Раздел 2. Строительство

УДК 691.542

ТВЕРДЕНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С КОМПЛЕКСНЫМ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫМ МОДИФИКАТОРОМ ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Вороненко[1] М.Э., Зайченко [2] Н.М.

[1,2] «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» –
филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»
286123, г. о. Макеевский, г. Макеевка, ул. Державина, д. 2
e-mail: m.e.voronenko@donnasa.ru[1]; [2]n.m.zaichenko@donnasa.ru

Аннотация. Исследования связаны с важным актуальным вопросом разработки различных мероприятий для ускорения твердения бетонов, в составах которых кроме портландцемента содержатся дополнительные цементирующие материалы. Авторами изучено влияние комплексного органоминерального модификатора, в частности, синтезированных наночастиц гидрата силиката кальция и поликарбоксилатного суперпластификатора на кинетику гидратации и твердения, в том числе при пониженной температуре окружающей среды, композиционных вяжущих, содержащих в качестве частичной замены портландцемента активную минеральную добавку – метакаолин. По нормируемым показателям предела прочности при сжатии камня вяжущего в раннем возрасте твердения (2 и 7 суток) в нормальных условиях, а также при пониженной температуре окружающей среды (+ 10°С) выполнена оптимизация состава комплексного органоминерального модификатора. Установлено, что максимальное влияние на прочность при сжатии в раннем возрасте твердения (2 сут.) как в нормальных условиях, так и при пониженной температуре окружающей среды оказывает содержание наногидратированного силиката кальция (Master X-Seed 45). В возрасте семи суток твердения, и еще в большей мере, в проектном возрасте, ускоряющий эффект комплексного модификатора значительно ослабевает, особенно при пониженной температуре твердения. Авторами выявлен положительный эффект совместного влияния добавок синтезированного гидросиликата кальция и поликарбоксилатного суперпластификатора на подвижность теста вяжущего. С применением рентгенофазового анализа исследован состав продуктов гидратации камня вяжущего: идентифицированы портландит, гидроалюминаты кальция переменного состава и эттрингит (фаза AFt). Показано, что показатели прочности цементного камня при сжатии во многом коррелируют с результатами рентгенофазового анализа.

Предмет исследования: процессы гидратации вяжущего вещества с комплексным органоминеральным модификатором (метакаолин + поликарбоксилатный суперпластификатор) и синтезированным гидросиликатом кальция в ранние сроки твердения, в том числе при пониженной температуре окружающей среды.

Материалы и методы: в качестве исходных материалов для исследования приняты: портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н М500, ООО «ДОНЦЕМЕНТ» (г. Амвросиевка, ДНР); раствор кристаллогидратов Master X-Seed 45 ООО «Master Builders Solutions»; суперпластификатор на основе поликарбоксилатных эфиров Master Glenium ACE 430 ООО «Master Builders Solutions»; метакаолин (МТК) ВМК-45. Процесс гидратации портландцемента изучен с помощью рентгенофазового анализа при условиях съемки дифрактограмм (одинаковые для всех образцов): CrKα излучение (2,2897 Å) в диапазоне углов 10<2<100° с шагом 0,01°. Оптимизация состава комплексного органоминерального модификатора выполнена с использованием полного двухфакторного эксперимента с уровнями варьирования –1, 0, +1. Регрессионный анализ математических моделей, построение поверхностей функции отклика осуществлены на ПЭВМ с использованием программы «MathCAD».

Результаты: установлено, что максимальное влияние на прочность при сжатии в раннем возрасте твердения (2 сут.) как в нормальных условиях, так и при пониженной температуре окружающей среды оказывает содержание наногидратированного силиката кальция (Master X-Seed 45); добавка метакаолина в исследуемом диапазоне вариации фактора оказывает ускоряющий эффект на твердение композиционного цемента, в отличие от ранее установленного нами замедляющего эффекта добавки микрокремнезема; в сравнении с контрольным составом портландцемента прирост прочности для состава с максимальным содержанием МТК (12 %) и Master X-Seed 45 (3 %) в возрасте двух суток твердения составляет соответственно 22,7 % – нормальные условия и 27,5 % – температура окружающей среды + 10°С.

Выводы: полученные результаты позволяют рассматривать исследуемый состав комплексного органоминерального модификатора в качестве эффективного регулятора твердения строительных смесей на основе вяжущих, содержащих в своем составе в качестве частичной замены портландцемента дополнительные цементирующие материалы. При этом несмотря на то, что граничные параметры оптимизации состава комплексного модификатора выполняются в пределах всего факторного пространства, установленное падение прочности камня вяжущего с максимальным содержанием Master X-Seed 45 в проектном возрасте указывает на необходимость проведения дальнейшей оптимизации для обеспечения высоких показателей как ранней, так и проектной прочности.

Ключевые слова: метакаолин, раствор кристаллогидратов, суперпластификатор, гидросиликаты кальция, гидратация, прочность, оптимизация.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия динамичный рост объемов строительного производства требует постоянного наращивания темпов выпуска строительных материалов и изделий, в частности, портландцемента и его разновидностей. В то же время, ухудшающаяся экологическая обстановка обусловливает разработку комплекса мероприятий для снижения нагрузки на окружающую среду. Одним из способов решения данного противоречия является использование вторичных ресурсов – отходов промышленности [1, 2].

Известно, что примерно 5-7 % выбросов диоксида углерода (CO_2), вызванных деятельностью человека, можно отнести к цементной промышленности. Так, годовое мировое производство цемента в 2020 году достигло 5,9 млрд. тонн, что соответствует количеству выбросов CO_2 около 4,8 млрд. тонн [3]. При этом процесс производства сопровождается также эмиссией других вредных парниковых газов – триоксида серы (SO_3) и оксидов азота (NO_x), которые оказывают вредное воздействие на окружающую среду. Наряду с выбросом токсичных парниковых газов в атмосферу, процесс производства портландцемента также приводит к потреблению больших объемов сырья и энергии.

Дополнительные цементирующие материалы (**supplementary cementitious materials – SCMs**), используемые в составах бетонов в качестве частичной замены портландцемента, обычно включают промышленные отходы, природные пуццоланы и активированные минералы, обладающие гидравлическими или пуццолановыми свойствами – активная область исследований, по крайней мере, в течение последних двух десятилетий [4]. Так, метакаолин, получаемый термической активацией каолиновых глин, является перспективным дополнительным цементирующим материалом для частичного замещения портландцемента в бетоне благодаря своей достаточно широкой доступности и высокой пуццолановой активности [3, 5]. Однако достижение высоких уровней замещения портландцемента метакаолином (более 30 мас. %) остается сложной задачей, поскольку известно, что повышенное содержание метакаолина отрицательно влияет на удобоукладываемость бетонных смесей, кинетику гидратации вяжущего и конечные механические свойства бетона [3, 5]. При этом, как правило, при любых уровнях замещения портландцемента замедляется кинетика гидратации минералов клинкера, в частности, алита и снижается ранняя прочность бетона [4, 6, 7].

Повышение ранней прочности бетона имеет решающее значение для бетонных конструкций, твердеющих в условиях низких температур, а также при производстве сборного железобетона. Однако традиционные средства и методы повышения ранней прочности имеют ряд недостатков [8]. Так, например, снижение прочности бетона в раннем возрасте твердения может быть компенсировано за счет применения щелочных активаторов. В исследованиях [9, 10] установлено, что добавка сульфата либо гидроксида натрия повышает раннюю прочность композиционного цемента в результате ускорения гидратации алита. В то же время отмечено, что щелочные активаторы могут негативно влиять на развитие прочности в более поздние сроки твердения.

В последние десятилетия помимо высокореакционных пуццоланов, таких как нанокремнезем, большое внимание уделяется изучению синтезированных наночастиц гидрата силиката кальция (C-S-H), что обусловлено их эффективностью существенно ускорять гидратацию цемента в ранние сроки без ущерба для его долгосрочной прочности [11-13]. При этом установлена более высокая эффективность применения наногидратированного гидросиликата кальция в вяжущих системах, где портландцемент частично замещается активными минеральными добавками: доменным гранулированным шлаком [14, 15], микрокремнеземом, золой-уноса ТЭС [16], золой рисовой шелухи [17], что обеспечивает синергетический усиливающий эффект в части повышения степени гидратации цемента. В то же время, влияние наногидратированного гидросиликата кальция на кинетику гидратации вяжущего с комплексным органоминеральным модификатором в составе метакаолина и поликарбоксилатного суперпластификатора, в том числе при пониженной температуре окружающей среды, изучено недостаточно.

Целью настоящего исследования является изучение процессов гидратации вяжущего вещества с комплексным органоминеральным модификатором и синтезированным гидросиликатом кальция в ранние сроки твердения, в том числе при пониженной температуре окружающей среды.

Задачи исследования: выполнить оптимизацию состава вяжущего вещества с комплексным органоминеральным модификатором по критериям достижения нормируемых показателей прочности при сжатии после твердения в течение двух и семи суток в нормальных условиях, а также при пониженной температуре окружающей среды; с применением рентгенофазового анализа исследовать состав продуктов гидратации камня вяжущего.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Установлено [18], что наногидратированный силикат кальция (C-S-H) с различным соотношением Ca/Si, который по своей структуре и составу имеет схожесть с гелем гидросиликата кальция, образуемым в качестве одного из основных продуктов гидратации цемента, проявляет высокую совместимость с вяжущими материалами. Его использование является перспективным решением для ускорения кинетики гидратации

композиционных цементов, содержащих дополнительные цементирующие материалы с низкой начальной реакционной способностью [19-21]. Синтезированные наночастицы C-S-H в цементном тесте выполняют, по крайней мере, две основные функции. С одной стороны, формируют дополнительные (идеальные) центры зародышеобразования вследствие низкой межфазной энергии, что может физически ускорить гидратацию силиката кальция. С другой стороны, наночастицы химически влияют на содержание ионов в поровом растворе (Al^{3+}, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}), поскольку могут адсорбироваться на хорошо диспергированных нанозародышах вследствие их высокой удельной поверхности [22].

В исследованиях [16, 19] показано, что затравки C-S-H эффективно стимулируют растворение минералов цементного клинкера и портландита, что способствует образованию гидросиликатного геля на ранних стадиях гидратации вяжущих материалов. Наночастицы C-S-H ускоряют гидратацию трехкальциевого силиката за счет непрерывного связывания с катионами Ca^{2+} в растворе и могут непосредственно служить вторичными центрами зародышеобразования или роста продуктов гидратации. При этом установлено, что, когда продукты гидратации растут на затравках C-S-H, а не на частицах минералов клинкера, это снижает ингибирующее воздействие на растворение C_3S, что тем самым ускоряет гидратацию цемента. Таким образом, затравки C-S-H позволяют продуктам гидратации расти в поровом растворе, не покрывая поверхность частиц цемента, что в меньшей мере препятствует процессу растворения [12, 16].

С другой стороны, высокая удельная площадь поверхности наночастиц часто приводит к агрегированию при их синтезе методом соосаждения и, соответственно, к увеличению размеров. Для решения этой проблемы в процессе совместного осаждения используют суперпластификатор на основе поликарбоксилатного эфира (ПКЭ) с образованием суспензии C-S-H / PCE (стабилизация частиц C-S-H полиэлектролитами) [23, 24], что сводит к минимуму агрегирование и повышает диспергирование за счет стерического барьера и эффектов электростатического отталкивания ПКЭ [25]. Для композиционного цемента с добавкой метакаолина стабилизированная суспензия C-S-H / PCE обеспечивает синергетический эффект между метакаолином и наночастицами кристаллогидратов в процессе гидратации цемента. Наночастицы ускоряют гидратацию цемента на ранних стадиях и способствуют пуццолановой реакции метакаолина с гидроксидом кальция, что приводит к образованию большего количества гидратов и улучшению пористой структуры цементного камня, создавая микроструктуру более плотной и, следовательно, более высокой прочности как на ранних, так и поздних стадиях твердения [26].

Следует также отметить, что величина ускоряющих эффектов зависит от количества добавки C-S-H / PCE, что определяет формирование минимального количества центров кристаллизации, необходимого для того, чтобы зародышеобразование стало значительным, и максимального порога, выше которого большее количество зародышей не приводит к дальнейшему ускорению [27]. Недостаточно изученным остается также вопрос влияния температуры, особенно пониженной, на эффективность ускоряющего эффекта комплексной добавки, содержащей синтезированный раствор кристаллогидратов и суперпластификатор на основе поликарбоксилатного полимера. Последний, как было установлено ранее [12], может снижать раннюю прочность цементного камня.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных материалов для исследования приняты:

- портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н М500, ООО «ДОНЦЕМЕНТ» (г. Амвросиевка, ДНР), ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия»;

- метакаолин высокоактивный ВМК-45 – высокоэффективная тонкодисперсная минеральная добавка для модификации минеральных вяжущих и бетонов, ТУ 23.99.19-004-34556001-2017: пуццолановая активность – 1190 мг ($Ca(OH)_2$/г; насыпная плотность (в рыхлом состоянии), кг/м^3 – 426; удельная поверхность, м^2/кг – 1700; массовая доля SiO_2, % – 53; массовая доля Al_2O_3, % – 42; ППП, % – 1,5;

- раствор кристаллогидратов Master X-Seed 45, ООО «Master Builders Solutions» – модификатор твердения бетона на основе суспензии синтетически произведенных зерен кристаллогидратов силиката кальция (CSH): плотность при 20°С, кг/м^3 – 1210-1270; водородный показатель, pH – 11 ± 2; рекомендуемая дозировка – 1,0-3,0 % от массы цемента;

- суперпластификатор Master Glenium ACE 430, ООО «Master Builders Solutions» – высоководоредуцирующая / суперпластифицирующая добавка на основе эфира поликарбоксилата: плотность при 20°С, кг/м^3 – 1040-1080; водородный показатель, pH – 6 ± 2; рекомендуемая дозировка – 0,2-2,0 % от массы цемента.

Рентгенофазовый анализ проб цементного камня выполнен с помощью дифрактометра рентгеновского ЭКРОС XRD-9510 (ООО «ЭКРОСХИМ», г. Санкт-Петербург). Условия съемки дифрактограмм (одинаковые для всех образцов): CrK_α излучение (2,2897 Å) в диапазоне углов $10<2<100°$ с шагом 0,01°; расшифровка рентгенограмм произведена с применением специализированного ПО «MEAS9500».

Оптимизация состава вяжущего вещества с комплексным органоминеральным модификатором

выполнена с использованием полного двухфакторного эксперимента с уровнями варьирования –1, 0, +1. Регрессионный анализ математических моделей, построение поверхностей функции отклика осуществлены на ПЭВМ с использованием программы «MathCAD».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Для оптимизации состава вяжущего вещества с комплексным органоминеральным модификатором расход добавки синтезированных кристаллогидратов Master X-Seed 45 принят в диапазоне концентрации 1-3 %. Расход поликарбоксилатного суперпластификатора принят постоянным – 1 % от массы вяжущего, водовяжущее отношение варьировалось для обеспечения постоянного диаметра расплыва конуса цементного теста на встряхивающем столике.

Значение факторов варьирования эксперимента представлены в таблице 1, параметры оптимизации и их граничные значения – в таблице 2. Для каждого состава факторного эксперимента проведено четыре параллельных испытания, результаты экспериментов с учетом статистической обработки приведены в таблице 3.

Таблица 1. Параметры оптимизации состава модификатора и их граничные значения
Table 1. Parameters for optimizing the composition of modifier and their boundary values

Код параметра оптимизации	Физический смысл параметра оптимизации	Единица измерения	Граничное значение функции отклика
Y_1	Предел прочности при сжатии образцов цементного камня в возрасте 2 суток твердения в нормальных условиях	МПа	Не менее 30*
Y_2	Предел прочности при сжатии образцов цементного камня в возрасте 7 суток твердения в нормальных условиях	МПа	Не менее 45
Y_3	Предел прочности при сжатии образцов цементного камня в возрасте 2 суток твердения при +10 ºС	МПа	Не менее 30*
Y_4	Предел прочности при сжатии образцов цементного камня в возрасте 7 суток твердения при +10 ºС	МПа	Не менее 45

*в соответствии с требованиями ГОСТ 31108-2020 Цементы общестроительные. Технические условия

Таблица 2. Значения факторов варьирования
Table 2. Values of variation factors

Код фактора	Физический смысл фактора	Единица измерения	Интервал варьирования	Уровни фактора		
				-1	0	+1
X_1	Содержание добавки метакаолина (МТК) (% от массы вяжущего)	%	2	8	10	12
X_2	Содержание добавки Master X-Seed 45 (% от массы вяжущего)	%	1	1	2	3

Таблица 3. Матрица планирования и результаты эксперимента
Table 3. Planning matrix and experimental results

№	Кодированное значение факторов		Натуральное значение факторов		Расход компонентов, %					Прочность при сжатии, МПа				
	X_1	X_2	X_1	X_2	ПЦ	МТК	СП	В	X-Seed 45	R_2 (Y_1)	R_7 (Y_2)	R_2 (Y_3)	R_7 (Y_4)	R_{28}
1	-1	-1	8	1	92	8	1	23,5	1	79,1	87,6	67,2	74,5	94,5
2	+1	-1	12	1	88	12		23,8	1	84,5	92,1	71,8	78,3	96,7
3	-1	+1	8	3	92	8		22,6	3	83,9	93,7	71,3	79,7	90,2
4	+1	+1	2	3	88	12		24,2	3	87,7	96,4	74,6	81,9	90,8
5	0	0	10	2	90	10		23,2	2	82,6	89,3	70,2	75,9	95,7
К	-	-	-	-	100	0		22,0	0	71,5	78,3	58,5	65,4	91,3

С учетом статистической обработки результатов эксперимента и установления значимости коэффициентов получены уравнения регрессии, описывающее зависимость прочности цементного камня в возрасте двух и семи суток в нормальных условиях твердения и при пониженной температуре (+10 °С) от содержания компонентов органоминерального модификатора.

$$Y_1 = 87{,}55 + 4{,}39X_1 + 6{,}69X_2 + 0{,}73X_1X_2 \quad (1)$$

$$Y_2 = 92{,}10 + 1{,}76X_1 + 2{,}43X_2 \quad (2)$$

$$Y_3 = 74{,}41 + 3{,}75X_1 + 5{,}26X_2 + 0{,}62X_1X_2 \quad (3)$$

$$Y_4 = 78{,}29 + 1{,}49X_1 + 0{,}95X_2 - 0{,}95X_1X_2 \quad (4)$$

Графическая интерпретация полученных уравнений регрессии представлена на рисунке 1.

Установлено, что граничные параметры оптимизации выполняются в пределах всего факторного пространства, что дает основание для выполнения дальнейшей оптимизации состава модификатора при снижении концентрации кристаллогидратов Master X-Seed 45 – наиболее дорогостоящего компонента. Максимальное влияние на прочность при сжатии в раннем возрасте твердения (2 сут.) как в нормальных условиях (Y_1), так и при пониженной температуре окружающей среды (Y_3) оказывает фактор X_2 – содержание наногидратированного силиката кальция (Master X-Seed 45). Достаточно высокое значение коэффициента при X_1 указывает, что добавка метакаолина в исследуемом диапазоне вариации фактора оказывает ускоряющий эффект на твердение композиционного цемента, в отличие от ранее установленного нами замедляющего эффекта добавки микрокремнезема.

В сравнении с контрольным составом (К) без добавок метакаолина и кристаллогидратов Master X-Seed 45 прирост прочности для состава № 4 с максимальным содержанием МТК (12 %) и Master X-Seed 45 (3 %) в возрасте двух суток твердения составляет соответственно 22,7 % – нормальные условия и 27,5 % – температура окружающей среды + 10°С.

Следует также отметить, что наряду с используемым во всех составах суперпластификатором, добавка кристаллогидратов Master X-Seed 45 проявляет дополнительный пластифицирующий эффект, обеспечивая равноподвижность цементного теста контрольного и состава с максимальным содержанием Master X-Seed 45 (состав № 3) при практически одинаковом значении водовяжущего отношения.

Для цементного камня, твердевшего семь суток, влияние фактора X_2 ослабевает, особенно при пониженной температуре твердения, такая же закономерность прослеживается и для фактора X_1, что указывает на высокую эффективность применения для ускорения набора прочности бетона в ранние сроки (до двух суток) комплекса из метакаолина, поликарбоксилатного суперпластификатора и синтезированных кристаллогидратов силиката кальция. При этом, оптимальное содержание кристаллогидратов было установлено равным 3 мас. %, что способствует получению максимальной прочности при сжатии для всех цементных растворов в возрасте твердения до семи суток. В то же время, в проектном возрасте прирост прочности по отношении к показателю в возрасте семи суток для контрольного состава составляет 16,6 %, а для составов с максимальным содержанием Master X-Seed 45 (составы №№3, 4) наблюдается падение прочности на 3,7 и 5,8 %, соответственно. Вероятно, это связано с тем, что при дозировке Master X-Seed 45 в количестве 3 % достигается максимальный порог, выше которого большее количество зародышей не приводит к дальнейшему ускорению твердения.

По мнению Chunlong Huang и др. [24], при высокой дозировке нуклеирующего агента цемент быстро гидратируется, переходя примерно через 10 часов к стадии реакции, в которой преобладает диффузия. Повышенная концентрация синтезированных кристаллогидратов ускоряет начальную гидратацию, что приводит к образованию и осаждению на поверхности негидратированных частиц цемента значительного объема новообразований. Это создает физический барьер, блокируя дальнейшую гидратацию, в результате в системе преобладает сквозьрастворный (диффузионный) механизм гидратации над топохимическим (реакции на границе раздела фаз). Это позволяет предположить, что более высокое содержание нуклеирующих агентов способствует ранним реакциям гидратации цемента, однако их избыточное количество, особенно когда их концентрация превышает пороговое значение насыщения, оказывает отрицательное влияние на более поздние стадии твердения вяжущего, вероятно, вследствие чрезмерного уплотнения структуры, ограничивающего дальнейшие реакции.

При проведении рентгенофазового анализа камня вяжущего с комбинированным модификатором (составы 1 и 4: с минимальным и максимальным содержанием соответственно ВМК-45 и Master X-Seed 45), твердевшего двое суток в нормальных условиях, установлено, что основными продуктами гидратации являются портландит CH (d=0,493; 0,312; 0,263; 0,193 нм), гидроалюминаты кальция переменного состава – трехкальциевый шестиводный кубический C_3AH_6 (d=0,282; d=0,247 нм), четырехкальциевый гексагональный девятнадцативодный C_4AH_{19} (d=0,250; d=0,187 нм) и эттрингит (фаза AFt) (d=0,469; 0,388; 0,324; 0,256; 0,223; 0,221 нм) (рис. 2, 3).

Образование продуктов гидратации, содержащих оксид алюминия, обусловлено наличием высокореакционного глинозема в составе метакаолина [28, 29].

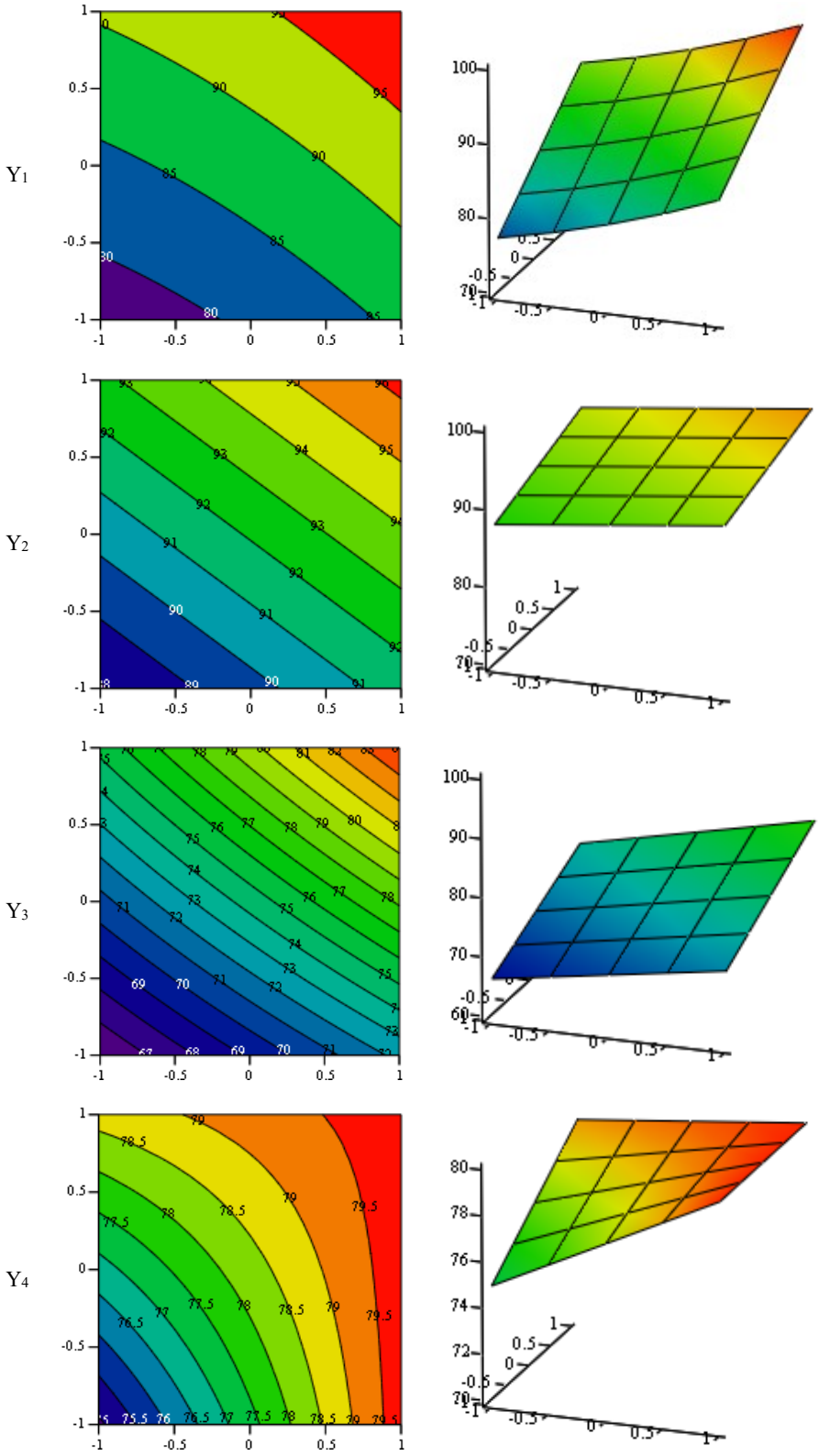
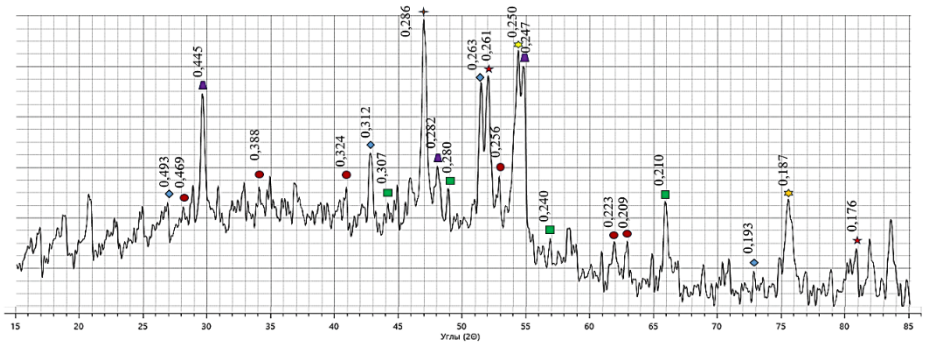


Рис. 1. Графическая интерпретация уравнений регрессии (1-4)
Fig. 1. Graphical interpretation of regression equations (1-4)

1



2

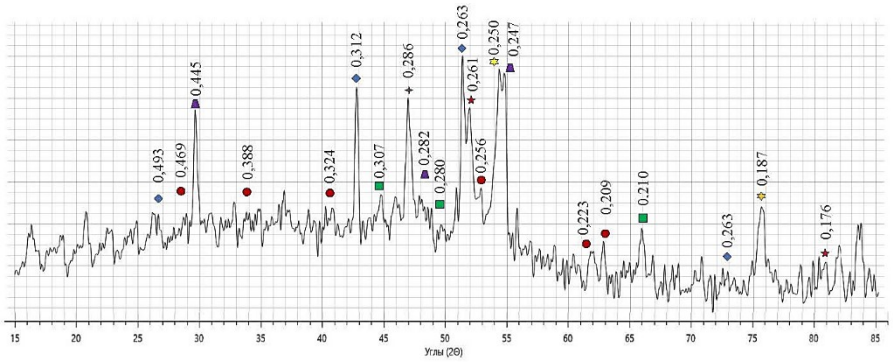
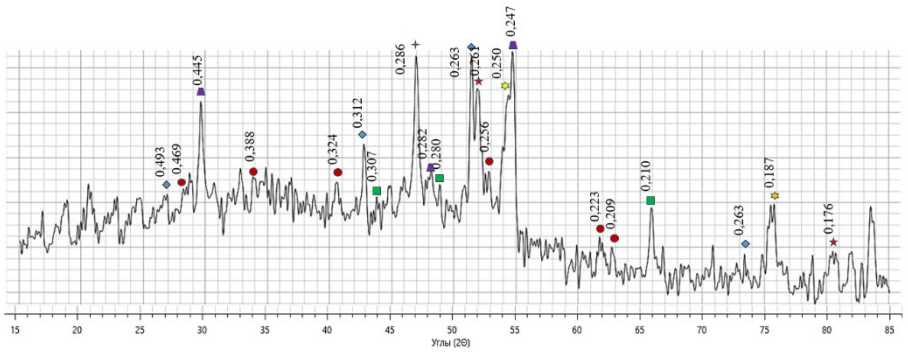


Рис. 2. Рентгенограммы образцов цементного камня с комплексным модификатором в возрасте двух суток твердения (состав 1):
1 – температура + 20°С; 2 – температура + 10°;
Fig. 2. XRD of cement paste samples with a complex modifier (2 days of hardening) (composition 1):
1 – temperature + 20°C; 2 – temperature + 10°C

1



2

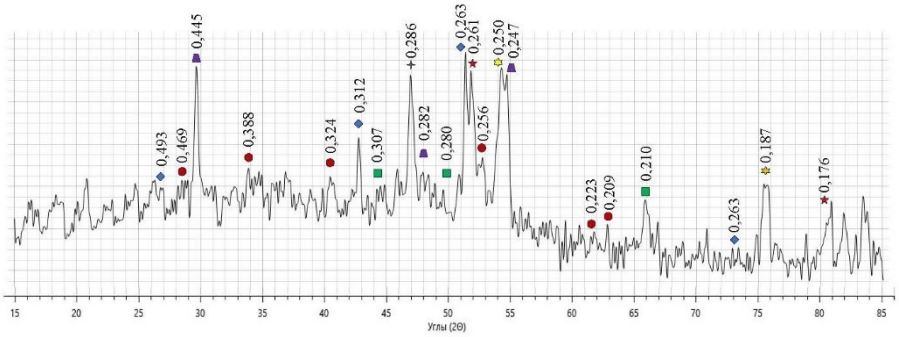


Рис. 3. Рентгенограммы образцов цементного камня с комплексным модификатором в возрасте двух суток твердения (состав 4):
1 – температура + 20°С; 2 – температура + 10°
Fig. 3. XRD of cement paste samples with a complex modifier (2 days of hardening) (composition 4):
1 – temperature + 20°C; 2 – temperature + 10°C

Также идентифицируется низкоосновный гидросиликат кальция CSH (d=0,307; 0,280; 0,240; 0,210 нм), что для раннего срока твердения может указывать на присутствие вещества, поступившего в систему в виде добавки наногидратированных кристаллогидратов [24].

Для цементного камня с комплексным органоминеральным модификатором в возрасте двух суток твердения при пониженной температуре (+ 10°С) основной состав продуктов гидратации остаётся таким же, при этом изменяется интенсивность дифракционных отражений минералов цементного клинкера и новообразований (табл. 4).

Анализируя данные таблицы 4, можно сделать вывод, что показатели прочности цементного камня при сжатии (табл. 3) во многом коррелируют с результатами рентгенофазового анализа. Так, например, максимальному показателю прочности при сжатии для четвертого состава (факторы X_1, X_2 имеют максимальное значение) соответствуют наименьшие показатели относительной интенсивности дифракционных отражений исходных минералов клинкера – ларнита (0,288 нм) и алита (0,261 нм). При этом максимальная интенсивность соответствует линиям новообразований: портландита (0,312 нм) и кубического шестиводного гидроалюмината кальция (0,247 нм), в то время как для метастабильного гексагонального девятнадцативодного гидроалюмината кальция (0,187 нм) интенсивность пика минимальна.

Таблица 4. Относительная интенсивность наиболее характерных дифракционных отражений
Table 4. Relative intensity of the most characteristic diffraction reflections

Соединение (формула)	d, нм	Интенсивность, отн. ед., для образцов №№			
		1 (1 состав)	2 (1 состав)	3 (4 состав)	4 (4 состав)
CH	0,263	234	261	245	235
CH	0,312	206	203	245	206
C_3AH_6	0,445	230	235	225	237
C_3AH_6	0,247	240	252	248	233
CSH(I)	0,210	187	166	178	174
C_4AH_{19}	0,187	188	188	179	181
β-C_2S	0,288	241	259	246	181
C_3S	0,261	236	253	231	235

Влияние температурного фактора на интенсивность дифракционных линий не имеет явно выраженного характера, вероятно, это связано с компенсирующим влиянием комбинированного модификатора.

Для рентгенограмм цементного камня с комбинированным модификатором в возрасте семи суток, твердевшего как в нормальных условиях, так и при температуре +10 °С, состав продуктов гидратации практически не изменяется, незначительно растет интенсивность дифракционных отражений новообразований цементного камня.

ВЫВОДЫ

Исследование процессов гидратации и твердения вяжущего вещества с комплексным органоминеральным модификатором и синтезированным гидросиликатом кальция в ранние сроки твердения, в том числе при пониженной температуре окружающей среды позволяет сделать следующие заключения:

- максимальное влияние на прочность при сжатии в раннем возрасте твердения (2 сут.) как в нормальных условиях, так и при пониженной температуре окружающей среды оказывает содержание наногидратированного силиката кальция (Master X-Seed 45);

- добавка метакаолина в исследуемом диапазоне вариации фактора оказывает ускоряющий эффект на твердение композиционного цемента, в отличие от ранее установленного нами замедляющего эффекта добавки микрокремнезема;

- в сравнении с контрольным составом портландцемента прирост прочности для состава с максимальным содержанием МТК (12 %) и Master X-Seed 45 (3 %) в возрасте двух суток твердения составляет соответственно 22,7 % – нормальные условия и 27,5 % – температура окружающей среды + 10°С;

- установлено, что добавка кристаллогидратов Master X-Seed 45 проявляет дополнительный пластифицирующий эффект;

- в возрасте семи, и еще в большей мере, 28 суток твердения ускоряющий эффект комплексного модификатора значительно ослабевает, особенно при пониженной температуре твердения, что указывает на высокую эффективность применения для ускорения набора прочности бетона в ранние сроки (до двух суток) комплекса из метакаолина, поликарбоксилатного суперпластификатора и синтезированных кристаллогидратов силиката кальция;

- по данным рентгенофазового анализа камня вяжущего с комплексным модификатором установлено, что основными продуктами гидратации являются портландит, гидроалюминаты кальция переменного состава: трехкальциевый шестиводный кубический, четырехкальциевый гексагональный девятнадцативодный; эттрингит (фаза AFt). Показатели прочности цементного камня при сжатии во многом коррелируют с результатами рентгенофазового анализа. Влияние

температурного фактора на интенсивность дифракционных линий не имеет явно выраженного характера, что, вероятно, связано с компенсирующим влиянием на процесс твердения комплексного модификатора.

Несмотря на то, что граничные параметры оптимизации выполняются в пределах всего факторного пространства, установленное падение прочности камня вяжущего, который содержит максимальное количество добавки Master X-Seed 45, в проектном возрасте указывает на необходимость проведения дальнейшей оптимизации для обеспечения высоких показателей как ранней, так и проектной прочности. Кроме того, уменьшение расхода Master X-Seed 45 – наиболее дорогостоящего компонента, обеспечит снижение себестоимости производства бетона.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания № 075-00715-24-04 от 01.01.2025 г. и дополнительного соглашения о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-03-2025-540/1 от 20.03.2025 г. (Минобрнауки Российской Федерации).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка составов сырьевых смесей для получения портландцементного клинкера на основе отходов камнедобычи диабазовых горных пород [Электронный ресурс] / Н.В. Любомирский, С.И. Федоркин, А.С. Бахтин, Т.А. Бахтина, С.В. Чунихин // Строительство и техногенная безопасность. 2025. № 36 (88). С. 47 – 56. DOI: 10.29039/2413-1873-2025-36-47-56.

2. John E., Epping J.D., Stephan D. The influence of the chemical and physical properties of C-S-H seeds on their potential to accelerate cement hydration // Construction and Building Materials. 2019. vol. 228, 116723. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116723.

3. A review of the engineering properties of metakaolin based concrete: towards combatting chloride attack in coastal/marine structures / D.L. Pillay, O.B. Olalusi, P.O. Awoyera, C. Rondon, A.M. Echeverria, J.T. Kolawole // Advances in Civil Engineering. 2020. vol. 2020. Article ID 8880974. DOI: https://doi.org/10.1155/2020/8880974.

4. Skibsted J., Snellings R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends // Cement and Concrete Research. 2019. vol. 124, 105799. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105799.

5. Potapova E., Smolskaya E. The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement // Materials Today: Proceedings. 2019. vol. 19(5). DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.373.

6. The impact of metakaolin on the hydration of tricalcium silicate: effect of C-A-S-H precipitation / T. Sowoidnich, H. Cölfen, C. Rößler, D. Damidot, H-M. Ludwig // Frontiers in Materials. 2023. vol. 10, 1159772. DOI: 10.3389/fmats.2023.1159772.

7. Increasing the metakaolin content of blended cements by cationic latex adsorption: Towards more sustainable concrete / P.-L. Vallieres, C. Graveline, K. Daoust, J.-B. d'Espinose de Lacailleria, A. Tagnit-Hamou, J.P. Claveria // Cement and Concrete Research. 2026. vol. 204, 108190. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2026.108190.

8. Chen J., Jia J. Influence of nano-C–S–H seeds on the performance of cement-based materials // Journal of Materials Science. 2025. vol. 60. PP. 6403 – 6432. DOI: https://doi.org/10.1007/s10853-025-10743-7.

9. A new approach for exploring the microstructure of low-clinker cements: The role of water mass balance / A. Anagreh, M. Zajac, M. Ben Haha, A. Muller, F. Georget, T. Matschei // Cement and Concrete Research. 2026. vol. 204, 108209. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2026.108209.

10. Mota B., Matschei T., Scrivener K. Impact of NaOH and Na_2SO_4 on the kinetics and microstructural development of white cement hydration // Cement and Concrete Research. 2018. vol. 108. PP. 172 – 185. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.017.

11. Effect of calcium silicate hydrate seeds on hydration and mechanical properties of cement / Y. Wang, L. Lü, Y. He, F. Wang, S. Hu // Journal of Wuhan University of Technology Materials Science Edition. 2021. vol. 36. PP. 103 – 110. DOI: https://doi.org/10.1007/s11595-021-2382-1.

12. The acceleration mechanism of nano-C-S-H particles on OPC hydration / F. Wang, X. Kong, L. Jiang, D. Wang // Construction and Building Materials. 2020. vol. 249, 118734. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118734.

13. Basic mechanisms of afwillite seeding for acceleration of tricalcium silicate hydration / F. Bellmann, T. Sowoidnich, M. Horgnies, E. Gartner // Cement and Concrete Research. 2020. vol. 132, 106030. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106030.

14. Impacts of nano C-S-H-PCE on durability-related properties of Portland cement composites with high-volume GGBFS / J.F. Wang, D.T. Pei, L.L. Lu, F. Zhang, Q. Luo, Y. Liu. F. Xing // Construction and Building Materials. 2024. vol. 449, No. 25, 138547. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.138547.

15. Li X., Bizzozero J., Hesse C. Impact of C-S-H seeding on hydration and strength of slag blended cement // Cement and Concrete Research. 2022. vol. 161, 106935. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106935.

16. Effects of C-S-H seed prepared by wet grinding on the properties of cement containing large amounts of silica fume / S. Wang, P. Zhao, Y. Tian, J. Liu // Polymers. 2024. vol. 16, 2769. DOI: https://doi.org/10.3390/polym16192769.

17. Effect of C–S–H seeds on the hydration reaction of Portland cement matrices blended with a high-carbon content rice husk ash / G.D. Cocco, A.P. Vieira, E.M.R. Fairbairn, O.M. Reales // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2024. vol. 149.

PP. 14663 – 14675. DOI: https://doi.org/10.1007/s10973-024-13855-5.

18. Insights into the hydration kinetics, microstructure and early strength of Portland cement containing synthetic C-S-H/PCE nanocomposites / P. Zhan, J. Wang, W. Yu, Z. Deng, A. She, J. Zuo, W. Li, J. Xu // Cement and Concrete Composites. 2025. vol. 157, 105886. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105886.

19. C-S-H seeds accelerate early age hydration of carbonate-activated slag and the underlying mechanism / B. Yuan, H. Wang, D. Jin, W. Chen // Materials. 2023. vol. 16, 1394. DOI: https://doi.org/ 10.3390/ma16041394.

20. Qadri F., Kumar S.R., Garg N. Impact of C-S-H seeds on cementitious hydration kinetics: New insights on porosity and microstructure // Materials Today Communications. 2024. vol. 38, 107763. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107763.

21. Fibrillar calcium silicate hydrate seeds from hydrated tricalcium silicate lower cement demand / J. Li, W. Zhang, K. Xu, P.J.M. Monteiro // Cement and Concrete Research. 2020. vol. 137, 106195. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106195.

22. C-S-H seeding activation of Portland and Belite cements: An enlightening in situ synchrotron powder diffraction study / A. Morales-Cantero, A. Cuesta, A.G. De la Torre, I. Santacruz, O. Mazanec, P. Borralleras, K.S. Weldert, D. Gastaldi, F. Conanico, M.A.G. Aranda // Cement and Concrete Research. 2022. vol. 161, 106946. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106946.

23. Schönlein M., Plank J. A TEM study on the very early crystallization of C-S-H in the presence of polycarboxylate superplasticizers: Transformation from initial C-S-H globules to nanofoils // Cement and Concrete Research. 2018. vol. 106. PP. 33 – 39. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.01.017.

24. The preparation of C-S-H powder seeds and their effect on the early hydration performance of cement paste / C. Huang, Y. Wang, Z. Wei, Y. Yu // Crystals. 2025. vol. 15, 73. DOI: 10.3390/ cryst15010073.

25. Wang M., Yao H. A novel organic–inorganic hybrid admixture for increasing flowability and reducing viscosity of Ultra-High Performance Paste // Materials. 2020. vol. 13, 3385. DOI: 10.3390/ma13153385.

26. Properties evolution of cement-metakaolin system with C-S-H/PCE nanocomposites / J. Sun, H. Dong, J. Wu, J. Jiang, W. Li, X. Shen, G. Hou // Construction and Building Materials. 2021. vol. 282, 3, 122707. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122707.

27. Hydration of Portland cement accelerated by C-S-H seeds at different temperatures / H.C. Pedrosa, O.M. Reales, V.D. Reis, M. das Dores Paiva, E.M.R. Fairbairn // Cement and Concrete Research. 2020. vol. 129, 105978. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105978.

28. Changling H., Osbaeck B., Makovicky E. Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation reactivity assessments and technological effects // Cement and Concrete Research. 1995. vol. 25(8). PP. 1691 – 702.

29. Zhang M.H., Malhotra V.M. Characteristics of a thermally activated aluminasilicate pozzolanic material and its use in concrete // Cement and Concrete Research. 1995. vol. 25(8). PP. 1713 – 25.

REFERENCES

1. Development of raw mixture compositions for production Portland cement clinker based on waste from diabase rock quarrying / N.V. Lyubomirskiy, S.I. Fedorkin, A.S. Bakhtin, T.A. Bakhtina, S.V. Chunikhin // Stroitel'stvo i tehnogennaya bezopasnost'. 2025. N 36 (88). PP. 47 – 56. DOI: 10.29039/2413-1873-2025-36-47-56. (In Russian).

2. John E., Epping J.D., Stephan D. The influence of the chemical and physical properties of C-S-H seeds on their potential to accelerate cement hydration // Construction and Building Materials. 2019. vol. 228, 116723. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116723.

3. A review of the engineering properties of metakaolin based concrete: towards combatting chloride attack in coastal/marine structures / D.L. Pillay, O.B. Olalusi, P.O. Awoyera, C. Rondon, A.M. Echeverria, J.T. Kolawole // Advances in Civil Engineering. 2020. vol. 2020. Article ID 8880974. DOI: https://doi.org/10.1155/2020/8880974.

4. Skibsted J., Snellings R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends // Cement and Concrete Research. 2019. vol. 124, 105799. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105799.

5. Potapova E., Smolskaya E. The effect of metakaolin on the processes of hydration and hardening of cement // Materials Today: Proceedings. 2019. vol. 19(5). DOI: 10.1016/j.matpr.2019.07.373.

6. The impact of metakaolin on the hydration of tricalcium silicate: effect of C-A-S-H precipitation / T. Sowoidnich, H. Cölfen, C. Rößler, D. Damidot, H-M. Ludwig // Frontiers in Materials. 2023. vol. 10, 1159772. DOI: 10.3389/fmats.2023.1159772.

7. Increasing the metakaolin content of blended cements by cationic latex adsorption: Towards more sustainable concrete / P.-L. Vallieres, C. Graveline, K. Daoust, J.-B. d'Espinose de Lacailleria, A. Tagnit-Hamou, J.P. Claveria // Cement and Concrete Research. 2026. vol. 204, 108190. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2026.108190.

8. Chen J., Jia J. Influence of nano-C–S–H seeds on the performance of cement-based materials // Journal of Materials Science. 2025. vol. 60. PP. 6403 – 6432. DOI: https://doi.org/10.1007/s10853-025-10743-7.

9. A new approach for exploring the microstructure of low-clinker cements: The role of water mass balance / A. Anagreh, M. Zajac, M. Ben Haha, A. Muller, F. Georget, T. Matschei // Cement and Concrete Research. 2026. vol. 204, 108209. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2026.108209.

10. Mota B., Matschei T., Scrivener K. Impact of NaOH and Na_2SO_4 on the kinetics and microstructural development of white cement hydration // Cement and

Concrete Research. 2018. vol. 108. PP. 172 – 185. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.017.

11. Effect of calcium silicate hydrate seeds on hydration and mechanical properties of cement / Y. Wang, L. Lü, Y. He, F. Wang, S. Hu // Journal of Wuhan University of Technology Materials Science Edition. 2021. vol. 36. PP. 103 – 110. DOI: https://doi.org/10.1007/s11595-021-2382-1.

12. The acceleration mechanism of nano-C-S-H particles on OPC hydration / F. Wang, X. Kong, L. Jiang, D. Wang // Construction and Building Materials. 2020. vol. 249, 118734. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118734.

13. Basic mechanisms of afwillite seeding for acceleration of tricalcium silicate hydration / F. Bellmann, T. Sowoidnich, M. Horgnies, E. Gartner // Cement and Concrete Research. 2020. vol. 132, 106030. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106030.

14. Impacts of nano C-S-H-PCE on durability-related properties of Portland cement composites with high-volume GGBFS / J.F. Wang, D.T. Pei, L.L. Lu, F. Zhang, Q. Luo, Y. Liu. F. Xing // Construction and Building Materials. 2024. vol. 449, No. 25, 138547. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.138547.

15. Li X., Bizzozero J., Hesse C. Impact of C-S-H seeding on hydration and strength of slag blended cement // Cement and Concrete Research. 2022. vol. 161, 106935. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106935.

16. Effects of C-S-H seed prepared by wet grinding on the properties of cement containing large amounts of silica fume / S. Wang, P. Zhao, Y. Tian, J. Liu // Polymers. 2024. vol. 16, 2769. DOI: https://doi.org/10.3390/polym16192769.

17. Effect of C–S–H seeds on the hydration reaction of Portland cement matrices blended with a high-carbon content rice husk ash / G.D. Cocco, A.P. Vieira, E.M.R. Fairbairn, O.M. Reales // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2024. vol. 149. PP. 14663 – 14675. DOI: https://doi.org/10.1007/s10973-024-13855-5.

18. Insights into the hydration kinetics, microstructure and early strength of Portland cement containing synthetic C-S-H/PCE nanocomposites / P. Zhan, J. Wang, W. Yu, Z. Deng, A. She, J. Zuo, W. Li, J. Xu // Cement and Concrete Composites. 2025. vol. 157, 105886. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105886.

19. C-S-H seeds accelerate early age hydration of carbonate-activated slag and the underlying mechanism / B. Yuan, H. Wang, D. Jin, W. Chen // Materials. 2023. vol. 16, 1394. DOI: https://doi.org/ 10.3390/ma16041394.

20. Qadri F., Kumar S.R., Garg N. Impact of C-S-H seeds on cementitious hydration kinetics: New insights on porosity and microstructure // Materials Today Communications. 2024. vol. 38, 107763. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107763.

21. Fibrillar calcium silicate hydrate seeds from hydrated tricalcium silicate lower cement demand / J. Li, W. Zhang, K. Xu, P.J.M. Monteiro // Cement and Concrete Research. 2020. vol. 137, 106195. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106195.

22. C-S-H seeding activation of Portland and Belite cements: An enlightening in situ synchrotron powder diffraction study / A. Morales-Cantero, A. Cuesta, A.G. De la Torre, I. Santacruz, O. Mazanec, P. Borralleras, K.S. Weldert, D. Gastaldi, F. Conanico, M.A.G. Aranda // Cement and Concrete Research. 2022. vol. 161, 106946. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106946.

23. Schönlein M., Plank J. A TEM study on the very early crystallization of C-S-H in the presence of polycarboxylate superplasticizers: Transformation from initial C-S-H globules to nanofoils // Cement and Concrete Research. 2018. vol. 106. PP. 33 – 39. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.01.017.

24. The preparation of C-S-H powder seeds and their effect on the early hydration performance of cement paste / C. Huang, Y. Wang, Z. Wei, Y. Yu // Crystals. 2025. vol. 15, 73. DOI: 10.3390/ cryst15010073.

25. Wang M., Yao H. A novel organic–inorganic hybrid admixture for increasing flowability and reducing viscosity of Ultra-High Performance Paste // Materials. 2020. vol. 13, 3385. DOI: 10.3390/ma13153385.

26. Properties evolution of cement-metakaolin system with C-S-H/PCE nanocomposites / J. Sun, H. Dong, J. Wu, J. Jiang, W. Li, X. Shen, G. Hou // Construction and Building Materials. 2021. vol. 282, 3, 122707. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122707.

27. Hydration of Portland cement accelerated by C-S-H seeds at different temperatures / H.C. Pedrosa, O.M. Reales, V.D. Reis, M. das Dores Paiva, E.M.R. Fairbairn // Cement and Concrete Research. 2020. vol. 129, 105978. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105978.

28. Changling H., Osbaeck B., Makovicky E. Pozzolanic reaction of six principal clay minerals: activation reactivity assessments and technological effects // Cement and Concrete Research. 1995. vol. 25(8). PP. 1691 – 702.

29. Zhang M.H., Malhotra V.M. Characteristics of a thermally activated aluminasilicate pozzolanic material and its use in concrete // Cement and Concrete Research. 1995. vol. 25(8). PP. 1713 – 25.

HARDENING OF CEMENT PASTE WITH COMPLEX ORGANIC-MINERAL MODIFIER AT LOW TEMPERATURE

Voronenko[1] M.E., Zaichenko[2] N.M.

[1,2] Federal State Budgetary Educational
Institution of Higher Education "Donbass National Academy of Civil Engineering
and Architecture", 286123, Makeevsky district, Makeyevka, Derzhavina str., 2,
e-mail: [1]n.m.zaichenko@donnasa.ru, [2]m.e.voronenko@donnasa.ru

Abstract. The research addresses the important and pressing issue of developing various measures to accelerate the hardening of concrete containing supplementary cementitious materials in addition to Portland cement. The authors have studied the effect of complex organic-mineral modifier, specifically synthesized nanoparticles of calcium silicate hydrate and polycarboxylate superplasticizer, on hydration and hardening kinetics of composite cement containing the active mineral additive of metakaolin as a partial replacement for Portland cement, including at low ambient temperatures. The composition of the complex organic-mineral modifier based on the standardized compressive strength of the cement paste at early curing ages (2 and 7 days) under normal conditions, as well as at low ambient temperatures (+10°C) was optimized. It was established that the content of nanohydrated calcium silicate (Master X-Seed 45) has the greatest effect on compressive strength at early age of hardening (2 days), both under normal conditions and at low ambient temperatures. The accelerating effect of the complex modifier significantly weakens at the age of seven days of hardening, and even more so at the design age, especially at low curing temperature. The authors have identified a positive effect of the combined influence of synthesized calcium silicate hydrous additive and polycarboxylate superplasticizer on the workability of the cement paste. Using X-ray phase analysis, the composition of the hydration products of cement paste have been studied: portlandite, calcium hydroaluminates of variable composition, and ettringite (AFt phase) have been identified. It was shown that the compressive strength of cement pastes correlates close enough with the results of X-ray phase analysis.

Subject: processes of hydration of cement paste with complex organic-mineral modifier (metakaolin + polycarboxylate superplasticizer) and synthesized calcium hydrosilicate at early stages of hardening, including at low ambient temperature.

Materials and methods: Portland cement CEM I 42.5 N, Master X-Seed 45 crystalline hydrate solution (Master Builders Solutions), Master Glenium ACE 430 polycarboxylate-based superplasticizer (Master Builders Solutions), and metakaolin were used in the investigation. The hydration process of Portland cement was studied using X-ray phase analysis under the following conditions (the same for all samples): CrKα radiation (2.2897 Å), the angular range of 10<2<100° with a step of 0.01°. The composition of the complex organic-mineral modifier was optimized using a full two-factor experiment with variation levels of –1, 0, +1. Regression analysis of mathematical models and function surfaces were carried out using the MathCAD program.

Results: It was established that the content of nanohydrated calcium silicate (Master X-Seed 45) has the maximum effect on the compressive strength at early age of hardening (2 days) both under normal conditions and at a low ambient temperature. The addition of metakaolin around the studied range of factor variation has an accelerating effect on the hardening of the composite cement, in contrast to the retarding effect of the addition of microsilica, which we previously had established. In comparison with the control composition of Portland cement, the increase in strength for the composition with the maximum content of metakaolin (12%) and Master X-Seed 45 (3%) at the age of two days of hardening is 22.7% - normal conditions and 27.5% - ambient temperature + 10 °C, respectively.

Conclusions: The obtained results allow us to consider the studied composition of the complex organic-mineral modifier as an effective regulator of the hardening of building mixtures based on binders containing supplementary cementitious materials as a partial replacement for Portland cement. Moreover, despite the fact that the boundary parameters for optimizing the composition of the complex modifier are met within the entire factor space, the observed decrease of cement paste strength with the maximum Master X-Seed 45 content at the design age indicates the need for further optimization to ensure high early and design strength.

Key words: metakaolin, crystalline hydrate solution, superplasticizer, calcium hydrosilicates, hydration, strength, optimization.