НАУЧНАЯ СТАТЬЯ / RESEARCH PAPER
УДК 666.946.2
DOI: 10.22227/2305-5502.2023.1.10

Влияние содержания комплексных добавок на деформационные характеристики цемента

Светлана Васильевна Самченко[1], Дмитрий Александрович Зорин[1], Нгуен Зоан Тунг Лам[1], Танг Ван Лам[2]
[1]Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ); г. Москва, Россия;
[2] Ханойский горно-геологический университет; г. Ханой, Вьетнам

АННОТАЦИЯ

Введение. При использовании бетонных и железобетонных конструкций необходимо преодоление проблем, связанных с качеством бетона при затвердевании и высыхании уменьшаться в размере и испытывать усадку. Для решения проблем с усадкой особое внимание уделяется материалам, которые при добавлении к обычному портландцементу дают возможность получить безусадочные, расширяющиеся цементы. Широко известным способом получения расширяющихся цементов является совместный помол цементного клинкера, гипса и специальной добавки. Кроме того, введение активных минеральных добавок, обладающих пуццолановыми свойствами, позволяет уплотнить структуру цементного камня, снизить пористость, повысить прочность и уменьшить усадку. Они также экономят клинкер для производства цемента, способствуют снижению себестоимости и помогают снизить нагрузку на окружающую среду. Одной из таких минеральных добавок является трепел.

Материалы и методы. Было изучено влияние содержания добавок на деформационное свойство композиционного вяжущего с использованием метода планирования эксперимента. Деформации цемента в возрасте 2, 3, 7, 14 и 28 сут определялись в соответствии с методом обработки результатов в соответствии с ГОСТ Р 56727–2015, ГОСТ 11052–74. Исследования проводились в лаборатории кафедры строительного материаловедения НИУ МГСУ.

Результаты. Полученные результаты представлены в виде поверхности уравнения регрессии второго уровня, описывающего зависимость деформации вяжущего от содержания комплексной расширяющей и пуццолановой добавки. В результате проведенных экспериментов были получены состав с максимальным расширением и состав с максимальной усадкой с использованием комплексных добавок. Полученные результаты будут в дальнейшем использованы для прогнозирования деформационных свойств вяжущего.

Выводы. Основываясь на результатах этого исследования, в будущем авторы продолжат изучение свойств вяжущих материалов на основе комплексной расширяющей и пуццолановой добавки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: композиционная добавка, деформация цемента, гипс, трепел, глиноземистый цемент, планирование экспериментов, уравнение регрессии

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: *Самченко С.В., Зорин Д.А., Лам Н.З.Т., Лам Т.В.* Влияние содержания комплексных добавок на деформационные характеристики цемента // Строительство: наука и образование. 2023. Т. 13. Вып. 1. Ст. 10. URL: http://nso-journal.ru. DOI: 10.22227/2305-5502.2023.1.10

Автор, ответственный за переписку: Нгуен Зоан Тунг Лам, nguyendoantunglam1110@gmail.com.

Influence of the content of complex additives on the deformation properties of cement

Svetlana V. Samchenko[1], Dmitriy A. Zorin[1], Nguyen D.T. Lam[1], Tang V. Lam[2]
[1] Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU); Moscow, Russian Federation;
[2] Hanoi University of Mining and Geology (HUMG); Hanoi, Vietnam

ABSTRACT

Introduction. When using concrete and reinforced concrete structures, it is necessary to overcome problems associated with the quality of concrete to shrink in size and experience shrinkage during hardening and drying. To solve problems with shrinkage, special attention is paid to the materials that, when added to ordinary portland cement, make it possible to obtain non-shrinkable, expanding types of cements. A well-known way of producing expanding cements is to grind cement

© С.В. Самченко, Д.А. Зорин, Н.З.Т. Лам, Т.В. Лам,
Распространяется на основании Creative Commons Attribution Non-Commercial (CC BY-NC)

clinker, gypsum and a special additive together. In addition, the introduction of active mineral additives with pozzolanic properties allows to compact the structure of the cement stone, reduce porosity, increase strength and reduce shrinkage. They also save the clinker for the cement production, help to reduce the cost of production and help to reduce the burden on the environment. One of these mineral additives is tripoli.

Materials and methods. The effect of additives content on the deformation property of the composite binger was studied using the experiment planning method. Deformation of cement at the age of 2, 3, 7, 14 and 28 days were determined in accordance with the method of results processing in accordance with GOST R 56727–2015, GOST 11052–74. The research was carried out in the laboratory of the Department of Construction Materials Science of the Moscow State University of Civil Engineering.

Results. The results obtained are presented as the surface of a second level regression equation describing the dependence of the blinder deformation on the content of complex expanding and pozzolanic additives. As a result of the experiments conducted, the composition with the maximum expansion and the composition with maximum shrinkage using complex additives were obtained. The results will be further used to predict the deformation properties of the binder.

Conclusions. Based on the results of this study, the authors will continue to study the properties of binders based on a complex expanding and pozzolanic additive in the future.

KEYWORDS: composite additive, cement deformation, gypsum, tripoli, alumina cement, experiment planning, regression equation

FOR CITATION: Samchenko S.V., Zorin D.A., Lam N.D.T., Lam T.V. Influence of the content of complex additives on the deformation properties of cement. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie* [Construction: Science and Education]. 2023; 13(1):10. URL: http://nso-journal.ru. DOI: 10.22227/2305-5502.2023.1.10

Corresponding author: Nguyen D.T. Lam, nguyendoantunglam1110@gmail.com.

ВВЕДЕНИЕ

При использовании бетонных и железобетонных конструкций необходимо преодоление проблем, связанных с качеством бетона при затвердевании и высыхании уменьшаться в размере и испытывать усадку. Усадка может быть такой сильной, что каждое препятствие уменьшения размера, такое как распорные устройства, арматура либо заполнитель бетона, вызывает появление в цементном камне бетона больших растягивающих напряжений, которые при продолжительном воздействии усадки могут приводить к разрушению бетона. Особенности использования цементов в различных областях строительства выдвигают особые требования к ним, в частности к способности расширяться. Расширяющийся цемент при твердении обеспечивает увеличение объема цементного камня, его уплотнение, расширение и самонапряжение [1–3].

В настоящее время особое внимание уделяется материалам, которые, при добавлении к обычному портландцементу, дают возможность получить безусадочные, расширяющиеся и напрягающие цементы [4–6]. Наиболее широко известным способом получения расширяющихся цементов является совместный помол цементного клинкера, гипса и специальной добавки. Учеными в разное время предлагались различные способы получения расширяющегося цемента на основе портландцемента, шлакового или глиноземистого цемента [7–10]. Был разработан напрягающий цемент, который приготовляли совместным помолом в шаровой мельнице смеси, состоящей из гипса (8–10 %), глиноземистого цемента (15–20 %) и портландцемента (70–80 %) [11, 12].

Активные минеральные добавки, обладающие пуццолановыми свойствами, используются уже на протяжении многих лет для улучшения физико-механических свойств получаемых материалов на основе цементов. Использование активных минеральных добавок приводит к повышению их долговечности, а также химической стойкости. Одной из таких минеральных добавок является трепел. Применение пуццолановых добавок позволяет не только значительно снизить количество цемента, расходуемого на тонну бетонной смеси, но и улучшить его строительно-технические характеристики. Экономическое значение использования трепела для замещения части цемента имеет существенное значение. Подтверждением являются различные данные, сравнивающие использование обычного цемента и цемента с добавками [13]. На сегодняшний день доля использования цемента с добавками стремительно растет.

Трепел по своей природе и эффективности влияния на портландцемент очень сильно похож на диатомит. Согласно исследованиям [14, 15], диатомиты и трепел в естественном состоянии обладают плохой адсорбционной способностью, большой пористостью, что негативно влияет на прочностные свойства цемента при их добавлении к клинкеру. Согласно известным данным [16], обожженный при 900 °C диатомит в составе портландцементного клинкера позволяет уплотнить структуру таких композиционных цементов за счет изменения поровых структур. Трепел содержит до 75–96 % активного кремнезема, поэтому он является одной из лучших активных минеральных добавок к вяжущим. Кроме того, они используются при производстве теплоизоляционных материалов [17].

Сфера применения глиноземистого цемента характеризуется его уникальными техническими характеристиками. Гипсоглиноземистый цемент используется для изготовления безусадочных водонепроницаемых расширяющихся бетонов, растворов и гидроизоляционных обмазок. В метростроении — для заделки швов между бетонными конструкциями, гидроизоляции, ремонта и усиления старых конструкций. В гражданском и промышленном

строительстве — для гидроизоляции фундаментов, возведения бетонных емкостей, заделки швов канализационных и водопроводных коллекторов, гидроизоляции очистных сооружений, ликвидации аварийных ситуаций, ремонтных работ конструкций и помещений, работающих в условиях повышенной влажности [18, 19].

В данной работе было проведено исследование влияния состава композиционного вяжущего с неорганическими добавками природного происхождения на деформации цемента при помощи ортогонального центрального планирования второго порядка Бокса – Уилсона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. Портландцемент (ПЦ) — ЦЕМ I 42,5Н (М500 Д0) с истинной плотностью 3,208 г/см^3, соответствующий требованиям ГОСТ 30515–2013. Глиноземистый цемент ГЦ 40 с истинной плотностью 3,196 г/см^3, соответствующий требованиям ГОСТ 969-913. Природный гипс (Г) второго сорта в соответствии с ГОСТ 4013–2019 (содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ равняется 93,20 %) с истинной плотностью 2,316 г/см^3. Трепел (Тр) Хотынецкого месторождения с истинной плотностью 2,395 г/см^3. Вода для изготовления образцов соответствует нормативным требованиям ГОСТ 23732–2011.

Методы. Истинная плотность была определена в соответствии с ГОСТ 30744–2001. Для определения деформации цемента в течение 28 суток были приготовлены образцы — балочки 4 × 4 × 16 см при водоцементном отношении, равном 0,5, с помощью автоматического растворосмесителя Automix CONTROLS и форм для определения деформации цементного раствора CONTROLS 62-L0009. Деформации образцов были определены с использованием устройства для сравнения длины модели CONTROLS 62-L0035/A в лаборатории кафедры строительного материаловедения НИУ МГСУ. Расчет деформации цемента производился по ГОСТ Р 56727–2015, ГОСТ 11052–74. В этом исследовании для разработки результатов испытаний используется ортогональный центрально-композиционный план второго порядка (метод Бокса – Уилсона). Уравнение регрессии второго уровня, вычисленное по формуле (1), представлено ниже [20–23]:

$$y = d_o + \sum_{j=1}^{n} d_j x_j + \sum_{j=1}^{n} d_{jj} x_j^2 + \sum_{u=1}^{n} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq u}}^{n} d_{ju} x_j x_u, \qquad (1)$$

где d_o, d_j и d_{ju} — коэффициенты регрессии; n — число факторов; x_j — факторы; $x_j x_u$ — взаимодействие между факторами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования влияния содержания добавок в композиционном вяжущем был применен ортогональный центрально-композиционный план второго порядка при трех факторах. В этом исследовании изучалось влияние содержания добавок на деформации цементного раствора в течение 28 суток твердения. Входные факторы, влияющие на деформационные свойства цементного раствора (табл. 1):

- x_1 — содержание ГЦ от 10 до 14 % от массы вяжущего;
- x_2 — содержание Г от 7,5 до 12,50 % от массы вяжущего;
- x_3 — содержание Тр от 12 до 20 % от массы вяжущего.

Масса вяжущего: %ПЦ + %ГЦ + %Г + %Тр = = 100 %.

Количество испытаний N определялось по формуле (2):

$$N = 2^n + 2 \cdot n + m = 2^3 + 2 \cdot 3 + 1 = 15, \qquad (2)$$

где $n = 3$ — количество входов; $m = 1$ — количество экспериментов в центре (для оценки функции отклика делали две дополнительные попытки в центре плана, не учтенные в общих формулах (1) и (2), $k = 3$).

После кодирования переменных были проведены соответствующие эксперименты.

Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Коэффициент уравнения регрессии рассчитывался по формуле (3) [20–23]:

Табл. 1. Диапазон переменных влияющих факторов

Факторы		Уровни варьирования факторов		
в качестве переменных	в натуральном виде	–1	0	+1
x_1	%ГЦ	10	12	14
x_2	%Г	7,5	10	12,5
x_3	%Тр	12	16	20

Табл. 2. Соотношения добавок в вяжущем, кодированные значения и полученные результаты по методу ортогонального централизованного планирования второго порядка

Точки плана ПФЭ^2	В натуральном виде			В качестве переменных			Функции отклика и результаты испытаний				
	%ГЦ	%Г	%Тр	x_1	x_2	x_3	y_2	y_3	y_7	y_{14}	y_{28}
Точки плана ПФЭ 2^3	10	7,5	12	–1	–1	–1	0,777	0,815	0,829	0,840	0,913
	14	7,5	12	+1	–1	–1	0,138	0,190	0,265	0,269	0,346
	10	12,5	12	–1	+1	–1	0,677	1,194	1,960	2,656	3,423
	14	12,5	12	+1	+1	–1	1,038	1,590	2,869	3,623	4,367
	10	7,5	20	–1	–1	+1	1,389	1,405	1,493	1,556	1,710
	14	7,5	20	+1	–1	+1	0,469	0,492	0,554	0,638	0,810
	10	12,5	20	–1	+1	+1	1,200	1,919	3,221	3,963	4,346
	14	12,5	20	+1	+1	+1	3,523	4,671	6,444	7,194	7,427
Звездные точки	9,57	10	16	–1,215	0	0	1,029	1,452	1,892	2,179	2,288
	14,43	10	16	1,215	0	0	1,721	2,004	2,065	2,088	2,096
	12	6,96	16	0	–1,215	0	0,269	0,044	–0,008	–0,050	–0,046
	12	13,04	16	0	1,215	0	1,071	1,523	2,821	3,771	5,119
	12	10	11,14	0	0	–1,215	0,798	1,263	1,690	1,688	1,696
	12	10	20,86	0	0	1,215	1,094	2,077	3,350	3,623	3,758
Точки в центре плана	12	10	16	0	0	0	1,171	1,877	2,358	2,367	2,371
	12	10	16	0	0	0	1,095	1,765	2,165	2,181	2,221
	12	10	16	0	0	0	1,257	1,957	2,445	2,495	2,471

Примечание: y_2 — функция отклика, представляющая линейную деформацию цемента на 2-е сутки, мм/м;
y_3 — функция отклика, представляющая линейную деформацию цемента на 3-и сутки, мм/м;
y_7 — функция отклика, представляющая линейную деформацию цемента на 7-е сутки, мм/м;
y_{14} — функция отклика, представляющая линейную деформацию цемента на 14-е сутки, мм/м;
y_{28} — функция отклика, представляющая линейную деформацию цемента на 28-е сутки, мм/м.
(1 мм/м = 0,1 % линейное расширение (усадка)).

$$d_j = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{ji} y_i}{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2} \forall_j = \overline{1...n};$$

$$d_{ju} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{ji} x_{ui} y_i}{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2 x_{ui}^2} \forall_{j,u} = \overline{1...n};\ j \neq u; \qquad (3)$$

$$d_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i}{N} - d_{11}\overline{x_1^2} - ... - d_{nn}\overline{x_n^2}.$$

В результате были получены следующие уравнения регрессии:

$$y_2 = 0,986 + 0,179x_1 + 0,424x_2 + \\ + 0,394x_3 + 0,530x_1x_2 + 0,210x_1x_3 + \\ + 0,258x_2x_3 + 0,280x_1x_2x_3 + 0,304x_1^2 - \\ - 0,174x_2^2 + 0,013x_3^2; \qquad (4)$$

$$y_3 = 1,524 + 0,208x_1 + 0,755x_2 + \\ + 0,519x_3 + 0,586x_1x_2 + 0,259x_1x_3 + \\ + 0,364x_2x_3 + 0,331x_1x_2x_3 + 0,216x_1^2 - \\ - 0,424x_2^2 + 0,176x_3^2; \qquad (5)$$

$$y_7 = 2{,}005 + 0{,}259x_1 + 1{,}350x_2 + \\ + 0{,}713x_3 + 0{,}704x_1x_2 + 0{,}242x_1x_3 + \\ + 0{,}485x_2x_3 + 0{,}336x_1x_2x_3 + 0{,}059x_1^2 - \\ - 0{,}328x_2^2 + 0{,}426x_3^2; \quad (6)$$

$$y_{14} = 2{,}072 + 0{,}237x_1 + 1{,}714x_2 + \\ + 0{,}759x_3 + 0{,}711x_1x_2 + 0{,}240x_1x_3 + \\ + 0{,}474x_2x_3 + 0{,}326x_1x_2x_3 + 0{,}106x_1^2 - \\ - 0{,}079x_2^2 + 0{,}459x_3^2; \quad (7)$$

$$y_{28} = 2{,}195 + 0{,}212x_1 + 2{,}014x_2 + \\ + 0{,}708x_3 + 0{,}687x_1x_2 + 0{,}226x_1x_3 + \\ + 0{,}340x_2x_3 + 0{,}309x_1x_2x_3 + \\ + 0{,}036x_1^2 + 0{,}269x_2^2 + 0{,}398x_3^2. \quad (8)$$

Значимость коэффициентов уравнения регрессии была проверена при помощи критерия Стьюдента.

Коэффициент t_{dj} считается существенным, если $|t_{dj}| \geq t_p(v_2)$.

Согласно [24], в табл. 3.2 → t_p (v_2) = 4,30 (p = 0,05, $v_2 = k - 1 = 3 - 1 = 2$ число степеней свободы).

Значение t_{dj} было определено по формуле (9) [18–21]:

$$t_{dj} = \frac{|d_j|}{S_{dj}}. \quad (9)$$

Значение дисперсии коэффициентов регрессии S_{bj} было рассчитано по формуле (10) [20–23]:

$$S_{dj} = \sqrt{\frac{S_{ll}^2}{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2}}, \quad (10)$$

где S_{ll}^2 — остаточная дисперсия на одну степень свободы [20–23].

$$S_{ll}^2 = \frac{\sum_{c=1}^{k}\left(y_{0c} - \bar{y}_0\right)^2}{k-1}; \quad (11)$$

$$\bar{y}_0 = \frac{1}{k}\sum_{c=1}^{k} y_{0c}, \quad (12)$$

где k — количество повторных экспериментов в центре; $\bar{y}_0$ — среднее значение k экспериментов в центре; y_{0c} — полученное значение c-го эксперимента в центре.

Проверка адекватности модели

Проверка адекватности модели была выполнена при помощи критерия Фишера по формулам $F_{\text{рас}}$ (13) и S_{2d} (14) [22]:

$$F_{\text{рас}} = \frac{S_d^2}{S_{ll}^2}; \quad (13)$$

$$S_d^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \hat{y}_i\right)^2}{N-g}, \quad (14)$$

где S_d^2 — значение дисперсии; S_{ll}^2 — остаточная дисперсия на одну степень свободы; y_i — значение i-го эксперимента; $\hat{y}_i$ — значение функции, полученное в соответствии с экспериментом i; g — количество коэффициентов регрессии.

Соответствующее табличное значение критерия Фишера F_p, (v_1, v_2) было найдено по табл. 3.5 [24] (процентные точки F-распределения), при уровне значимости p = 0,05. Полученное соотношение $F_p < F_{\text{табл}}$ позволяет принять гипотезу об адекватности регрессионной модели.

После проверки вышеуказанных критериев получили уравнения регрессии, представленные ниже:

$$y_2 = 0{,}986 + 0{,}179x_1 + 0{,}424x_2 + 0{,}394x_3 + \\ + 0{,}530x_1x_2 + 0{,}210x_1x_3 + 0{,}258x_2x_3 + \\ + 0{,}280x_1x_2x_3 + 0{,}304x_1^2 - 0{,}174x_2^2; \quad (15)$$

$$y_3 = 1{,}524 + 0{,}208x_1 + 0{,}755x_2 + 0{,}519x_3 + \\ + 0{,}586x_1x_2 + 0{,}259x_1x_3 + 0{,}364x_2x_3 + \\ + 0{,}331x_1x_2x_3 + 0{,}216x_1^2 - 0{,}424x_2^2; \quad (16)$$

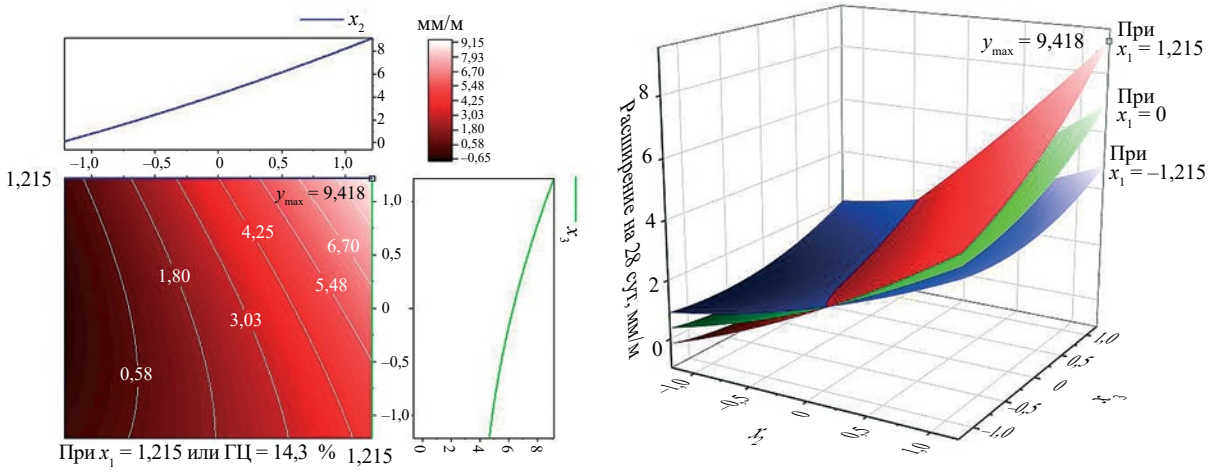
$$y_7 = 2{,}005 + 0{,}259x_1 + 1{,}350x_2 + 0{,}713x_3 + \\ + 0{,}704x_1x_2 + 0{,}242x_1x_3 + 0{,}485x_2x_3 + \\ + 0{,}336x_1x_2x_3 - 0{,}328x_2^2 + 0{,}426x_3^2; \quad (17)$$

$$y_{14} = 2{,}072 + 0{,}237x_1 + 1{,}714x_2 + \\ + 0{,}759x_3 + 0{,}711x_1x_2 + 0{,}474x_2x_3 + \\ + 0{,}326x_1x_2x_3 + 0{,}459x_3^2; \quad (18)$$

$$y_{28} = 2{,}195 + 0{,}212x_1 + 2{,}014x_2 + 0{,}708x_3 + \\ + 0{,}687x_1x_2 + 0{,}226x_1x_3 + 0{,}340x_2x_3 + \\ + 0{,}309x_1x_2x_3 + 0{,}269x_2^2 + 0{,}398x_3^2. \quad (19)$$

Получено изображение поверхностей выражения целевой функции для уравнений регрессии (19) (рис. 1, *a*, *b*) с помощью компьютерной программы Origin. Оценка деформационной характеристики цемента в основном основана на уравнении (19) при измерении деформации в возрасте 28 суток, потому что тогда большинство композиционного вяжущего участвовало в процессе гидратации цемента.

Общие комментарии к функциям, описывающим процесс деформирования цемента в различном возрасте, следующие: соответствующие коэффициенты регрессии уравнений, в том числе и свободные



a *b*

Рис. 1. Поверхность уравнения регрессии (19)

члены уравнений, увеличиваются на всем протяжении проведения эксперимента. Это наблюдение и тот факт, что большинство коэффициентов имеют положительный знак, свидетельствуют, что преимущественно происходит расширение цементного камня.

Анализируя уравнение регрессии (19), можно отметить, что переменная x_2 (количество гипса в смеси вяжущего) имеет наибольший коэффициент уравнения регрессии, равняется +2,014 и, следовательно, оказывает наибольшее влияние на расширение цементного камня. Сульфат кальция вступает в реакцию с минералами портландцементного и глиноземистого клинкера и продуктами их гидратации с образованием эттрингита [3, 18, 19, 25]:

$$C_3A + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 25H_2O \rightarrow C_3A(CS)_3H_{31};$$

$$3Ca(OH)_2 \text{ (при гидратации портландцемента)} + 2Al(OH)_3 \text{ (при гидратации глиноземистого цемента)} + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 19H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O;$$

$$C_4AF + 3CaSO_4 \cdot 29H_2O + 2Ca(OH)_2 \rightarrow C_3A(CS)_3H_{31} + C_3FH_6;$$

$$3CA + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 31H_2O \rightarrow C_3A(CS)_3H_{31} + 2Al(OH)_3.$$

При наличии трепела происходит пуццолановая реакция:

$2SiO_2$ (аморфный) + $3Ca(OH)_2$ (при гидратации портландцемента) → $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$.

Коэффициенты при линейных членах x_1 и x_3 (количество глиноземистого цемента и трепела соответственно) имеют положительный знак, следовательно, при увеличении количества этих компонентов в составе вяжущего расширение цементного камня растет. Однако коэффициент при x_1 = +0,212 является наименьшим среди коэффициентов уравнения регрессии (19), что говорит об ограниченной роли глиноземистого цемента в процессе расширения цементного камня по сравнению с другими компонентами вяжущего. Линейный и квадратичный коэффициенты при x_3 равны, соответственно, +0,708 и +0,398. Это объясняется пористой структурой и развитой поверхностью добавки, благодаря которым трепел обладает высокими абсорбирующими свойствами. В результате наличие трепела в составе вяжущего приводит к увеличению набухания цементного камня. Возмож-

Табл. 3. Предельные значения деформаций цементного камня в зависимости от содержания компонентов на 2, 3, 7, 14 и 28-е сут твердения

Состав	%ГЦ	%Г	%Тр	Кодированное значение фактора			Деформации цемента, мм/м				
				x_1	x_2	x_3	2 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
$y_{28макс}$ = 9,15 мм/м (Состав 1) — расширение	14,43	13,04	20,86	+1,215	+1,215	+1,215	4,37	5,40	7,69	8,38	9,15
$y_{28мин}$ = –0,62 мм/м (Состав 2) — усадка	14,43	6,96	15,432	+1,215	–1,215	–0,142	0,11	–0,30	–0,82	–0,72	–0,62

но, абсорбированная трепелом вода участвует в реакциях образования эттрингита.

Присутствие положительных коэффициентов двойного и тройного взаимодействия, численные значения которых значительно превосходят коэффициенты при линейных членах уравнения, свидетельствует, что большое значение на исследуемые свойства имеет соотношения между факторами варьирования. Наибольшее значение имеет соотношение «глиноземистый цемент–гипс», так как в результате их взаимодействия образуется эттрингит, что и было показано выше. Трепел тоже участвовал в пуццолановой реакции с $Ca(OH)_2$, поэтому можно объяснить появление существенных коэффициентов взаимодействий между факторами.

Очевидно, что расширение цементного камня (функция 19) достигает максимального значения, равного 9,15 мм/м или 0,9 % при $x_1 = x_2 = x_3 = +1{,}215$ (рис. 1). При этом значении переменных содержание глиноземистого цемента равно 14,43 %, гипса — 13,04 %, трепела — 20,86 %. Была использована программа MatLab для нахождения состава с минимальными деформациями (с максимальной усадкой, равной –0,620 мм/м) при значении коэффициентов $x_1 = +1{,}215$; $x_2 = -1{,}215$; $x_3 = -0{,}142$ и, соответственно, содержании глиноземистого цемента, равном 14,43 %; гипса — 6,96 %; трепела — 15,432 %.

Полученные результаты представлены в табл. 3 и на рис. 2.

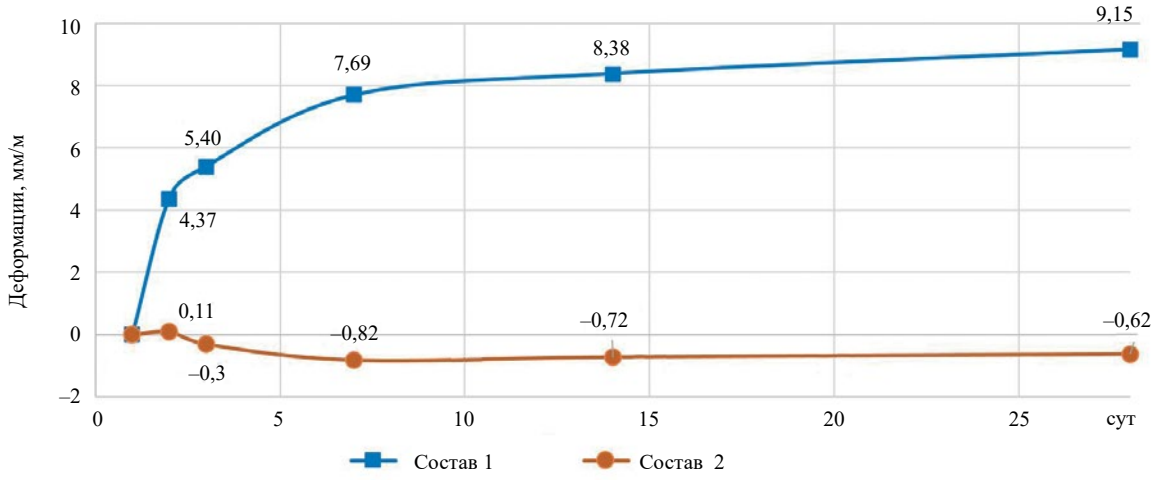


Рис. 2. Кинетика развития деформаций цементного камня в зависимости от состава композиционного вяжущего

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа данных, полученных в ходе эксперимента, можно сделать следующие выводы.

1. Используя алгоритм экспериментального планирования, найдены уравнения регрессии, описывающие взаимосвязь между целевыми функциями: деформации цементного камня на 2, 3, 7, 14 и 28-е сут твердения.

2. Был проведен анализ влияния составов на деформацию цементного камня на базе полученных результатов. Составы вяжущей смеси с максимальной усадкой и максимальным расширением представлены в табл. 3. Полученные значения деформаций изменяются в интервале от –0,620 до +9,150 мм/м.

3. С помощью компьютерных программ было получено изображение поверхности уравнения (19), представленное на рис. 1.

4. Полученные результаты будут в дальнейшем использованы для прогнозирования деформационных свойств вяжущего при проведении дальнейших исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Krivoborodov Yu.R., Samchenko S.V.* Sulfate-bearing solid solution of calcium aluminates and ferrites // 9th International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi, 1992. Vol. 3. Pp. 209–216.

2. *Osokin A.P., Krivoborodov Y.R., Samchenko S.V.* Melt structure and properties clinkers containing calcium sulfoferrites and sulphoalumoferrites // 10th International Congress on the Chemistry of Cement. Gothenburg, 1997. Vol. 1. 8 p.

3. *Кузнецова Т.В., Талабер Й.* Глиноземистые цементы. М. : Стройиздат, 1988. 272 с.

4. *Samchenko S.V., Kuznetsova T.V.* Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation // Cement, Wapno, Beton. 2014. Issue. 5. Pp. 317–322.

5. *Bizzozero J., Gosselin C., Karen L.* Scrivener. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate // Cement and Concrete Research. 2014. Vol. 56. Pp. 190–202. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.11.011

6. *Krivoborodov Yu.R., Samchenko S.V., Kuznetsova T.V.* Structural changes in refractory calcium aluminate cement concrete // Refractories and Industrial Ceramics. 2018. Vol. 59. Issue 2. Pp. 151–155. DOI: 10.1007/s11148-018-0197-1

7. *Москвин В.М., Скрамтаев Б.Г.* Условия образования и существования сульфоалюмината кальция // Известия АН СССР. 1937. № 1. С. 14–19.

8. *Будников П.П., Кравченко И.В.* Исследование процессов гидратации и твердения расширяющихся цементов // Труды НИИ Цемента. 1951. Вып. 4. С. 42–46.

9. *Будников П.П.* Проблемы химии цемента // Новое в химии и технологии цемента. М. : Госстройиздат. 1962. С. 10–15.

10. *Будников П.П., Кравченко И.В.* Влияние сульфоалюмината кальция на процесс гидратации $CaO{\times}Al_2O_3$ и $12CaO{\times}7Al_2O_3$ // Коллоидный журнал. 1951. № 6. С. 408–411.

11. *Зорин Д.А.* Влияние вида и дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов : дис. … канд. техн. наук. Белгород, 2013. 181 с.

12. *Михайлов В.В., Литвер С.Л.* Расширяющийся и напрягающий цементы и самонапряженные железобетонные конструкции. М. : Стройиздат, 1974. 312 с.

13. *Пустовгар А.П.* Эффективность применения активированного диатомита в сухих строительных смесях // Строительные материалы. 2006. № 10. С. 62–65.

14. *Черкасов В.Д., Бузулуков В.И., Емельянов А.И., Черкасов Д.В.* О химическом модифицировании диатомита и возможности его дальнейшего использования в качестве активной минеральной добавки // Вестник ВолгГАСУ. 2013. Вып. 31 (50). Ч. 2. С. 207–210.

15. *Рахимов Р.З., Камалова З.А., Ермилова Е.Ю., Стоянов О.В.* Термически обработанный трепел как активная минеральная добавка в цемент // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 13. С. 99–101. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/termicheski-obrabotannyy-trepel-kak-aktivnaya-mineralnaya-dobavka-v-tsement

16. *Janotka I., Krajci L., Unlik P., Bacuvcik M.* Natural and calcimined diatomite as cement replacement materials: microstructure and pore structure study // International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete. Brno, Crech Republic, 2014. Pp. 99–100.

17. *Трофимов К.В.* Исследование свойств цементного камня с добавкой трепел // Научный поиск : мат. VIII науч. конф. аспирантов и докторантов. Челябинск, 2016. С. 41–46.

18. *Кузнецова Т.В.* Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М. : Стройиздат, 1986. 208 с.

19. *Кузнецова Т.В., Сычев М.М., Осокин А.П., Корнеев В.И., Судакас Л.Г.* Специальные цементы. СПб. : Стройиздат, 1997. 314 с.

20. *Ву К.З., Баженова С.И., До М.Ч., Хоанг М.Т., Нгуен В.З., Нгуен З.Т.Л.* Оптимизация пропорций смеси пенобетона с использованием плана экспериментов Бокса – Уилсона // Инженерный вестник Дона. 2021. № 5. С. 606–620. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/optimizatsiya-proportsiy-smesi-penobetona-s-ispolzovaniem-plana-eksperimentov-boksa-uilsona

21. *Хартман К., Лецкий Э.К., Шефер В., Лецкая Н.С., Фомин Г.А.* Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. М. : Мир, 1977. 552 с.

22. *Nguyễn Minh Tuyển*. Quy hoạch thực nghiệm. Hà Nội : NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2007. 264 s.

23. *Александрова О.В., Мацеевич Т.А., Кирьянова Л.В., Соловьев В.Г.* Статистические методы решения технологических задач : учебное пособие. М. : Изд-во МГСУ, 2017. 153 с.

24. *Большев Л.Н., Смирнов Н.В.* Таблицы математической статистики. М. : Наука, 1983. 416 с.

25. *Самченко С.В.* Формирование и генезис структуры цементного камня : монография. М. : МГСУ, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. 248 с.

Поступила в редакцию 28 февраля 2023 г.
Принята в доработанном виде 15 марта 2023 г.
Одобрена для публикации 16 марта 2023 г.

Об авторах: **Светлана Васильевна Самченко** — профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой строительного материаловедения; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; РИНЦ ID: 653449, Scopus: 56575166100, ResearcherID: E-9534-2017, ORCID: 0000-0002-3523-593X; samchenko@list.ru;

Дмитрий Александрович Зорин — кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; РИНЦ ID: 694427, Scopus: 57194456476, ResearcherID: s-6495-2018, ORCID: 0000-0001-5464-2314; dim-z@yandex.ru;

Нгуен Зоан Тунг Лам — аспирант кафедры строительного материаловедения; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ)**; 129337, г. Москва,

Ярославское шоссе, д. 26; SPIN-код: 5706-4917, ResearcherID: HGU-5702-2022, ORCID: 0000-0001-9061-8426; nguyendoantunglam1110@gmail.com;

Танг Ван Лам — кандидат технических наук, преподаватель-исследователь; **Ханойский горно-геологический университет**; 18 Фо Виен, Дык Тханг, Бак Ту Лием, Ханой, Вьетнам; SPIN-код: 3214-6263, Scopus: 57209307830; ResearcherID: G-2948-2018, ORCID: 0000-0002-4857-835X; lamvantang@gmail.com.

Вклад авторов:

Самченко С.В. — идея статьи, научное руководство, формулирование концепции исследования, формулирование выводов по статье.

Зорин Д.А. — анализ источников и литературы, редактирование текста статьи.

Лам Н.З.Т. — анализ источников и литературы, построение экспериментальной модели, проведение экспериментальной работы, анализ полученных результатов, построение математической модели.

Лам Т.В. — анализ источников и литературы, редактирование текста статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

INTRODUCTION

Concrete and reinforced concrete structures have to overcome problems associated with the quality of concrete to shrink in size and experience shrinkage during hardening and drying. Shrinkage may be so high that every obstacle in the way of shrinkage, such as spacers, reinforcement or concrete aggregate, causes high tensile stresses in the concrete, which may cause the concrete to collapse under prolonged exposure to shrinkage. The special use of cements in the various construction sectors imposes special requirements on them, particularly on their ability to expand. Expanding cement during hardening provides an increase in the volume of cement stone, its compaction, expansion and self-stressing [1–3].

At present special attention is paid to materials, which, when added to ordinary portland cement, make it possible to obtain non-shrinking, expanding and stressing cements [4–6]. The most widely known method of expanding cements is the combined grinding of cement clinker, gypsum and a special additive. At various times scientists suggested various ways of production of expanding cement based on portland cement, slag cement or alumina cement [7–10]. Expanding cement was developed by grinding a mixture consisting of gypsum (8-10 %), alumina cement (15–20 %) and portland cement (70–80 %) in a ball mill [11, 12].

Active mineral additives with pozzolanic properties have been used for many years to improve the physical and mechanical properties of cement-based materials. The use of active mineral additives leads to an increase in their durability as well as chemical resistance. One such mineral additive is tripoli. The usage of pozzolanic additives can not only significantly reduce the amount of cement consumed per ton of concrete mix, but also improve its construction and technical characteristics. The economic importance of using tripoli to replace part of the cement is significant. This is evidenced by various data comparing the use of conventional cement and cement with additives [13]. Today the usage of blended cement is increasing rapidly.

Tripoli is very similar to diatomite in its nature and effectiveness on portland cement. According to studies [14, 15], diatomite and tripoli in their natural state have poor adsorption capacity, high porosity, which negatively affects the strength properties of cement when they are added to clinker. According to the known data [16], diatomite burnt at 900 °C in the composition of portland cement clinker allows to compact the structure of such composite cements by changing the pore structure. Diatomite contains up to 75–96 % active silica, so it is one of the best active mineral additives in binders. They are also used in the production of thermal insulation materials [17].

The scope of application of alumina cement is characterised by its unique technical characteristics. It is used to make waterproof, watertight, expandable concrete, mortars and waterproofing coatings. In underground construction — for sealing joints between concrete structures, waterproofing, repair and reinforcement of old structures. In civil and industrial construction — for waterproofing of foundations, construction of concrete tanks, sealing joints of sewage and water supply reservoirs, waterproofing of treatment facilities, elimination of emergency situations, repair work of structures and premises operating in conditions of high humidity [18, 19].

In this paper, the effect of the composition of a composite binder with inorganic additives of natural origin on cement deformation was studied using a Box-Wilson second-order orthogonal central planning.

MATERIALS AND METHODS

Materials. Portland cement (PC) — CEM I 42,5H (M500 D0) with true density 3.208 g/cm^3, corresponding to the requirements of GOST 30515–2013. Alumina cement GTs 40 with true density 3.196 g/cm^3, corresponding to the requirements of GOST 969-913. Natural gypsum (G) second grade in accordance with GOST

4013–2019 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ equals 93.20 %) with true density 2.316 g/cm^3. Tripoli (Tr) from Khotynetskiy field with a true density of 2.395 g/cm^3. Water for making samples complies with the normative requirements of GOST 23732–2011.

Methods. The true density was determined in accordance with GOST 30744–2001. To determine the deformation of cement for 28 days samples were prepared — beams 4 × 4 × 16 cm at a water-cement ratio of 0.5, using an automatic mortar mixer Automix CONTROLS and molds to determine the deformation of cement mortar CONTROLS 62-L0009. The deformations of the samples were determined using a CONTROLS 62-L0035/A length comparison device in the laboratory of the Department of Construction Materials Science at the Moscow State University of Civil Engineering. Cement deformation was calculated according to GOST R 56727–2015, GOST 11052–74. In this study, a second-order orthogonal centre-component plan (Box — Wilson method) is used to develop test results. The second level regression equation calculated by formula (1) is presented below [20–23]:

$$y = d_o + \sum_{j=1}^{n} d_j x_j + \sum_{j=1}^{n} d_{jj} x_j^2 + \sum_{u=1}^{n} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq u}}^{n} d_{ju} x_j x_u, \qquad (1)$$

where d_o, d_j and d_{ju} — regression coefficients; n – number of factors; x_j — factors; $x_j x_u$ — interaction between factors.

RESEARCH RESULTS

A second-order orthogonal centre-component plan with three factors was applied to investigate the effect of additive content in the composite binder. In this study, the effect of the additive content on the deformation of the cement mortar during 28 days of curing was studied. The input factors affecting the deformation properties of the cement mortar (Table 1):

- x_1 — GC content of 10 to 14 % of the binder weight;
- x_2 — G content of 7.5 to 12.50 % of the binder mass;
- x_3 — Tr content of 12 to 20 % of the binder weight.

Binder weight: %PC + %GC + %G + %Tr = = 100 %.

The number of tests N was determined by formula (2):

$$N = 2^n + 2 \cdot n + m = 2^3 + 2 \cdot 3 + 1 = 15, \qquad (2)$$

where $m = 1$ is the number of experiments in the centre (to estimate the response function, 2 additional attempts were made in the centre of the plan, not accounted for in general formulas (1) and (2), $k = 3$); $n = 3$ is the number of inputs.

After coding the variables, appropriate experiments were carried out.

The results of the experiments are presented in Table 2.

The regression equation coefficient was calculated according to formula (3) [20–23]:

$$d_j = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{ji} y_i}{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2} \forall_j = \overline{1...n};$$
$$d_{ju} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{ji} x_{ui} y_i}{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2 x_{ui}^2} \forall_{j,u} = \overline{1...n};\ j \neq u; \qquad (3)$$
$$d_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i}{N} - d_{11}\overline{x_1^2} - ... - d_{nn}\overline{x_n^2}.$$

The following regression equations were obtained as a result:

$$y_2 = 0.986 + 0.179x_1 + 0.424x_2 + 0.394x_3 + 0.530x_1x_2 + 0.210x_1x_3 + 0.258x_2x_3 + 0.280x_1x_2x_3 + 0.304x_1^2 - 0.174x_2^2 + 0.013x_3^2; \qquad (4)$$

$$y_3 = 1.524 + 0.208x_1 + 0.755x_2 + 0.519x_3 + 0.586x_1x_2 + 0.259x_1x_3 + 0.364x_2x_3 + 0.331x_1x_2x_3 + 0.216x_1^2 - 0.424x_2^2 + 0.176x_3^2; \qquad (5)$$

Table 1. Range of influencing variables

Factors		Levels of variation in factors		
As variables	In kind	–1	0	+1
x_1	%GC	10	12	14
x_2	%G	7.5	10	12.5
x_3	%Tr	12	16	20

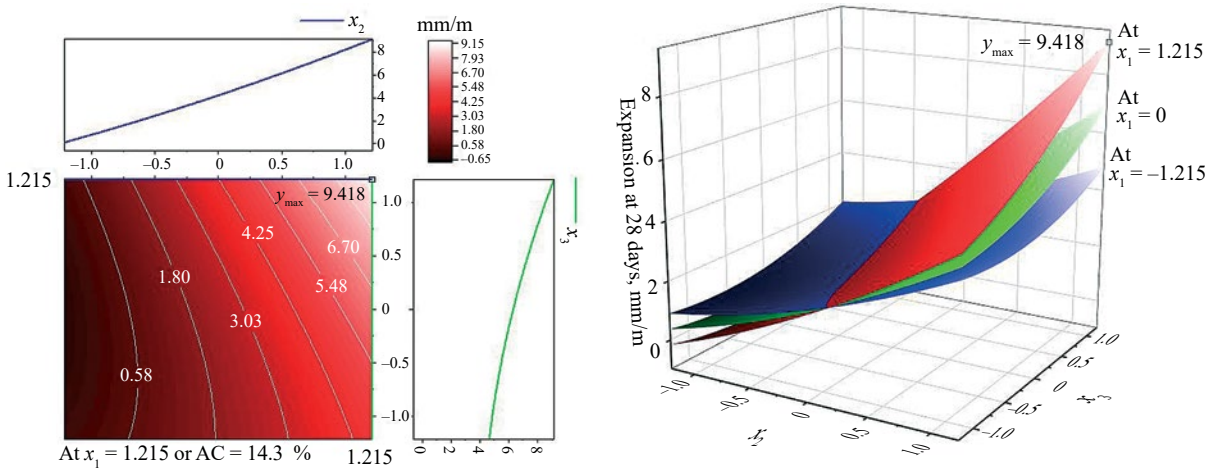
Table 2. Binder additive ratios, coded values and results obtained using the orthogonal second-order centralised planning method

Points of the plan of a complete factorial experiment[2]	In kind			As variables			Response functions and test results				
	%GC	%G	%Tr	x_1	x_2	x_3	y_2	y_3	y_7	y_{14}	y_{28}
Points in the PFE 2 plan[3]	10	7.5	12	–1	–1	–1	0.777	0.815	0.829	0.840	0.913
	14	7.5	12	+1	–1	–1	0.138	0.190	0.265	0.269	0.346
	10	12.5	12	–1	+1	–1	0.677	1.194	1.960	2.656	3.423
	14	12.5	12	+1	+1	–1	1.038	1.590	2.869	3.623	4.367
	10	7.5	20	–1	–1	+1	1.389	1.405	1.493	1.556	1.710
	14	7.5	20	+1	–1	+1	0.469	0.492	0.554	0.638	0.810
	10	12.5	20	–1	+1	+1	1.200	1.919	3.221	3.963	4.346
	14	12.5	20	+1	+1	+1	3.523	4.671	6.444	7.194	7.427
Star points	9.57	10	16	–1.215	0	0	1.029	1.452	1.892	2.179	2.288
	14.43	10	16	1.215	0	0	1.721	2.004	2.065	2.088	2.096
	12	6.96	16	0	–1.215	0	0.269	0.044	–0.008	–0.050	–0.046
	12	13.04	16	0	1.215	0	1.071	1.523	2.821	3.771	5.119
	12	10	11.14	0	0	–1.215	0.798	1.263	1.690	1.688	1.696
	12	10	20.86	0	0	1.215	1.094	2.077	3.350	3.623	3.758
Points in the centre of the plan	12	10	16	0	0	0	1.171	1.877	2.358	2.367	2.371
	12	10	16	0	0	0	1.095	1.765	2.165	2.181	2.221
	12	10	16	0	0	0	1.257	1.957	2.445	2.495	2.471

Note: y_2 is the response function representing the linear deformation of the cement on the 2nd day (mm/m);
y_3 is a response function representing the linear deformation of the cement on the 3rd day, mm/m;
y_7 is a response function representing the linear deformation of the cement on the 7th day, mm/m;
y_{14} is a response function representing the linear deformation of the cement on the 14th day, mm/m;
y_{28} is a response function representing the linear deformation of the cement on the 28th day, mm/m.
(1 mm/m = 0.1 % linear expansion (shrinkage)).

$$y_7 = 2.005 + 0.259x_1 + 1.350x_2 + 0.713x_3 + 0.704x_1x_2 + 0.242x_1x_3 + 0.485x_2x_3 + 0.336x_1x_2x_3 + 0.059x_1^2 - 0.328x_2^2 + 0.426x_3^2; \quad (6)$$

$$y_{14} = 2.072 + 0.237x_1 + 1.714x_2 + 0.759x_3 + 0.711x_1x_2 + 0.240x_1x_3 + 0.474x_2x_3 + 0.326x_1x_2x_3 + 0.106x_1^2 - 0.079x_2^2 + 0.459x_3^2; \quad (7)$$



a *b*

Fig. 1. Surface of the regression equation (19)

$$y_{28} = 2.195 + 0.212x_1 + 2{,}014x_2 + \\ +0.708x_3 + 0.687x_1x_2 + 0.226x_1x_3 + \\ +0.340x_2x_3 + 0.309x_1x_2x_3 + \\ +0.036x_1^2 + 0.269x_2^2 + 0.398x_3^2. \quad (8)$$

The significance of the regression equation coefficients was tested using Student's test.

The coefficient t_{dj} is considered significant if $|t_{dj}| \geq t_p(v_2)$.

According to [24], in Table 3.2 → (v_2) = 4.30 (p = 0.05, $v_2 = k - 1 = 3 - 1 = 2$ number of degrees of freedom).

The value of t_{dj} was determined by formula (9) [18–21]:

$$t_{dj} = \frac{|d_j|}{S_{dj}}. \quad (9)$$

The value of the variance of the regression coefficients S_{bj} was calculated according to formula (10) [20–23]:

$$S_{dj} = \sqrt{\frac{S_{ll}^{\,2}}{\sum_{i=1}^{N} x_{ji}^2}}, \quad (10)$$

where S_{ll}^2 is the residual variance per degree of freedom [20–23].

$$S_{ll}^2 = \frac{\sum_{c=1}^{k}\left(y_{0c} - \bar{y}_0\right)^2}{k-1}; \quad (11)$$

$$\bar{y}_0 = \frac{1}{k}\sum_{c=1}^{k} y_{0c}, \quad (12)$$

where k is the number of repeated experiments in the centre; $\bar{y}_0$ is the average value of k experiments in the centre; y_{0c} is the resulting value of the c-th experiment in the centre.

Checking the adequacy of the model

The adequacy of the model was checked using Fisher's criterion using F_{ras} (13) and S_{2d} (14) [22]:

$$F_{ras} = \frac{S_d^2}{S_{ll}^2}; \quad (13)$$

$$S_d^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \hat{y}_i\right)^2}{N-g}, \quad (14)$$

where S_d^2 is the value of the variance; S_{ll}^2 is the residual variance per degree of freedom; y_i is the value of the i-th experiment; $\hat{y}_i$ is the value of the function obtained according to experiment i; g is the number of regression coefficients.

The appropriate table value of the Fisher criterion F_p, (v_1, v_2) was found from Table 3.5 [24] (percentage points of the F-distribution), at a significance level of p = 0.05. The resulting correlation $F_p < F_{table}$ allows us to accept the hypothesis that the regression model is adequate.

After testing the above criteria, we obtained the regression equations presented below:

$$y_2 = 0.986 + 0.179x_1 + 0.424x_2 + 0.394x_3 + \\ + 0.530x_1x_2 + 0.210x_1x_3 + 0.258x_2x_3 + \\ + 0.280x_1x_2x_3 + 0.304x_1^2 - 0.174x_2^2; \quad (15)$$

$$y_3 = 1.524 + 0.208x_1 + 0.755x_2 + 0.519x_3 + \\ + 0.586x_1x_2 + 0.259x_1x_3 + 0.364x_2x_3 + \\ + 0.331x_1x_2x_3 + 0.216x_1^2 - 0.424x_2^2; \quad (16)$$

$$y_7 = 2.005 + 0.259x_1 + 1.350x_2 + 0.713x_3 + \\ + 0.704x_1x_2 + 0.242x_1x_3 + 0.485x_2x_3 + \\ + 0.336x_1x_2x_3 - 0.328x_2^2 + 0.426x_3^2; \quad (17)$$

Table 3. Limit values for cementitious stone deformation as a function of component contents on days 2, 3, 7, 14 and 28

Composition	%GC	%G	%Tr	The coded value of the factor			Cement deformation, mm/m				
				x_1	x_2	x_3	2 days	3 days	7 days	14 days	28 days
y_{28max} = 9.15 mm/m (Composition 1) — expansion	14.43	13.04	20.86	+1.215	+1.215	+1.215	4.37	5.40	7.69	8.38	9.15
y_{28min} = –0.62 mm/m (Composition 2) — shrinkage	14.43	6.96	15.432	+1.215	–1.215	–0.142	0.11	–0.30	–0.82	–0.72	–0.62

$$y_{14} = 2.072 + 0.237x_1 + 1.714x_2 + 0.759x_3 + 0.711x_1x_2 + 0.474x_2x_3 + 0.326x_1x_2x_3 + 0.459x_3^2; \quad (18)$$

$$y_{28} = 2.195 + 0.212x_1 + 2.014x_2 + 0.708x_3 + 0.687x_1x_2 + 0.226x_1x_3 + 0.340x_2x_3 + 0.309x_1x_2x_3 + 0.269x_2^2 + 0.398x_3^2. \quad (19)$$

The expression surfaces of the target function for the regression equations (19) (Fig. 1, *a*, *b*) were obtained using Origin computer program. The estimation of the strain response of the cement is mainly based on equation (19) when measuring strain at 28 days of age, because then most of the composite binder was involved in the cement hydration process.

General comments on the functions describing the deformation process of cement at different ages are as follows: the relevant regression coefficients of the equations, including the free terms of the equations, increase throughout the experiment. This observation and the fact that most of the coefficients have a positive sign indicates that expansion of cement stone predominantly occurs.

By analysing the regression equation (19) it can be noted that the variable x_2 (amount of gypsum in the binder mixture) has the highest coefficient of the regression equation, equal to +2.014 and therefore has the greatest influence on the expansion of the cement stone. Calcium sulphate reacts with minerals of portland cement and alumina clinker and products of their hydration to form ettringite [3, 18, 19, 25]:

$$C_3A + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 25H_2O \rightarrow C_3A(CS)_3H_{31};$$

$$3Ca(OH)_2 \text{ (in Portland cement hydration)} + 2Al(OH)_3 \text{ (in alumina cement hydration)} + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 19H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O;$$

$$C_4AF + 3CaSO_4 \cdot 29H_2O + 2Ca(OH)_2 \rightarrow C_3A(CS)_3H_{31} + C_3FH_6;$$

$$3CA + CaSO_4 \cdot 2H_2O + 31H_2O \rightarrow C_3A(CS)_3H_{31} + 2Al(OH)_3.$$

In the presence of tripoli, a pozzolanic reaction takes place:

$2SiO_2$(amorphous) + $3Ca(OH)_2$ (during hydration of Portland cement) → $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$.

The coefficients at the linear terms x_1 and x_3 (the amount of alumina cement and tripoli, respectively) have a positive sign, hence, when the amount of these components in the binder increases, the expansion of the cement stone increases. However, the coefficient at x_1 = +0.212 is the lowest among the coefficients of the regression equation (19), which indicates a limited role of alumina cement in the expansion of the cement stone in comparison with other binder components. The linear and quadratic coefficients at x_3 are +0.708 and +0.398, respectively. This is explained by the porous structure and the developed surface of the additive, due to which the tripoli has high absorption properties. As a result the presence of tripoli in the composition of the binder leads to an increase in the swelling of the cement stone. It is possible that the water absorbed by the tripoli is involved in the formation of ettringite.

The presence of positive coefficients of double and triple interaction whose numerical values greatly exceed the coefficients in the linear terms of the equation indicates that of great importance to the studied properties is the relationship between the variation factors. The alumina cement-gypsum ratio has the greatest importance, as a result of their interaction ettringite is formed, which has been shown above. Tripoli was also involved in the pozzolanic reaction with $Ca(OH)_2$, so the appearance of significant ratios of interactions between the factors can be explained.

It is evident that the expansion of the cement stone (function 19) reaches a maximum value of 9.15 mm/m or 0.9 % at $x_1 = x_2 = x_3$ = +1.215 (Fig. 1). At this value of the variables the alumina cement content is 14.43 %, gypsum 13.04 % and tripoli 20.86 %. The MatLab software was used to find the composition with minimum deformation (with maximum shrinkage equal to –0.620 mm/m) at the coefficients value x_1 = +1.215; x_2 =

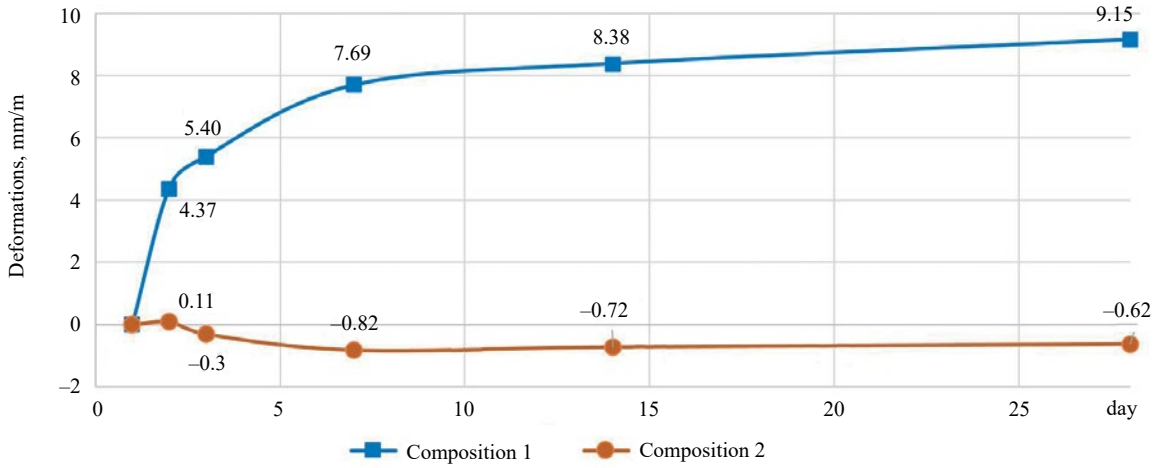


Fig. 2. Kinetics of deformation development of the cement stone depending on the composition of the composite binder

–1.215; x_3 = –0.142 and the alumina cement content equal to 14.43 %; gypsum, 6.96 %; tripoli, 15.432 % respectively.

The results are presented in Table 3 and Fig. 2.

CONCLUSION

The following conclusions can be drawn from the analysis of the data obtained during the experiment.

1. Regression equations describing the relationship between the target functions cement stone deformation on days 2, 3, 7, 14 and 28 were found using an experimental planning algorithm.

2. An analysis of the effect of the compositions on the deformation of the cement stone was carried out on the basis of the results obtained. The binder compositions with maximum shrinkage and maximum expansion are shown in Table 3. The resulting strain values vary between –0.620 and +9.150 mm/m.

3. Using computer programmes, the surface image of equation (19) was obtained, shown in Fig. 1.

4. The results will be used to predict the deformation properties of the binder in future studies.

REFERENCES

1. Krivoborodov Yu.R., Samchenko S.V. Sulfate-bearing solid solution of calcium aluminates and ferrites. *9th International Congress on the Chemistry of Cement*. New Delhi, 1992; 3:209-216.

2. Osokin A.P., Krivoborodov Yu.R., Samchenko S.V. Melt structure and properties clinkers containing calcium sulfoferrites and sulphoalumoferrites. *10th International Congress on the Chemistry of Cement.* Gothenburg, 1997; 1:8.

3. Kuznetsova T.V., Talaber Y. *Aluminous cements*. Moscow, Stroymaterialy Publ., 1988; 272. (rus.).

4. Samchenko S.V., Kuznetsova T.V. Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation. *Cement, Wapno, Beton*. 2014; 5:317-322.

5. Bizzozero J., Gosselin C., Karen L. Scrivener. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate. *Cement and Concrete Research*. 2014; 56:190-202. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.11.011

6. Krivoborodov Yu.R., Samchenko S.V., Kuznetsova T.V. Structural changes in refractory calcium aluminate cement concrete. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018; 59(2):151-155. DOI: 10.1007/s11148-018-0197-1

7. Moskvin V.M., Skramtaev B.G. Conditions for the formation and existence of calcium sulfoaluminate. *Izvestiya AN SSSR.*1937;1:14-19. (rus.).

8. Budnikov P.P., Kravchenko I.V. Study of the processes of hydration and hardening of expanding cements. *Trudy NII Tsementa*. 1951; 4:42-46. (rus.).

9. Budnikov P.P. Problems of cement chemistry. *New in chemistry and cement technology*. 1962; 10-15. (rus.).

10. Budnikov P.P., Kravchenko I.V. Influence of calcium sulfoaluminate on the process of hydration of $CaO{\times}Al_2O_3$ and $12CaO{\times}7Al_2O_3$. *Colloid journal.* 1951; 6:408-411. (rus.).

11. Zorin D.A. *Influence of the type and dispersion of the expanding component on the properties of cements : diss. ... Cand. Tech. Sciences.* Belgorod, 2013; 181. (rus.).

12. Mikhailov V.V., Litver S.L. *Expanding and stressing cements and self-stressed reinforced concrete structures*. Moscow, Stroiizdat Publ., 1974; 312 (rus.).

13. Pustovgar A.P. The effectiveness of the use of activated diatomite in dry building mixes. *Building materials*. 2006; 10:62-65. (rus.).

14. Cherkasov V.D., Buzulukov V.I., Emel'yanov A. I., Cherkasov D.V. On the chemical modification of diatomite and the possibility of its further use as an active mineral supplement. *Vestnik VolgGASU.* 2013; 31(50):2:207-210. (rus.).

15. Rakhimov R.Z., Kamalova Z.A., Ermilova E.Yu., Stoyanov O.V. Thermally treated tripoli as an active mineral additive in cement. *Vestnik of the Kazan Technological University*. 2014; 13:99-101. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/termicheski-obrabotannyy-trepel-kak-aktivnaya-mineralnaya-dobavka-v-tsement (rus.).

16. Janotka I., Krajci L., Unlik P., Bacuvcik M. Natural and calcimined diatomite as cement replacement materials: microstructure and pore structure study. *International Conference on Non-Traditional Cement and Concrete*. Brno, Crech Republic, 2014; 99-100.

17. Trofimov K.V. Investigation of the properties of cement stone with the addition of tripoli. *Scientific search : materials of the eighth scientific conference of graduate students and doctoral students*. Chelyabinsk, 2016; 41-46. (rus.).

18. Kuznetsova T.V. *Aluminate and sulfoaluminate cements*. Moscow, Stroymaterialy Publ., 1986; 208. (rus.).

19. Kuznetsova T.V., Sychev M.M., Osokin A.P., Korneev V.I., Sudakas L.G. *Special cements*. Saint Petersburg, Stroiizdat Publ., 1997; 314. (rus.).

20. Vu K.Z., Bazhenova S.I., Do M.Ch., Khoang M.T., Nguen V.Z., Nguyen D.T.L. Optimizing foam concrete mix proportions using the Box-Wilson experimental design. *Inzhenernyi vestnik Dona*. 2021; 5:606-620. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/optimizatsiya-proportsiy-smesi-penobetona-s-ispolzovaniem-plana-eksperimentov-boksa-uilsona (rus.).

21. Khartman K., Letskii E.K., Shefer V., Letskaya N.S., Fomin G.A. *Planning an experiment in the study of technological processes*. Moscow, Mir, 1977; 552. (rus.).

22. Nguyen Minh Tuyen. *Experimental Planning*. Hanoi, Science and Technology Publishing House, 2007; 264. (viet.).

23. Aleksandrova O.V., Matseevich T.A., Kir'yanova L.V., Solov'ev V.G. *Statistical methods for solving technological problems : tutorial.* Moscow, MGSU publishing house, 2017; 153. (rus.).

24. Bol'shev L.N., Smirnov N.V. *Mathematical statistics tables*. Moscow, Nauka Publ., 1983; 416. (rus.).

25. Samchenko S.V. *Formation and genesis of the structure of cement paste : monografiya*. Moscow, MGSU, Ay Pi Er Media, EBS ASV, 2016; 248. (rus.).

Received February 28, 2023.
Adopted in revised form on March 15, 2023.
Approved for publication on March 16, 2023.

Bionotes: **Svetlana V. Samchenko** — Doctor of Technical Science, Professor, Head of Department of building materials science; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe Shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; ID RISC: 653449, Scopus: 56575166100, ResearcherID: E-9534-2017, ORCID: 0000-0002-3523-593X; samchenko@list.ru;

Dmitriy A. Zorin — Candidate of technical sciences, Associate professor Department of building materials science; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe Shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; ID RISC: 694427, Scopus: 57194456476, ResearcherID: s-6495-2018, ORCID: 0000-0001-5464-2314; dim-z@yandex.ru;

Nguyen D.T. Lam — Postgraduate student, Department of building materials science; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe Shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; SPIN-code: 5706-4917, ResearcherID: HGU-5702-2022, ORCID: 0000-0001-9061-8426; nguyendoantunglam1110@gmail.com;

Tang V. Lam — Candidate of Technical Sciences, Lecturer-Researcher; **Hanoi University of Mining and Geology (HUMG)**; Ha Noi, Vietnam; SPIN-code: 3214-6263, Scopus: 57209307830, ResearcherID: G-2948-2018; ORCID: 0000-0002-4857-835X; lamvantang@gmail.

Contribution of the authors:

Svetlana V. Samchenko — main idea of article, scientific leadership, creating a plan of research, conclusion for a research paper.

Dmitriy A. Zorin — literature analysis, editing main body of article.

Nguyen D.T. Lam — literature analysis, experimental model building, experimental work, analysis experimental data, mathematical model building.

Tang V. Lam — literature analysis, editing main body of article.

The authors declare no conflict of interest.