с составом, представленным только ферритным клинкером.

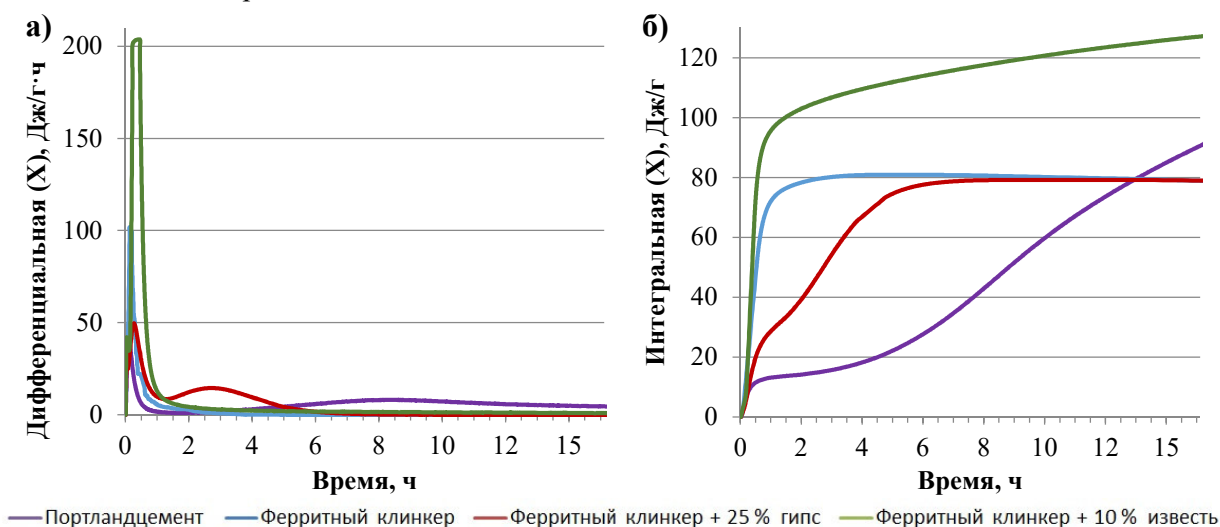


Рис. 2. Изменение количества выделившегося тепла вяжущих составов в начальные сроки: а) дифференциальное изменение тепловыделения; б) интегральное изменение тепловыделения

Получение цементного камня с высокими эксплуатационными характеристиками возможно добиться посредством увеличения его плотности на этапе формирования структуры в период схватывания цементного теста. Согласно дифференциальной кривой тепловыделения используемого портландцемента (рис. 2, а) окончание схватывания происходит около 8,5 часов от момента его затворения. Моделируемые условия гидратации ферритного клинкера в составе специальных вяжущих материалов обеспечивают основной объем протекания реакции в период схватывания портландцемента. Продукты гидратации железистых клинкерных минералов, заполняя поровое пространство формирующегося каркаса цементного камня, будут способствовать росту прочности и увеличению водонепроницаемости цементного камня в отдаленные сроки.

Установление влияния количества ввода синтезированного ферритного клинкера в специальные вяжущие композиции на их характеристики производили посредством испытания 5 со-

ставов вяжущих композиций. В качестве контрольного состава был принят цемент АО «Пикалевский цемент». Составы ВК I, ВК II, ВК III и ВК IV включали в себя 7 % золы-уноса, 1,5 % извести и разное количество ферритного клинкера: в состав ВК I ферритный клинкер не добавлялся, а в вяжущих композициях ВК II, ВК III и ВК IV его количество составляло 5, 15 и 30 % соответственно. Компонентный состав специальных вяжущих композиций приведен в таблице 2.

Процесс твердения и набора прочности цементного камня сопровождается формированием разного рода кристаллогидратов. Согласно проведенным исследованиям фазового состава цементного камня методом порошковой дифрактометрии, первичными продуктами гидратации в возрасте 2 суток для всех исследуемых образцов являются портландит ($d = 4,92; 3,12; 2,63 \text{ \AA}$), этрингит ($d = 9,82; 5,64 \text{ \AA}$), а также низкоосновные гидросиликаты кальция тоберморитового ряда со скрытокристаллической структурой, о чем свиде-

тельствует аморфная область дифракционных отражений в диапазоне двойных углов от 26° до 35° . Присутствие в специальных вяжущих композициях ферритного клинкера обеспечивает формирование в начальные сроки железозамещенного этtringита

($d = 9,77; 5,62 \text{ \AA}$). Помимо продуктов гидратации на рентгенограммах идентифицированы не вступившие в реакцию фазы алита ($d = 3,03; 2,78; 2,61$

\AA), белита ($d = 2,88; 2,78; 2,75 \text{ \AA}$), браунмиллерита ($d = 7,40; 2,64; 1,92 \text{ \AA}$), сребродолскита ($d = 7,43; 3,90; 2,68; 1,94 \text{ \AA}$) и β -кварца ($d = 3,36 \text{ \AA}$), количество которых с течением времени сокращается и увеличивается содержание продуктов гидратации на их основе, что подтверждается изменением интенсивности дифракционных отражений данных фаз: снижением интенсивности исходных компонентов и ее увеличением у продуктов реакции.

Таблица 2

Состав ферритных вяжущих композиций

Вяжущая композиция	Содержание компонентов, %			
	ПЦ	Ферритный клинкер	Зола-уноса	Известь
ПЦ	100,00	–	–	–
ВК I	91,50	–	7,00	1,5
ВК II	86,50	5,00		
ВК III	76,50	15,00		
ВК IV	61,50	30,00		

Непрерывное увеличение количества портландита в составе гидратируемых образцов происходит до 7 суток. В интервале времени от 7 до 14 суток зафиксировано снижение интенсивности дифракционных отражений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составах, содержащих ферритный клинкер: в составе ВК II интенсивность рефлекса $d = 4,93 \text{ \AA}$ уменьшается на 15 %; в составе ВК III – на 20,6 %, а в ВК IV – на 21,2 %. Уменьшение количества портландита, сопровождающееся увеличением интенсивностей аморфной области на дифрактограммах в диапазоне двойных углов от 27° до 32° , что может быть связано с взаимодействием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с железосодержащими фазами в гидратируемых образцах ВК II, ВК III и ВК IV.

Фазовый состав цементного камня в 28-ми суточном возрасте (рис. 3) представлен портландитом ($d = 4,92; 3,12; 2,63 \text{ \AA}$), низкоосновными гидросиликатами кальция тоберморитового ряда ($d = 3,04; 2,78; 1,82 \text{ \AA}$), этtringитом и его железозамещенным аналогом $(\text{C}_3\text{A} \cdot (\text{C}\bar{\text{S}})_3 \cdot \text{H}_{32}$ ($d = 9,82; 5,65 \text{ \AA}$) и $\text{C}_3\text{F} \cdot (\text{C}\bar{\text{S}})_3 \cdot \text{H}_{32}$ ($d = 9,77; 5,62 \text{ \AA}$)) и гидрогранатами сложного состава $\text{C}_x\text{F}_d\text{A}_{(1-d)}\text{S}_y\text{H}_z$ ($d = 2,97; 2,71 \text{ \AA}$). В этом возрасте также имеется значительное количество непрореагировавших минералов: сребродолскита, браунмиллерита, белита и β -кварца. Присутствие ферритной фазы в составе специальных вяжущих композиций оказывает влияние на их гидратацию. Так, увеличение количества сребродолскита в образцах способствует интенсификации гидратации силикатных фаз ($\beta\text{-C}_2\text{S}$ и $\beta\text{-SiO}_2$), а

также сказывается на количестве и разновидности формируемого этtringита, что связано с ограниченным количеством сульфатной фазы в составе. Дифракционные отражения характерные для этtringита в составах ВК II, ВК III и ВК IV снижают свою интенсивность и увеличивают полуширину своих рефлексов: для основного дифракционного отражения данной фазы ($d = 9,82 \text{ \AA}$) полуширина меняется от $0,2513^\circ$ до $0,5500^\circ$.

Исследование прочностных характеристик, разработанных специальных вяжущих материалов (рис. 4) установило эффективность их применения в ограниченном количестве. Так, определение прочности при сжатии (рис. 4, а) в возрасте 2 суток показало существенное снижение данной характеристики для составов ВК III и ВК IV (~34 %). Образец с добавлением 5 % ферритного клинкера в данном возрасте показал сопоставимые результаты с контрольным составом (разница не превышала 2,5 %). Составы вяжущих материалов ВК III и ВК IV в последующие сроки проведения испытаний определения прочности при сжатии уступали контрольному составу, однако, это отставание с увеличением времени твердения снижалось: для состава ВК III прочность при сжатии в 7-ми суточном возрасте была ниже на 25 %, а в 28-ми суточном – на 14,8 %; для состава ВК IV отставание в прочности при сжатии составляло 10,5 и 6,5 %, соответственно, для 7-ми и 28-ми суточного возраста. Прочность экспериментальных образцов цементного камня ВК I и ВК II в 7-ми и 28-ми суточном возрасте была выше, чем у контрольного состава на 5–7 МПа (~ 8,2–11,5 %).

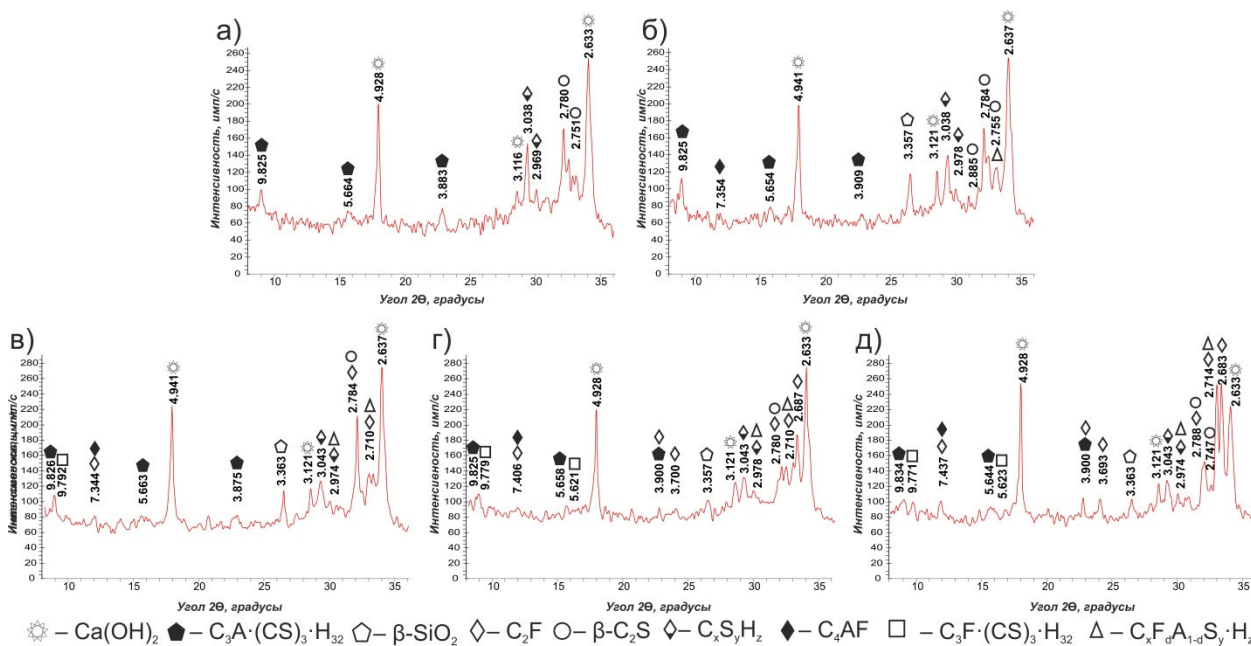


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов гидратации вяжущих композиционных материалов в 28-суточном возрасте: а) ПЦ; б) ВК I; в) ВК II; г) ВК III; д) ВК IV

Определение прочности при изгибе показало эффективность ввода ферритного клинкера в специальную вяжущую композицию в количестве 5 %, что подтверждается увеличением данной характеристики от 4,7 до 9,1 % для 2-х и 28-ми суточного возраста, соответственно, по сравнению с образцом из портландцемента (рис. 4, б). Повышение количества железистого

клинкера в составе до 15 % обеспечивает незначительный прирост прочности относительно контрольного образца в 2-х и 7-ми суточном возрасте (4,7 и 8,3 %) и сопоставимую с ним прочность в марочном возрасте. Образец с 30 % ферритного клинкера в начальные и в конечные сроки твердения имел существенно меньшую прочность при изгибе (9,5 и 12,1 %).

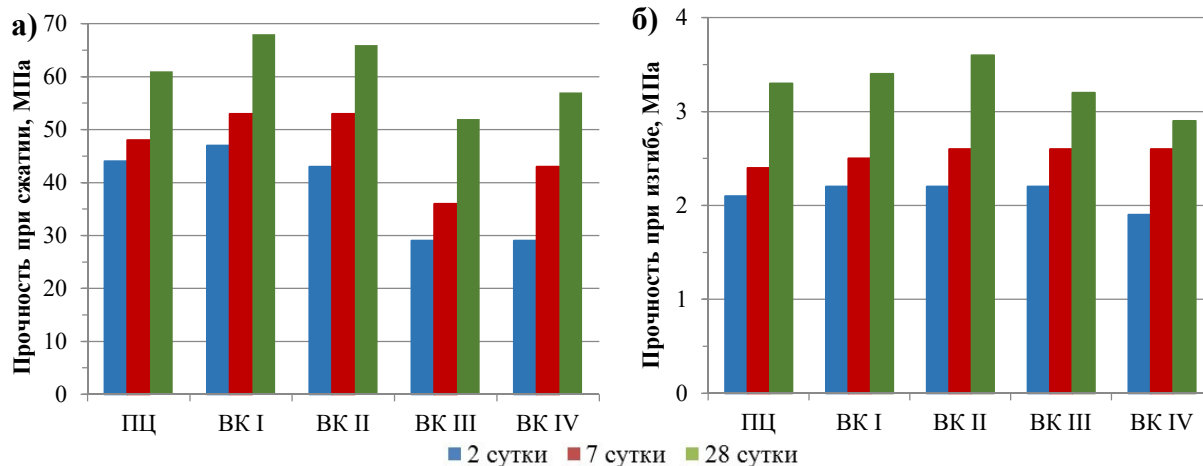


Рис. 4. Прочностные характеристики вяжущих композиционных материалов: а) прочность при сжатии; б) прочность при изгибе

Полученные результаты физико-механических характеристик специальных вяжущих композиций связаны с процессами структурообразования цементного камня в присутствии повышенного содержания железистой фазы. Формирование железосодержащих кристаллогидратов, в отличие от остальных гидратных фаз, происходит в поровом пространстве цементного камня,

увеличивая, тем самым, его плотность и количество «контактов» между кристаллогидратами [29]. Об этом обстоятельстве косвенно свидетельствует некоторое увеличение прочности при изгибе, которая непосредственно связана с межмолекулярным взаимодействием между кристаллогидратами. Повышенное содержание ферритного клинкера в твердеющем цементном камне приводит к снижению его прочности вследствие

замедления протекания гидратации железосодержащей фазы после образования на ее поверхности плотного железистого геля, препятствующего диффузии во внутренние слои частицы.

Установление влияния присутствия ферритного клинкера в составе специальных вяжущих композиций на плотность структуры цементного

камня и общее количество контактов между кристаллогидратами в нем, производили посредством пропускания ультразвука через гидратированные образцы исследуемых цементов в разные сроки твердения и набора прочности. По результатам замеров скорости распространения ультразвука производили вычисление модуля упругости цементного камня (рис. 5).

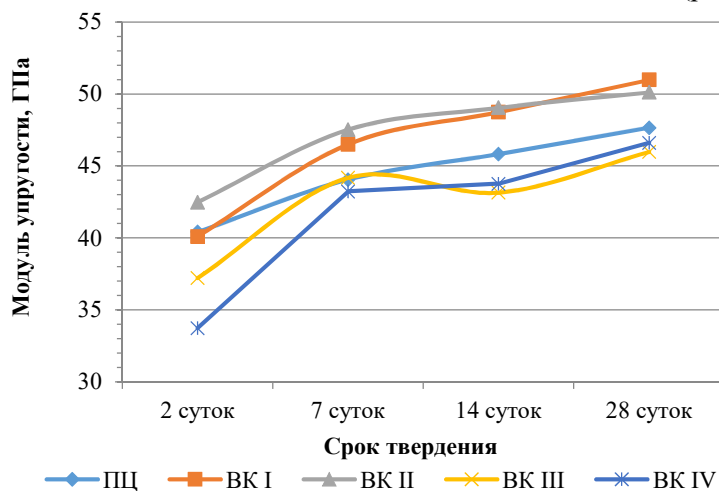


Рис. 5. Изменение модуля упругости цементного камня из вяжущих композиций с течением времени

Изменение величины модуля упругости цементного камня в процессе его твердения и набора прочности во многом зависит от компонентного состава специальных цементов. Так, составы ВК I и ВК II на протяжении всех сроков измерений показали результаты, превышающие значения модуля Юнга для контрольного образца на 5,1–7,9 % (на 2–3,5 ГПа). Исключением стал замер, произведенный в 2-х суточном возрасте состава ВК I (значение модуля Юнга на 0,8 % ниже, чем у контрольного), что может быть связано со скоростью пуццолановой реакции в этом составе. Добавление 15 и 30 % ферритного клинкера в состав специальных вяжущих композиций приводит к снижению модуля упругости цементного камня во все сроки твердения относительно контрольного образца. Однако, наблюдается уменьшение величины отклонения данной характеристики с течением времени, которое может быть связано с кристаллизацией железистого геля, заполняющего свободное пространство цементной матрицы, после его взаимодействия с портландитом и формированием гидроферритов кальция различной основности.

Выводы.

1. Наибольший тепловой эффект (более 70 %) при гидратации полученного ферритного клинкера с вводом различных добавок (известь и гипсовый камень) достигается до 4 часов с момента затворения вяжущих композиций, что соответствует протеканию индукционного периода гидратации используемого портландцемента, в момент возникновения первичных контактов

между кристаллогидратами и достаточной подвижности цементной массы (окончание схватывания происходит около 8,5 часов с момента затворения). В данный временной интервал прочность цементного камня незначительна и образующиеся железосодержащие продукты гидратации способны заполнить пространство цементной матрицы, делая ее более плотной и менее дефектной.

2. Формирование железосодержащих кристаллогидратов из ферритного клинкера может протекать в несколько этапов: гидролиз двухкальциевого феррита в начальной стадии протекания реакции и дальнейшее взаимодействие ее продуктов с портландитом. Вторая стадия протекания реакций формирования железосодержащих кристаллогидратов приходится на временной интервал от 7 до 14 суток, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности дифракционных отражений $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составах, содержащих ферритный клинкер (до 21 %) и возрастание рефлексов аморфной области на дифрактограммах в диапазоне двойных углов от 27° до 32° .

3. Добавление ферритного клинкера в состав специальных вяжущих композиций изменяет как качественный, так и количественный состав цементного камня. При добавлении ферритного клинкера ввиду нехватки сульфата кальция для образования двух эттрингитоподобных фаз, $\text{C}_3\text{A} \cdot (\text{CS})_3 \cdot \text{H}_{32}$ и $\text{C}_3\text{F} \cdot (\text{CS})_3 \cdot \text{H}_{32}$, количество первой снижается и образуется ее железозамещенный аналог – $\text{C}_3\text{F} \cdot (\text{CS})_3 \cdot \text{H}_{32}$, при этом снижается ин-

тенсивность дифракционных отражений этрингита и увеличивается их полуширина приблизительно в 2,18 раза (с $0,2513^\circ$ до $0,5500^\circ$). Помимо этрингитоподобной фазы, основной компонент ферритного клинкера – сребродолскит, в составе специальных вяжущих композиций формирует железистый гидрогранат состава $C_xF_dA_{(1-d)}S_yH_z$.

4. Влияние ферритного клинкера на прочностные характеристики цементного камня оказывает положительный эффект при его содержании порядка 5 %. При данном количестве ферритного клинкера цементный камень обладает сопоставимой с контрольным образцом прочностью в начальные сроки твердения и превышает ее в дальнейшем на 11,5 %. Содержание 15 и 30 % ферритного клинкера не обеспечивают сопоставимые с контрольным составом результаты физико-механических испытаний: в возрасте 28-ми суток прочность цементного камня ниже контрольного состава на 14,8 и 6,5 % соответственно для содержания 15 и 30 % ферритного клинкера в составе вяжущих композиций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Постановление Правительства РФ от 23.04.2020 г. № 566 «Об утверждении Правил возмещения кредитным и иным организациям недополученных доходов по жилищным (ипотечным) кредитам (займам), выданным гражданам Российской Федерации в 2020 году» // Собрание законодательства РФ. 27.04.2020. №17. С. 2805.
2. Борисов И.Н., Мануйлов В.Е. Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента при комплексном использовании техногенных материалов // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2009. № 6 (12). С. 50–58.
3. Текучева Е.В., Кудрявцев В.П., Классен В.К. Эффективность замены железосодержащего компонента цементной сырьевой смеси отвальным шлаком оскольского электрометаллургического комбината // Техника и технология силикатов. 2010. Т. 17. № 2. С. 22–26.
4. Козубская Т.Г. Использование техногенных отходов в производстве строительных материалов // Строительные материалы. 2002. №2. С. 10.
5. Сивков С.П., Турушева Е.В., Мошкова С.В., Крылов А.П. Использование металлургических шлаков в качестве минеральной добавки при производстве цемента // Цемент и его применение. 2022. № 2. С. 64–66.
6. Капустин Ф.Л., Афанасьева М.А. Использование медеплавильного шлака в производстве цемента общестроительного назначения // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2013. № 3 (30). С. 52–58.
7. Эренберг А. Свойства цемента, содержащих хранившийся гранулированный доменный шлак // Цемент и его применение. 2013. № 6. С. 34–38.
8. Шилова И.А. Энергосбережение и повышение качества цементного клинкера с использованием шлако-мело-известковой смеси // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 7 (87). С. 63–68.
9. Краснобаева С.А., Медведева И.Н., Брыков А.С., Стафеева З.В. Свойства материалов на основе портландцемента с добавкой метакаолина МКЖЛ // Цемент и его применение. 2015. № 1. С. 50–55.
10. Айменов Ж.Т., Айменов А.Ж., Сарсенбаев Н.Б., Сарсенбаев Б.К. Получение композиционных цементов на основе техногенных отходов // Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2021. Т. 17. № 1 (23). С. 38–45.
11. Ковалёва И.Е., Панина Н.С., Гольшева М.Н., Шутова А.В., Незнамова С.Г. Цементы повышенной стойкости к карбонатной агрессии // Технологии бетонов. 2011. № 9–10 (62–63). С. 27–29.
12. Krivoborodov Y., Samchenko S. Composite binders for fastening high temperature wells // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference "FarEastCon 2019". 2020. 042011.
13. Krivoborodov Y.R., Kuznetsova T.V., Samchenko S.V. Refractory concrete based on high-alumina cement and clinker filler // Refractories and Industrial Ceramics. 2021. Vol. 62. № 2. Pp. 153–156.
14. Yastrebinskii R.N. Attenuation of neutron and gamma radiation by a composite material based on modified titanium hydride with a varied boron content // Russian Physics Journal. 2018. Vol. 60. № 12. Pp. 2164–2168.
15. Зорин Д.А., Хомуцаев А.В. Эффективность применения сульфферритных цементов в строительстве // Техника и технология силикатов. 2018. Т. 25. № 2. С. 39–43.
16. Borisov I.N., Grebeniuk A.A., Dyukareva V.I. Combined cements with non-shrinking properties using sulfoferrite clinker // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018012011.
17. Осокин А.П., Энтин З.Б., Пушкарев И.С. Технология получения и свойства особокоррозионностойкого цемента // Цемент и его применение. 2001. № 6. С. 17–19.
18. Тихонов В.А., Клименко З.Г., Береженко Е.Т., Жаворонкова Е.В. Специальные высокожелезистые цементы // Труды VI Международного конгресса по химии цемента. М., 1976. Т. III. С. 154–156.

19. Рахимбаев Ш.М., Оноприенко Н.Н., Рахимбаев И.Ш. Термодинамический анализ процессов гидратации алюмоферрита кальция // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. № 3. С. 82–88. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-3-82-88.

20. Кузнецова Т.В., Бурьгин И.В. Гидратация утяжеленного тампонажного цемента // Техника и технология силикатов. 2010. Т. 17. № 3. С. 29–32.

21. Борисов И.Н., Гребенюк А.А. Особенности гидратации и набора прочности сульфатно-ферритных клинкеров и специальных цементов на их основе // Цемент и его применение. 2019. № 3. С. 88–91.

22. Лотенбах Б., Дильнеза Б.Ц., Виланд Е. Пути превращения железа при гидратации цементов // Цемент и его применение. 2013. №1. С. 42–49.

23. Dilnesa B. Z., Lothenbach B., Renaudin G., Wichser A., Wieland E. Stability of Monosulfate in the presence of iron // Journal of the American Ceramic Society. 2012. Vol. 95. № 10. Pp. 3305–3316.

24. Renaudin G., Mesbah A., Zeleke Dilnesa B., Francois M., Lothenbach B. Crystal chemistry of iron containing cementitious AFm layered hydrates

// Current Inorganic Chemistry. 2015. № 5. Pp. 184–193.

25. Elakneswaran Y., Noguchi N., Matumoto K., Morinaga Y., Chabayashi T., Kato H., Nawa T. Characteristics of Ferrite-Rich Portland Cement: Comparison With Ordinary Portland Cement // Frontiers in Materials. 2019. doi:10.3389/fmats.2019.00097.

26. Dilnesa B. Z., Wieland E., Lothenbach B., Dahn R., Scrivener K. L. Fe-containing phases in hydrated cements // Cement and Concrete Research. 2014. Vol. 58. Pp. 45–55.

27. Vespa M., Wieland E., Dähn R., Lothenbach B. Identification of the thermodynamically stable Fe-containing phase in aged cement pastes // Journal of the American Ceramic Society. 2015. Vol. 98. №7. Pp. 2286–2294.

28. Лотов В.А. Движущая сила процессов гидратации и твердения цемента // Техника и технология силикатов. 2011. Т.18. №4. С. 23–27.

29. Брыков А.С., Анисимова А.В., Розенкова Н.С., Мокеев М.В. Сравнительное исследование сульфатов железа (III) и алюминия в качестве ингибиторов щелоче-кремнеземных реакций // Цемент и его применение. 2015. №5. С. 50–55.

Информация об авторах

Гребенюк Александр Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: alexander.grebeniuk@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Смаль Дмитрий Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: doc_cdv@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Давидюк Алина Сергеевна, магистрант кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: davidyuk-alina@outlook.com. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Пономарёва Полина Сергеевна, студент кафедры технологии цемента и композиционных материалов. E-mail: polina.ponomarva.04@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 07.11.2022 г.

© Гребенюк А.А., Смаль Д.В., Давидюк А.С., Пономарёва П.С., 2023

***Grebeniuk A.A., Smal D.V., Davidyuk A.S., Ponomareva P.S.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

**E-mail: alexander.grebeniuk@mail.ru*

OBTAINING MIXED COMPOSITE CEMENTS BASED ON FERRITE CLINKER

Abstract. *The possibility of using ferritic clinker as a component of binders with special performance properties is considered. Such types of cements can solve the problems of providing the construction industry with high-strength, resistant to external aggressive effects and relatively cheap binders. However, the mechanism of hardening and curing of cement stone obtained by using ferritic clinkers is complicated and depends on a number of parameters.*

It was found that the greatest thermal effect (more than 70 %) during the hydration of the resulting ferritic clinker with the introduction of various additives (lime and gypsum stone) is achieved up to 4 hours from the moment the binder compositions are mixed by means of a calorimetric analysis carried out during the hydration of the developed special binder compositions. That corresponds to the course of the induction period of hydration of the used Portland cement, at the time of the occurrence of primary contacts between crystalline hydrates and sufficient mobility of the cement mass. In this time interval, the strength of the cement stone is not high enough and the produced iron-containing hydration products are able to fill the space of the cement matrix, making it more dense and less defective.

The formation of iron-containing crystalline hydrates from ferritic clinker can proceed in several stages: hydrolysis of dicalcium ferrite at the initial stage of the reaction and further interaction of its products with portlandite in the period from 7 to 14 days from the moment of mixing the binder compositions. The main crystalline hydrates formed from ferritic clinker are iron-bearing ettringite and hydrogarnet.

The study of the physical and mechanical characteristics of cement stone showed that the optimal content of ferritic clinker in the composition of the binder compositions is 5%. With a given quantity, the strength of the cement stone in compression and bending exceeds that of the control sample by 11.5 %. The input of 15 and 30 % ferritic clinkers into the composition of special binders reduces the strength characteristics by 15–20 %.

Keywords: *ferritic clinker, srebrodolskite, special binder compositions, hydration, strength characteristics, cement stone.*

REFERENCES

1. Decree of the Government of the Russian Federation of April 23, 2020 No. 566 "On Approval of the Rules for Reimbursing Credit and Other Organizations for Lost Income on Housing (Mortgage) Loans (Loans) Issued to Citizens of the Russian Federation in 2020" [Postanovleniye Pravitel'stva RF ot 23.04.2020 g. No 566 «Ob utverzhdenii Pravil vozmeshcheniya kreditnym i inym organizatsiyam nedopoluchennykh dokhodov po zhilishchnym (ipotekhnym) kreditam (zaymam), vydannym grazhdanam Rossiyskoy Federatsii v 2020 godu»]. Collection of legislation of the Russian Federation. 27.04.2020. No. 17. 2805. (rus)
2. Borisov I.N., Manuilov V.E. Energy and resource saving in the production of cement with the integrated use of man-made materials [Energo- i resursosberezheniye v proizvodstve tsementa pri kompleksnom ispol'zovanii tekhnogennykh materialov]. ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixtures. 2009. No. 6 (12). Pp. 50–58. (rus)
3. Tekucheva E.V., Kudryavtsev V.P., Klassen V.K. Efficiency of replacing the iron-containing component of the cement raw mix with waste slag from the Oskol Electrometallurgical Plant [Effektivnost' zameny zhelezosoderzhashchego komponenta tsementnoy syr'yevoy smesi otval'nym shlakom Oskol'skogo elektrometallurgicheskogo kombinata]. Technique and technology of silicates. 2010. Vol. 17. No. 2. Pp. 22–26. (rus)
4. Kozubskaya T.G. The use of man-made waste in the production of building materials [Ispol'zovaniye tekhnogennykh otkhodov v proizvodstve stroitel'nykh materialov]. Stroitel'nye Materialy. 2002. No. 2. 10. (rus)
5. Sivkov S.P., Turusheva E.V., Moshkovskaya S.V., Krylov A.P. The use of metallurgical slags as a mineral additive in the production of cements [Ispol'zovaniye metallurgicheskikh shlakov v kachestve mineral'noy dobavki pri proizvodstve tsementov]. Cement and its Applications. 2022. No. 2. Pp. 64–66. (rus)
6. Kapustin F.L., Afanaseva M.A. The use of copper-smelting slag in the production of cements for general construction purposes [Ispol'zovaniye medeplavil'nogo shlaka v proizvodstve tsementov obshchestvoitelnogo naznacheniya]. ALITinform: Cement. Concrete. Dry Mixtures. 2013. No. 3 (30). Pp. 52–58. (rus)
7. Erenberg A. Properties of cements containing stored granulated blast-furnace slag [Svoystva tsementov, sodержashchikh khranivshiyasya granulirovanny domenny shlak]. Cement and its Applications. 2013. No. 6. Pp. 34–38. (rus)
8. Shilova I.A. Energy saving and improving the quality of cement clinker using slag-chalk-lime mixture [Energoberezheniye i povysheniye kachestva tsementnogo klinkera s ispol'zovaniyem shlako-melo-izvestkovoy smesi]. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2008. Vol. 22. No. 7 (87). Pp. 63–68. (rus)
9. Krasnobaeva S.A., Medvedeva I.N., Brykov A.S., Stafeeva Z.V. Properties of materials based on Portland cement with the addition of metakaolin MKZHL [Svoystva materialov na osnove portlandtsementa s dobavkoy metakaolina MKZHL]. Cement and its Applications. 2015. No. 1. Pp. 50–55. (rus)
10. Aimenov Zh.T., Aimenov A.Zh., Sarsenbaev N.B., Sarsenbaev B.K. Obtaining composite cements based on man-made waste [Polucheniye kompozitsionnykh tsementov na osnove tekhnogennykh otkhodov]. Herald of GSTOU. Technical Sciences. 2021. Vol. 17. No. 1 (23). Pp. 38–45. (rus)

11. Kovaleva I.E., Panina N.S., Golysheva M.N., Shutova A.V., Neznamova S.G. Cements with increased resistance to carbonate aggression [Tsementy povyshennoy stoykosti k karbonatnoy agressii]. *Concrete Technologies*. 2011. No. 9–10 (62–63). Pp. 27–29. (rus)
12. Krivoborodov Y., Samchenko S. Composite binders for fastening high temperature wells. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference "FarEastCon 2019". 2020. 042011.
13. Krivoborodov Y.R., Kuznetsova T.V., Samchenko S.V. Refractory concrete based on high-alumina cement and clinker filler. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2021. Vol. 62. No. 2. Pp. 153–156.
14. Yastrebinskii R.N. Attenuation of neutron and gamma radiation by a composite material based on modified titanium hydride with a varied boron content. *Russian Physics Journal*. 2018. Vol. 60. No. 12. Pp. 2164–2168.
15. Zorin D.A., Khomutaev A.V. The effectiveness of the use of sulfoferritic cements in construction [Effektivnost' primeneniya sul'foferritnykh tsementov v stroitel'stve]. *Technique and technology of silicates*. 2018. Vol. 25. No. 2. Pp. 39–43. (rus)
16. Borisov I.N., Grebeniuk A.A., Dyukareva V.I. Combined cements with non-shrinking properties using sulfoferrite clinker. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. 012011.
17. Osokin A.P., Entin Z.B., Pushkarev I.S. Production technology and properties of especially corrosion-resistant cement [Tekhnologiya polucheniya i svoystva osobokorroziionnostoykogo tsementa]. *Cement and its Applications*. 2001. No. 6. Pp. 17–19. (rus)
18. Tikhonov V.A., Klimenko Z.G., Berezhnenko E.T., Zhavoronkova E.V. Special high iron cements [Spetsial'nyye vysokozhelezistyye tsementy]. *Trudy VI Mezhdunarodnogo kongressa po khimii tsementa*. M.: 1976. Vol. III. Pp. 154–156. (rus)
19. Rakhimbaev Sh.M., Onoprienko N.N., Rakhimbaev I.Sh. Thermodynamic analysis of hydration processes of calcium aluminoferrite [Termodinamicheskiy analiz protsessov gidratatsii al'yumoferrita kal'tsiya]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2022. No. 3. Pp. 82–88. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-7-3-82-88.
20. Kuznetsova T.V., Burygin I.V. Hydration of Weighted Well Cement [Gidratatsiya utyazhennogo tamponazhnogo tsementa]. *Technique and technology of silicates*. 2010. Vol. 17. No. 3. Pp. 29–32. (rus)
21. Borisov I.N., Grebeniuk A.A. Features of hydration and curing of sulfoferritic clinkers and special cements based on them [Osobennosti gidratatsii i nabora prochnosti sul'foferritnykh klinkerov i spetsial'nykh tsementov na ikh osnove]. *Cement and its Applications*. 2019. No. 3. Pp. 88–91. (rus)
22. Lotenbach B., Dilniza B.Ts., Wieland E. Ways of iron transformation during hydration of cements [Puti prevrashcheniya zheleza pri gidratatsii tsementov]. *Cement and its Applications*. 2013. No. 1. Pp. 42–49. (rus)
23. Dilnesa B. Z., Lothenbach B., Renaudin G., Wichser A., Wieland E. Stability of Monosulfate in the presence of iron. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95. No. 10. Pp. 3305–3316.
24. Renaudin G., Mesbah A., Zeleke Dilnesa B., Francois M., Lothenbach B. Crystal chemistry of iron containing cementitious AFm layered hydrates. *Current Inorganic Chemistry*. 2015. No. 5. Pp. 184–193.
25. Elakneswaran Y., Noguchi N., Matumoto K., Morinaga Y., Chabayashi T., Kato H., Nawa T. Characteristics of Ferrite-Rich Portland Cement: Comparison With Ordinary Portland Cement. *Frontiers in Materials*. 2019. doi: 10.3389/fmats.2019.00097.
26. Dilnesa B. Z., Wieland E., Lothenbach B., Dahn R., Scrivener K. L. Fe-containing phases in hydrated cements. *Cement and Concrete Research*. 2014. Vol. 58. Pp. 45–55.
27. Vespa M., Wieland E., Dahn R., Lothenbach B. Identification of the thermodynamically stable Fe-containing phase in aged cement pastes. *Journal of the American Ceramic Society*. 2015. Vol. 98. No. 7. Pp. 2286–2294.
28. Lotov V.A. The driving force behind the processes of hydration and hardening of cement [Dvizhushchaya sila protsessov gidratatsii i tverdeniya tsementa]. *Technique and technology of silicates*. 2011. Vol. 18. No. 4. Pp. 23–27. (rus)
29. Brykov A.S., Anisimova A.V., Rozenkova N.S., Mokeev M.V. Comparative study of iron (III) and aluminum sulfates as inhibitors of alkali-silica reactions [Sravnitel'noye issledovaniye sul'fatov zheleza (III) i al'yuminiya v kachestve ingibitorov shchelochke-kremnezemnykh reaktsiy]. *Cement and its Applications*. 2015. No. 5. Pp. 50–55. (rus)

Information about the authors

Grebeniuk, Alexander A. PhD, Assistant professor. E-mail: alexander.grebeniuk@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Smal, Dmitry V. PhD, Assistant professor. E-mail: doc_cdv@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Davidyuk, Alina S. Master student. E-mail: davidyuk-alina@outlook.com. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Ponomareva, Polina S. Bachelor student. E-mail: polina.ponomarva.04@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received 07.11.2022

Для цитирования:

Гребенюк А.А., Смаль Д.В., Давидюк А.С., Пономарёва П.С. Получение смешанных композиционных цементов на основе ферритного клинкера // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2023. № 1. С. 89–101. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-8-1-89-101

For citation:

Grebeniuk A.A., Smal D.V., Davidyuk A.S., Ponomareva P.S. Obtaining mixed composite cements based on ferrite clinker. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2023. No. 1. Pp. 89–101. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-8-1-89-101