



## Микроструктура порошков цементного клинкера и минеральных добавок, помолотых с суперпластификатором

Беляков А.Ю.<sup>1</sup>, Гуляков Е.Г.<sup>1</sup>, Хохряков О.В.<sup>1</sup>, Хозин В.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский государственный архитектурно-строительный университет,  
г. Казань, Российская Федерация

**Аннотация:** *Постановка задачи.* Получение дисперсных строительных материалов, таких как портландцемент и минеральные добавки, связано с энергоемким процессом тонкого измельчения. Для повышения размолоспособности традиционно применяются технологические добавки, однако более эффективны поверхностно-активные вещества, в частности суперпластификаторы, которые также улучшают строительно-технические показатели материалов. Целью работы является сравнительная оценка дисперсной микроструктуры молотых цементного клинкера и минеральных добавок при их измельчении с суперпластификатором и без него. Задачи исследования: определить размолоспособность цементного клинкера, известняка и кварцевого песка с суперпластификатором; исследовать микроструктуру диспергированных минеральных частиц этих материалов на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе; провести элементный анализ диспергированных минеральных частиц для оценки локализации суперпластификатора.

*Результаты.* Кривые размолоспособности клинкера и известняка, в отличие от кварцевого песка, показали экспоненциальную зависимость с асимптотическим затуханием скорости помола. Добавление суперпластификатора ускорило процесс только для клинкера и известняка, что подтверждается ростом удельной поверхности с 8000 до 10100 см<sup>2</sup>/г и с 12100 до 14200 см<sup>2</sup>/г соответственно, тогда как для песка она осталась практически неизменной (~13900 см<sup>2</sup>/г). Микроструктурный анализ выявил, что частицы всех материалов имеют неправильную форму класса «осколки» с широким диапазоном размеров. Элементный анализ показал присутствие суперпластификатора на частицах по увеличению содержания углерода (до 7,34 мас. % в клинкере) и натрия (0,27 % в известняке).

*Выводы.* Установлено, что помол с суперпластификатором приводит к образованию высокодисперсных частиц в клинкере и известняке, свидетельствуя об эффекте дезагрегации. Показано, что добавка локализуется в скоплениях частиц клинкера и известняка, в то время как в песке она распределена равномерно. Это подтверждает возможность адгезионного закрепления суперпластификатора на поверхности минеральных материалов, то есть их функционализации в процессе измельчения.

**Ключевые слова:** цементный клинкер, минеральные добавки, суперпластификатор, размолоспособность, функционализация, сканирующая микроскопия.

**Для цитирования:** Беляков А.Ю., Гуляков Е.Г., Хохряков О.В., Хозин В.Г. Микроструктура порошков цементного клинкера и минеральных добавок, помолотых с суперпластификатором // Известия КГАСУ, 2025, № 4 (74), с. 63-75, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/74.6, EDN: EQTXPC

# Microstructure of cement clinker powders and mineral additives ground with superplasticizer

A.Yu. Belyakov<sup>1</sup>, E.G. Gulyakov<sup>1</sup>, O.V. Khokhryakov<sup>1</sup>, V.G. Khozin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

**Abstract:** *Problem statement.* The production of dispersed building materials such as Portland cement and mineral additives involves an energy-intensive process of fine grinding. Technological additives are traditionally used to improve grindability, but surfactants, in particular superplasticizers, which also improve the construction and technical properties of materials, are more effective. The aim of the work is a comparative assessment of the dispersed microstructure of cement clinker and mineral additives ground with a superplasticizer and without it. Research objectives: to determine the grindability of cement clinker, limestone and quartz sand with a superplasticizer; to study the microstructure of dispersed mineral particles of these materials using a field emission scanning electron microscope; to conduct an elemental analysis of dispersed mineral particles to assess the localization of the superplasticizer.

*Results.* Grindability curves of clinker and limestone, unlike quartz sand, showed an exponential dependence with an asymptotic decay of the grinding rate. The addition of superplasticizer accelerated the process only for clinker and limestone, which is confirmed by the growth of the specific surface from 8000 to 10100 cm<sup>2</sup>/g and from 12100 to 14200 cm<sup>2</sup>/g, respectively, while for sand it remained virtually unchanged (~13900 cm<sup>2</sup>/g). Microstructural analysis revealed that particles of all materials have an irregular shape of the "fragment" class with a wide range of sizes. Elemental analysis showed the presence of superplasticizer on particles by an increase in the content of carbon (up to 7.34 wt. % in clinker) and sodium (0.27% in limestone).

*Conclusions.* It was found that grinding with a superplasticizer leads to the formation of highly dispersed particles in clinker and limestone, indicating the effect of disaggregation. It was shown that the additive is localized in clusters of clinker and limestone particles, while in sand it is distributed uniformly. This confirms the possibility of adhesive fixation of the superplasticizer on the surface of mineral materials, i.e. their functionalization during the grinding process.

**Key words:** cement clinker, mineral additives, superplasticizer, grindability, functionalization, scanning microscopy.

**For citation:** Belyakov A.Yu., Gulyakov E.G., Khokhryakov O.V., Khozin V.G. Microstructure of cement clinker powders and mineral additives ground with superplasticizer // News of KSUAE, 2025, № 4 (74), p. 63-75, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/74.6, EDN: EQTXPC

## 1. Введение

Наиболее энергоёмким этапом при производстве портландцементов и минеральных добавок является измельчение, на который затрачивается порядка 35-40 % всей электроэнергии. Например, на помол одной тонны цементного клинкера в среднем её расход достигает 30-80 кВт [1]. Высокие энергозатраты связаны с достижением высокой тонкости помола цементов и добавок, что позволяет существенно увеличить их гидравлическую, пуццолановую и иную активность в тяжелых и мелкозернистых бетонах. Проанализированные нами документы о качестве общестроительных цементов типа ЦЕМ I различных производителей (ООО «Цементум Волга», ООО «АККЕРМАН ЦЕМЕНТ», ООО «Горнозаводскцемент» и др.) показывают, что их удельная поверхность в последние годы существенно возросла, и сегодня она варьируется в относительно узком интервале от 370 до 440 м<sup>2</sup>/кг. Тонкость помола минеральных добавок изменяется в более широком диапазоне – от 250 до 3000 м<sup>2</sup>/кг, что зависит от их природы, прочности зёрен, технологии получения и других факторов [2,3].

Традиционно для уменьшения энергозатрат применяют специальные и технологические добавки органического или неорганического происхождения – интенсификаторы помола [4-6], способствующие повышению эффективности работы помольных установок, а также улучшению подвижности порошка цемента или минеральных добавок. В качестве интенсификаторов помола могут применяться такие

минеральные вещества как каменный уголь, канифоль, лигнин, а также поверхностно-активные вещества (ПАВ), к которым относятся триэтаноламин, этиленгликоль, полиэтиленгликоль, триизопропаноламина и др. [7,8]. Механизм интенсифицирующего действия заключается в адсорбции молекул ПАВ на поверхности минеральных частиц, снижении поверхностной энергии и «расклинивающего» действия ПАВ в трещинах и дефектах поверхности (эффект Ребиндера П.А.). Несмотря на высокую эффективность интенсификаторов помола органического происхождения, содержание их, например, в общестроительных цементах ограничивается. Согласно требованиям ГОСТ 31108-2020, количество этих добавок в сухом состоянии не должно превышать 0,2 % от массы цемента.

В качестве интенсифицирующих ПАВ эффективно себя показывают суперпластификаторы различной химической природы (нафталинформальдегидные, поликарбоксилатные и др.), которые не только облегчают размолоспособность минеральных материалов, но и улучшают их строительно-технические свойства [9-11]. Совместный помол цемента или минеральных добавок с суперпластификаторами в шаровых, вибрационно-шаровых, центробежно-планетарных и других мельницах также называют функционализацией [12,13]. По нашему мнению, её механизм основан на физическом взаимодействии («втирание») поверхностно-активных веществ в дефекты поверхности минеральных частиц) и химическом взаимодействии частиц суперпластификатора со вновь образованной поверхностью разрушенных при помоле минеральных частиц. В результате на поверхности минеральных частиц происходит локальное «закрепление» молекул ПАВ, обеспечивающих дезагрегацию при помоле. В сравнении с традиционно применяемыми интенсификаторами помола это позволяет существенно снизить поверхностное натяжение воды, способствовать воздухоовлечению и усилить пластификацию минерально-водных систем. При этом эффективность действия суперпластификаторов зависит от химической природы и может проявляться при их содержании до 3 % от массы цемента. Интересно, что ныне действующий ГОСТ 22266-2013 допускает производство цементов с пластифицирующими добавками. Этим вяжущим даётся условное обозначение «ПЛ» и наименование «пластифицированный цемент», в который «допускается вводить при помоле пластифицирующие добавки в количестве не более 0,5 % массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки».

Одним из успешных технологических приёмов реализации эффекта «функционализации» стало широкомасштабное внедрение цементов низкой водопотребности (ЦНВ) [14,15]. В период с 1988 г. по 1991 г. в рамках Государственной научно-технической программы «Стройпрогресс-2000» было произведено около 800 тыс. т. этих вяжущих [16]. Как правило, их получали совместным измельчением минеральных вяжущих и добавок с суперпластификатором, однако, в ряде случаев, целесообразнее раздельно-последовательная схема [17]. Механизм «облегчения» помола при получении ЦНВ объясняется классическим эффектом Ребиндера [18], а низкая водопотребность – предотвращением образования адсорбционного слоя воды, имеющего, как известно, повышенную плотность (до 1,8-2 г/см<sup>3</sup>) и сниженную молекулярную подвижность (до твердоподобного состояния).

Итак, особенность физико-химического взаимодействия ПАВ на границе раздела с твердой минеральной фазой при их совместном помоле является важнейшим фактором, определяющим удельные энергозатраты и активность вяжущих и добавок. Учитывая это, представляет интерес изучение размолоспособности указанных материалов с ПАВ, а также особенностей морфологии диспергированных частиц.

На основании вышеизложенного целью работы явилась сравнительная оценка дисперсной микроструктуры молотых цементного клинкера и минеральных добавок при их измельчении с суперпластификатором и без него. Задачи работы следующие:

- 1) Определить размолоспособность цементного клинкера и двух видов минеральных добавок (известняка и кварцевого песка) с суперпластификатором;
- 2) Исследовать морфологию диспергированных минеральных частиц этих материалов на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе;
- 3) Провести элементный анализ диспергированных минеральных частиц для оценки локализации суперпластификатора.

## 2. Материалы и методы

В работе изучали свойства портландцементного клинкера производства ООО «Холсим (Рус)» (Саратовская область, г. Вольск), представляющего собой окатанные гранулы размером 5-40 мм со следующим минералогическим составом:  $C_3S$  – 73,0 %,  $C_2S$  – 8,7 %,  $C_3A$  – 5,3 %,  $C_4AF$  – 11,6 %. Средняя активность варьируется от 47 до 50 МПа. Химический состав представлен в табл. 1.

Таблица 1

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Примеси
20,68	4,56	4,14	65,03	3,13	2,46

Первую минеральную добавку получали из известняка, поставляемого ООО «Миньярский карьер» (Челябинская область, г. Миньяр) в виде щебня. Физико-механические показатели представлены в табл. 2, химический состав – табл. 3.

Таблица 2

Крупность фракций, мм	Марка по дробимости	Содержание илистых и глинистых частиц
5-20	1000-1200	1,8

Таблица 3

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	Потери при прокаливании
1,63	0,10	0,05	0,25	53,1	1,34	0,05	0,28	43,16

Портландцементный клинкер и известняк измельчали до мелкозернистого состояния (наибольшая фракция не более 1,25 мм) в лабораторной щековой дробилке ДЦ-100х200.

Вторую минеральную добавку получали из кварцевого песка Камско-Устьинского месторождения Республики Татарстан. Он представлял собой мелкозернистый материал с содержанием SiO<sub>2</sub> не менее 95 %, наибольшим размером зерен 1 мм, модулем крупности  $M_k=1,4$  и содержанием пылеватых и глинистых частиц 0,7 %;

Суперпластификатор (СП) представлял собой сыпучий порошок белого цвета на основе эфира поликарбоксилата, который поставляется под торговым наименованием «РС-1701» (ООО «Новый мир», г. Екатеринбург). Содержание активного компонента составляет не менее 94 %, насыпная плотность 400-580 г/л, значение рН от 6 до 8.

Помол клинкера и минеральных добавок осуществляли в лабораторной центробежно-планетарной мельнице «Активатор 4т» (ЗАО «Активатор», г. Новосибирск), имеющей четыре помольных цилиндрических барабана ёмкостью 1300 мл каждый. Мощность привода мельницы – 15 кВт, скорость вращения барабанов – 50...1200 об/мин, масса навески на помол – 200 г. Содержание СП принимали в количестве 1% от массы измельчаемого минерального материала.

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) оценивали на приборе дисперсионного анализа ПСХ-10А по газопроницаемости слоя порошка, определяемой по продолжительности фильтрации через него воздуха при фиксированном начальном и конечном разрежении в рабочем объёме прибора.

Микрофотографии порошков получали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss). Он оснащен спектрометром энергетической дисперсии AZtec X-Max (Oxford Instruments). Разрешение спектрометра 127 эВ. Микросъемку частиц проводили при ускоряющем напряжении 5 кэВ для улучшения глубины резкости изображения. Элементный анализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 9 мм, что позволяет избежать минимальных погрешностей. Глубина зондирования при проведении элементного анализа составляет менее 1 микрона.

### 3. Результаты и обсуждение

На первом этапе работы была выполнена сравнительная оценка размолоспособности портландцементного клинкера и минеральных добавок с суперпластификатором и без него. Общая продолжительность помола материалов в мельнице «Активатор 4т» составляла  $\tau=20$  мин. В течение каждые 2-3 мин измеряли их удельную поверхность. Кривые размолоспособности клинкера и минеральных добавок представлены на рис. 1 (а) без СП и рис. 1 (б) с СП.

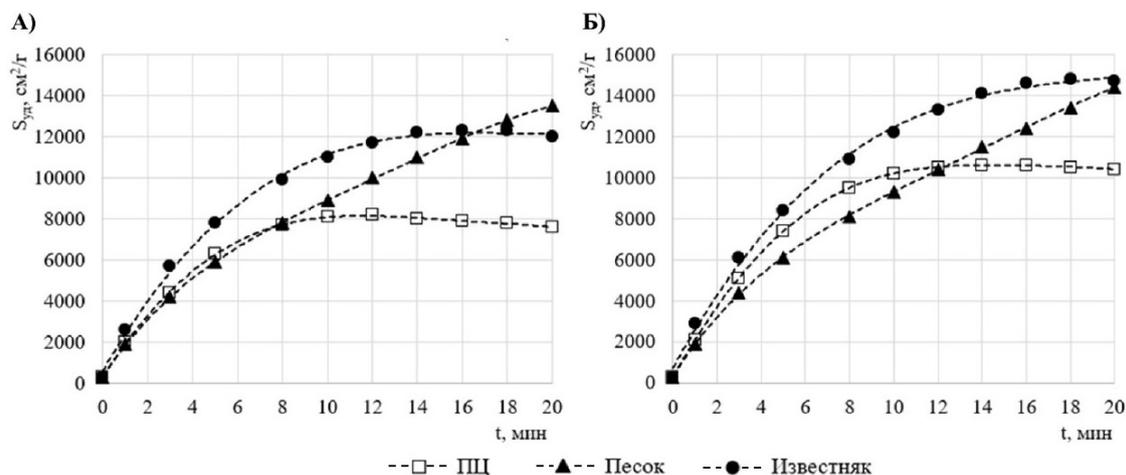


Рис. 1. Кинетика помола твердых минеральных материалов без суперпластификатора (а), с суперпластификатором (б) (иллюстрация авторов)

Fig. 1. Kinetics of grinding of solid mineral materials without superplasticizer (a), with superplasticizer (b) (illustration by the authors)

Из рис. 1 (а) видно, что кривые размолоспособности клинкера (ПК) и известняка характеризуются экспоненциальной зависимостью  $S_{уд}-t$ , для которой первоначальные высокие скорости помола асимптотически затухают со временем. При этом наибольшее значение удельной поверхности для молотого клинкера составило  $8000 \pm 100$   $cm^2/g$ , для известняка –  $12100 \pm 100$   $cm^2/g$ , для кварцевого песка –  $13900 \pm 100$   $cm^2/g$ . Очевидно, что при тонком измельчении этих твёрдых минеральных материалов на поверхности диспергированных частиц возникают электрические заряды, причем в клинкере доля разноименных зарядов будет относительно высокой, поскольку он представляет собой гетерогенный многофазный материал [19]. Это приводит к значительному слипанию (агрегации) частиц в процессе измельчения, и, как следствие, к снижению интенсивности размолоспособности, а также низким значениям удельной поверхности. Известняк имеет более однородный вещественный состав, представленный, в основном, минералами карбонатов кальция и магния, а, значит, в нём преобладают одноименные электрические заряды [20]. Они в меньшей степени оказывают влияние на агрегацию частиц, поэтому затухание интенсивности кривой размолоспособности наступает позже и при относительно высоких значениях удельной поверхности. Кварцевый песок, состоящий фактически из диоксида кремния, является гомогенным материалом, поэтому закономерно, что кривая размолоспособности до 20 мин непрерывно возрастает, а её затухающий характер, вероятно, будет наступать гораздо позже.

Из рис. 1 (б) следует, что при добавлении суперпластификатора достигается существенное ускорение размолоспособности портландцементного клинкера и известняка. Так наибольшее значение удельной поверхности для клинкера выросло до  $10100 \pm 50$   $cm^2/g$ , а для известняка – до  $14200 \pm 100$   $cm^2/g$ . Для кварцевого песка размолоспособность практически не изменилась –  $13900 \pm 100$   $cm^2/g$ . Полученные данные позволяют классифицировать суперпластификатор как технологическую поверхностно-активную добавку (интенсификатор помола) согласно ГОСТ 31108-2020. Ускорение процесса измельчения клинкера и известняка объясняется способностью создания молекулами суперпластификатора плотного адгезионного слоя на диспергированных частицах, что изменяет их поверхностный электрический заряд с разно- на одноименный. Очевидно, что

это препятствует налипанию частиц на мелющие тела, стенки рабочей камеры и агрегации и, в целом, способствует росту удельной поверхности за один и тот же промежуток времени. Интересно, что размолоспособность кварцевого песка не изменяется, что, вероятно, связано с неспособностью суперпластификатора, как анионоактивного органического вещества, адсорбироваться на отрицательно заряженных кислых горных породах с высоким содержанием оксида кремния.

На втором этапе работы были отобраны представительные порошкообразные пробы портландцементного клинкера, известняка и кварцевого песка, размолотых до удельной поверхности  $6000 \pm 100 \text{ см}^2/\text{г}$  с суперпластификатором и без него.

Пробы порошков помещали в кювету сканирующего электронного микроскопа и осуществляли фотосъёмку для получения пространственных изображений поверхности частиц и данных об их составе и строении приповерхностных слоёв методом элементного анализа. Он позволяет выполнить качественное обнаружение и количественное определение содержания элементного состава веществ в порошке.

На рис. 2 представлены микрофотографии частиц портландцементного клинкера с увеличением 1 и 200 нм, а на рис. 3 приводятся данные элементного состава.

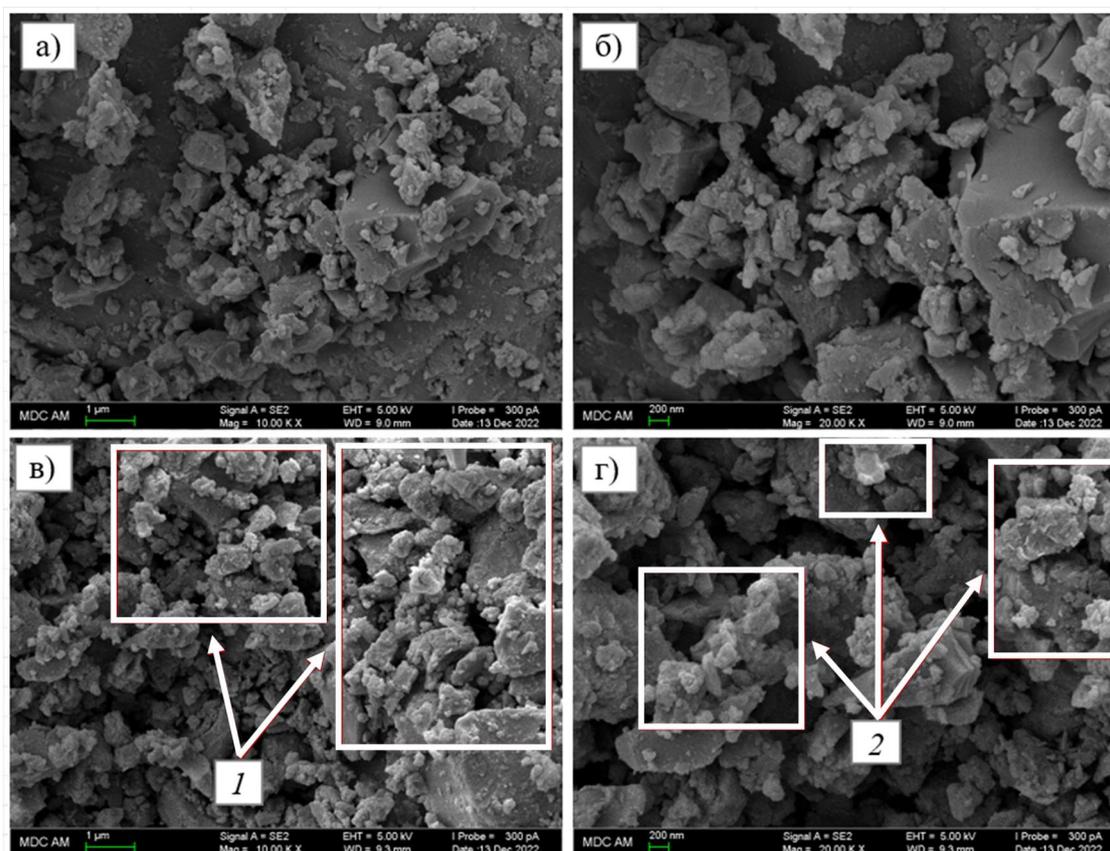


Рис. 2. Микрофотографии частиц молотого портландцементного клинкера без суперпластификатора в увеличении 10000х (а) и 20000х (б) с суперпластификатором в увеличении 10000х (в) и 20000х (г) (иллюстрация авторов)

Fig. 2. Micrographs of ground Portland cement clinker particles without superplasticizer at magnification of 10000x (a) and 20000x (b) with superplasticizer at magnification of 10000x (c) and 20000x (d) (illustration by the authors)

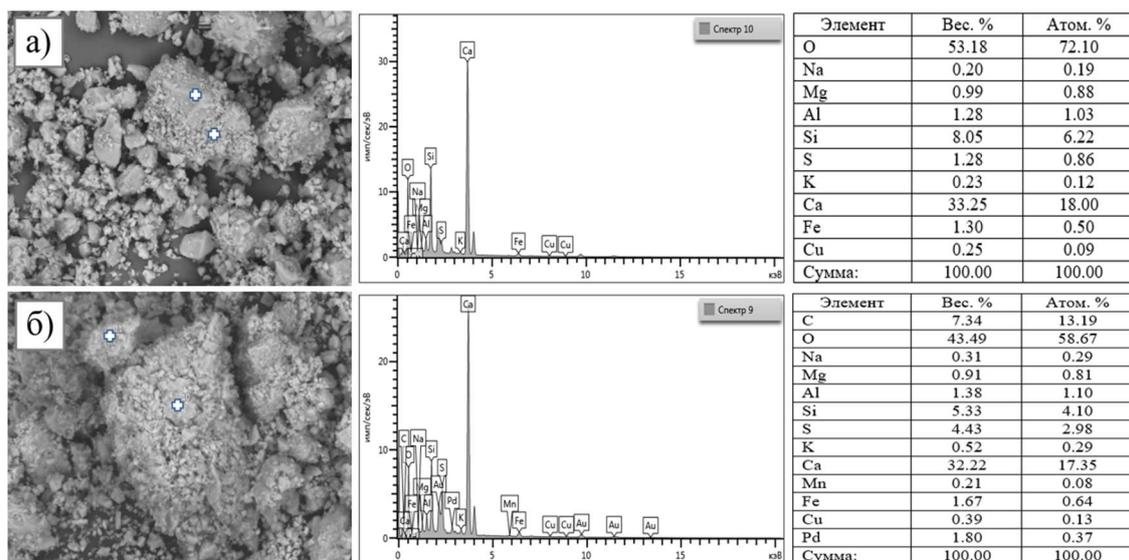


Рис. 3. Микроснимки и элементный состав молотого портландцементного клинкера без суперпластификатора (а), с суперпластификатором (б) (иллюстрация авторов)

Fig. 3. Micrographs and elemental composition of ground Portland cement clinker without superplasticizer (a), with superplasticizer (b) (illustration by the authors)

На микроснимках молотого портландцементного клинкера (рис. 2) видно, что он обладает полидисперсным составом с разноразмерными частицами. Средний диаметр частиц изменяется в достаточно широком диапазоне от 0,1 до 200 мкм, поэтому молотый клинкер одновременно относится как к группе тонкодисперсных, так и к среднedisперсных порошков. По форме частицы клинкера относятся к классу «пластин», т.е. к частицам неправильной формы, у которых два размера преобладают над третьим (подкласс – «осколки»). Характеристиками численной оценки несимметричности частиц этого класса являются такие параметры, как проектируемый диаметр (~2...2,5 у.е.), толщина (~1 у.е.) и длина (~3 у.е.), а также объемный коэффициент формы ( $\alpha \sim 0,104$ ). Приближенные значения коэффициента шарообразности изменяются в интервале 0,4-0,5.

Отличительной особенностью на микроснимках клинкера, размолотого с суперпластификатором (рис. 2 «в», «г»), является повышенная концентрация высокодисперсных частиц, что явно свидетельствует об эффекте дезагрегации. Интересно, что на микроснимках также видны скопления частиц с осветленными областями (участки 1 и 2). Это позволяет сделать вывод о повышенной локализации молекул суперпластификатора в этих местах, поскольку при мощной бомбардировке электронами поверхности частиц происходит его деструкция (выгорание) как органического вещества. Данные элементного анализа (рис. 3) подтверждают этот вывод, т.к. в указанных областях идентифицируются высокая доля углерода (7,34 % по весу), являющегося основным химическим элементом молекулы суперпластификатора. Закономерно в общей массе (в 100 %) снижается содержание остальных химических элементов (O, Si, Ca).

На следующем этапе была проведена микросъемка и определен элементный состав минеральных добавок для оценки локализации суперпластификатора на поверхности их частиц. Первоначально проводили сравнение двух порошков известняка, первый из которых мололи без добавки, а второй функционализировали при помоле с суперпластификатором. Результаты представлены на рис. 4 и рис. 5.

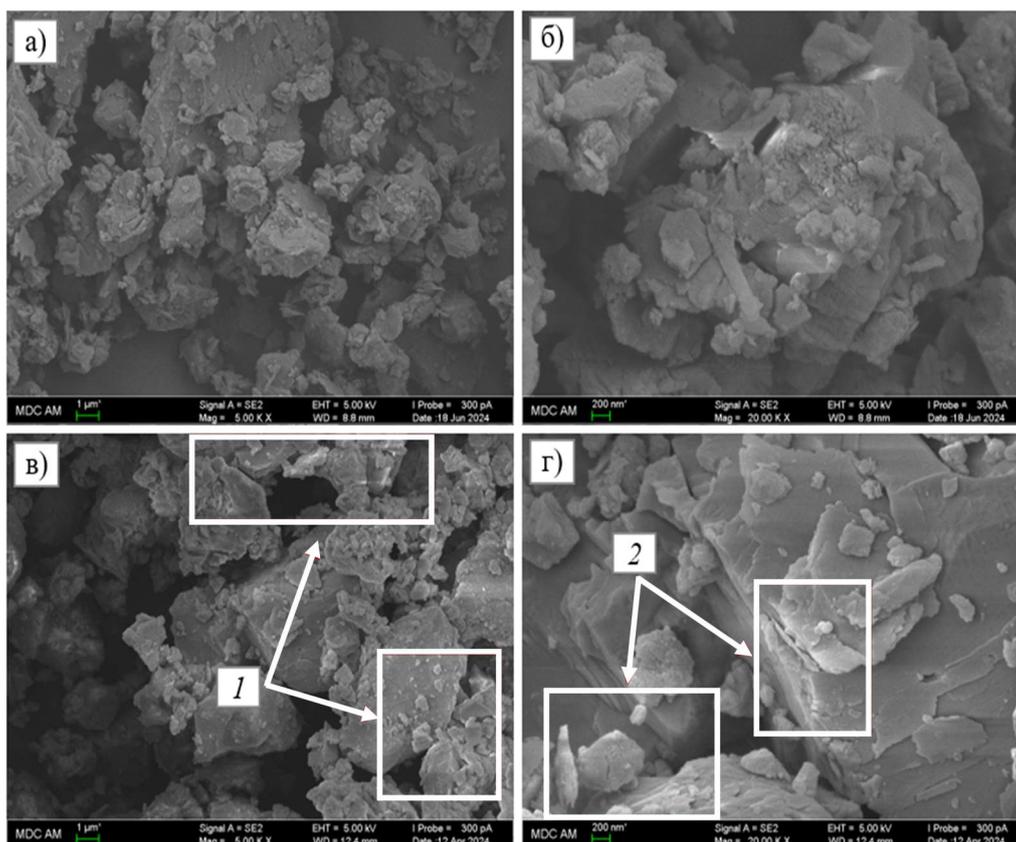


Рис. 4. Микрофотографии частиц молотого известняка без суперпластификатора в увеличении 5000х (а) и 20000х (б) с суперпластификатором в увеличении 5000х (в) и 20000х (г) (иллюстрация авторов)  
 Fig. 4. Micrographs of ground limestone particles without superplasticizer at magnification of 5000x (a) and 20000x (b) with superplasticizer at magnification of 5000x (c) and 20000x (d) (authors' illustration)

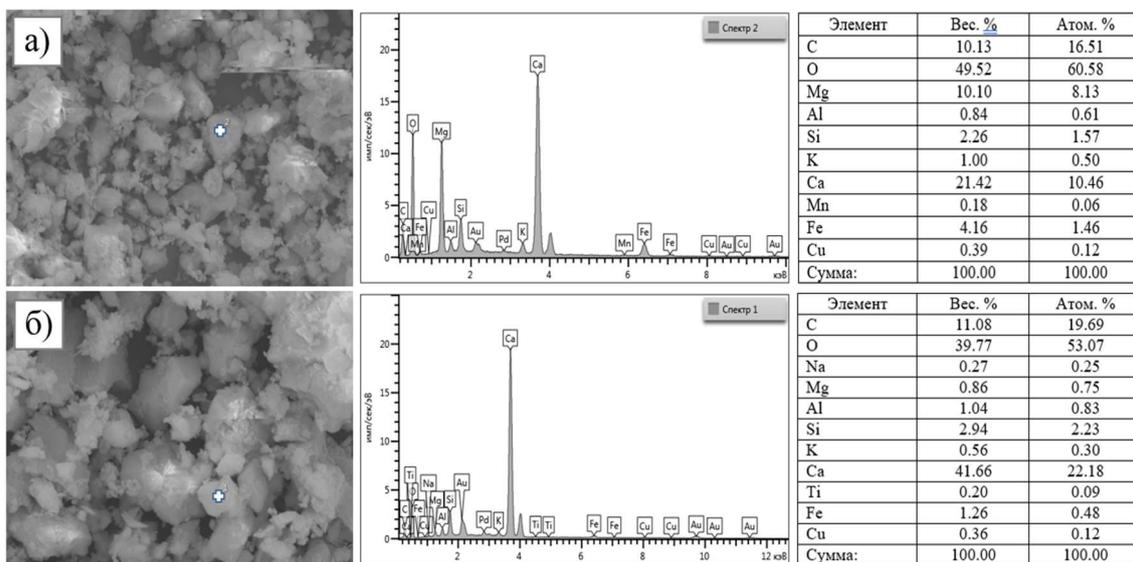


Рис. 5. Микроснимки и элементный состав порошков известняка без суперпластификатора (а), с суперпластификатором (б) (иллюстрация авторов)  
 Fig. 5. Micrographs and elemental composition of limestone powders without superplasticizer (a), with superplasticizer (b) (illustration by the authors)

Из рис. 4 следует, что по сравнению с молотым клинкером, частицы известняка имеют округлую форму со средним диаметром в интервале от 1 нм до 100 мкм. Аналогичным образом проявляются осветленные участки на скоплениях

высокодисперсных частиц (участки 1 и 2 на рис. 4 «в», «г»), что также указывает на повышенную концентрацию молекул суперпластификатора в этих местах. Об этом также свидетельствует наличие Na (0,27 % по весу) в элементном составе функционализированного известняка (рис. 5 «б»). Как известно [21], ионы натрия входят в радикал боковой цепи полимерной структуры поликарбоксилатного суперпластификатора. В порошке известняка без суперпластификатора этот химический элемент не идентифицируется (рис. 5 «а»).

Результаты оценки микроструктуры и элементного состава песка кварцевого, размолотого с суперпластификатором и без него, представлены на рис. 6 и рис. 7.

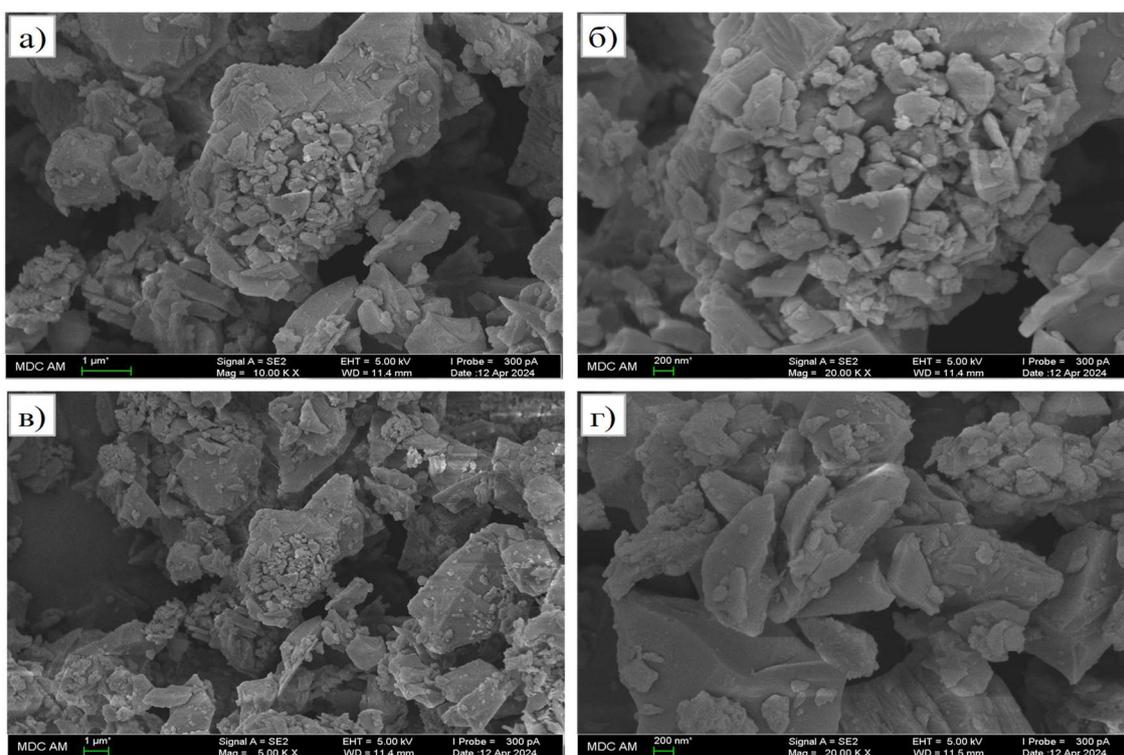


Рис. 6. Микрофотографии частиц молотого песка кварцевого без суперпластификатора в увеличении 10000х (а) и 20000х (б) с суперпластификатором в увеличении 5000х (в) и 20000х (г) (иллюстрация авторов)

Fig. 6. Micrographs of ground quartz sand particles without superplasticizer at magnification of 10000x (a) and 20000x (b) with superplasticizer at magnification of 5000x (c) and 20000x (d) (illustration by the authors)

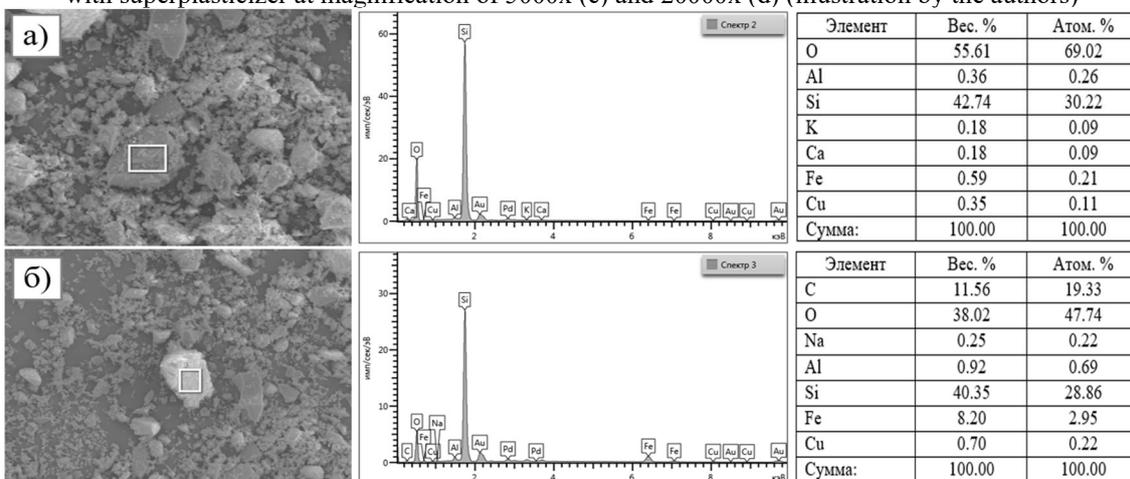


Рис. 7. Микроснимки и элементный состав порошков песка кварцевого без суперпластификатора (а), с суперпластификатором (б) (иллюстрация авторов)

Fig. 7. Micrographs and elemental composition of quartz sand powders without superplasticizer (a), with superplasticizer (b) (illustration by the authors)

Как видно на микроснимках молотого песка (рис. 6), частицы имеют неправильную форму в виде «щебневидных» остроугольных осколков. Осветленные участки на микроснимках высокодисперсных частиц песка, указывающие, как было показано выше, на локализацию молекул суперпластификатора, фактически не идентифицируются. Вероятно, это связано с его равномерным распределением в массе материала, что, в свою очередь, свидетельствует об отсутствии адгезионного закрепления оболочного типа с поверхностью частиц. Отличительной особенностью элементного анализа (рис. 7) является то, что сам суперпластификатор идентифицируется по углероду (11,56 % по весу) и натрию (0,25 % по весу) лишь в относительно широкой области скопления частиц песка, а не точно, как для частиц клинкера (рис. 3) или известняка (рис. 5). Снимки измельченных портландцемента и кварцевого песка в составе наноцемента, полученные на просвечивающем электронном микроскопе в работе [22], так же показывают, что отдельные зерна кварцевого песка не имеют сплошной оболочки из полимерного модификатора.

#### 4. Заключение

На основании выполненных исследований сформулированы следующие выводы:

1) Установлено, что кривые размолоспособности клинкера и известняка характеризуются экспоненциальной зависимостью, для которой первоначальные высокие скорости помола асимптотически затухают со временем. При этом за тот же промежуток времени кривая размолоспособности кварцевого песка непрерывно возрастает без затуханий. Добавление поликарбоксилатного суперпластификатора способствует ускорению помола, но только для клинкера и известняка. Соответственно, их удельная поверхность возросла с 8000 до 10100 и с 12100 до 14200 см<sup>2</sup>/г. Для кварцевого песка она практически не изменилась (~13900 см<sup>2</sup>/г), следовательно, суперпластификатор не ускоряет его размолоспособность.

2) Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что в клинкере и известняке, размолотых с суперпластификатором, образуется высокая доля высокодисперсных частиц, что вкуче с ростом удельной поверхности свидетельствует об эффекте дезагрегации. При этом в их скоплении локализуется значительное количество суперпластификатора, что подтверждается его идентификацией по высокой доле углерода в клинкере (7,34 % по весу) и натрия (0,27 % по весу) в известняке. В порошке кварцевого песка молекулы суперпластификатора не локализуются на высокодисперсных частицах, а распределены равномерно в его массе.

#### Список литературы/References

1. Гойзис М., Капоне К., Дзонка Д., Капелли А. Оценка интенсификаторов помола с помощью мельницы Цейзеля // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 88-93.  
Goizis M., Capone K., Zonca D., Cappelli A. Evaluation of grinding intensifiers using the Zeisel mill // Cement and its application. 2012. No. 4. P. 88-93.
2. Sanytsky M., Kropyvnytska, T., Ivashchyshyn H. Sustainable modified pozzolanic supplementary cementitious materials based on natural zeolite, fly ash and silica fume // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2023. 1254(1):012004. DOI: 10.1088/1755-1315/1254/1/012004.
3. Ермилова Е.Ю., Камалова З.А. Композиционные портландцементы с комплексными минеральными добавками как решение проблемы утилизации техногенных отходов промышленности // Строительные конструкции, здания и сооружения. 2023. № 2(3). С. 4-10.  
Ermilova E.Yu., Kamalova Z.A. Blended Portland cements with complex mineral additives as a solution of the problem of man-made industrial waste utilization // Construction, buildings and structures. 2023. No. 2(3). P. 4-10
4. Gharegheshlagh Hojjat, Chehreghani Sajjad, Seyyedi Behnam. Effects of various grinding aids dosage on comminution efficiency and cement characteristics // Rudarsko-geološko-naftni zbornik. 2023. No. 38. P. 69-82. DOI: 10.17794/rgn.2023.1.7.
5. Prziwara P., Kwade A. Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding // Powder Technology. 2020. No. 375.

- DOI: 10.1016/j.powtec.2020.07.038.
6. Yang Jianyu, Li Guanglin, Yang Weijun, Guan Junfeng. Effect of Polycarboxylic Grinding Aid on Cement Chemistry and Properties // *Polymers*. 2022. Vol. 14. 3905. DOI: 10.3390/polym14183905.
  7. Popov A., Chernev G. (2024). Effect of grinding aids on cement properties and grinding process. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2024. No. 59. P. 1327-1330. DOI: 10.59957/jctm.v59.i6.2024.6.
  8. Chipakwe V., Semsari Parapari P., Karlkvist T., Rosenkranz J., Chelgani S. A critical review on the mechanisms of chemical additives used in grinding and their effects on the downstream processes // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9. P. 8148-8162. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.05.080.
  9. Njiru Eric, Muthengia Jackson, Munyao Onesmus, Mutitu Daniel, Musyoki David. Review of the Effect of Grinding Aids and Admixtures on the Performance of Cements // *Advances in Civil Engineering*. 2023. 1-9. DOI: 10.1155/2023/6697842.
  10. Ибрагимов Р.А., Королев Е.В. Фазовый состав продуктов гидратации портландцемента, механоактивированного в аппарате вихревого слоя с добавками различной природы // *Academia. Архитектура и строительство*. 2023. № 4. С. 138-144. DOI: 10.22337/2077-9038-2023-4-138-144. EDN NHDDSW.  
Ibragimov R.A., Korokev E.V. Phase Composition of Hydration Products of Portland Cement Mechanically Activated in A Vortex Layer Apparatus with Additives of Various Nature // *Academia. Architecture and Construction*. 2023. No. 4. P. 138–144. DOI: 10.22337/2077-9038-2023-4-138-144.
  11. Ермилова Е.Ю., З.А. Камалова. Термоактивированные смеси глин и известняка как комплексные добавки для композиционного портландцемента // *Строительные конструкции, здания и сооружения*. 2024. № 4(9). С. 46-53.  
Ermilova E.Yu., Z.A. Kamalova. Thermally activated mixtures of clays and limestone as complex additives for composite Portland cement // *Building structures, buildings and structures*. 2024. No. 4(9). P. 46-53
  12. Гиззатуллин А.Р., Морозова Н.Н., Нестерова К.О. Функционализированные наполнители для применения в цементных бетонах // *Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал*. 2023. № 1(11). С. 47-57. EDN CBGPNV.  
Gizatullin A.R., Morozova N.N., Nesterova K.O. Functionalized fillers for use in cement concretes // *Polymers in construction: a scientific internet-journal*. 2023. No. 1(11). P. 47-57. EDN CBGPNV
  13. Беляков А.Ю., Хохряков О.В., Хозин В.Г., Макаренко С.В. Размолоспособность портландцементного клинкера и карбонатных пород с пластифицирующими добавками в центробежно-планетарной мельнице // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2025. № 6(798). С. 58-72. DOI: 10.32683/0536-1052-2025-798-6-58-72.  
Belyakov A.Yu., Khokhryakov O.V., Khozin V.G., Makarenko S.V. Grindability of Portland cement clinker and carbonate rocks with plasticizing additives in a centrifugal-planetary mill // *News of higher educational institutions. Construction*. 2025. No. 6 (798). P. 58-72. DOI: 10.32683/0536-1052-2025-798-6-58-72
  14. Токарский А. Я., Егоров В. Н., Ганзен Е. В., Кузьмина Т. К., Несветайло В. М. Высокопрочный цемент и его применение при возведении монолитных железобетонных конструкций // *Строительное производство*. 2023. № 1. С. 60-64. DOI: 10.54950/26585340\_2023\_1\_60. EDN PRYAFZ.  
Tokarskiy A. Ya., Egorov V. N., Ganzen E. V., Kuzmina T. K., Nesvetailo V. M. High-strength cement and its use in the construction of monolithic reinforced concrete structures // *Construction production*. 2023. No. 1. P. 60-64. DOI: 10.54950/26585340\_2023\_1\_60. EDN PRYAFZ.
  15. Бикбай М.Я., Вавилов В.А. Portland cement and its modification in the nanocement with quartz sand // *Сухие строительные смеси*. 2018. № 4. С. 17-26. EDN UZBPQC.  
Bikbau M.Ya., Vavilov V.A. Portland cement and its modification in the nanocement with quartz sand // *Dry Building Mixes*. 2018. No. 4. P. 17-26
  16. Бикбай М.Я. Нанотехнологии в производстве цемента / М. Я. Бикбай ; ОАО

- «Московский институт материаловедения и эффективных технологий». - М. : Москва, 2008. - 767 с.  
Bikbau M.Ya. Nanotechnologies in cement production / M. I. Bikbau ; ОАО "Moscow Institute of Materials Science and Efficient Technologies". - М. : Moscow, 2008. - 767 p.
17. Хозин В.Г., Хохряков О.В., Сибгатуллин И.Р. «Карбонатные» цементы низкой водопотребности – Москва : Издательство АСВ, 2021. – 366 с. – ISBN 978-5-4323-0405-6.  
Khozin V.G., Khokhryakov O.V., Sibgatullin I.R. “Carbonate” cements with low water demand - Moscow: ASV Publishing House, 2021. - 366 p. - ISBN 978-5-4323-0405-6].
18. Ребиндер П.А. О влиянии изменений поверхностной энергии на спайность, твёрдость и другие свойства кристаллов // Сб. VI Съезд русских физиков. М. 1928. С. 29.  
Rebinder P.A. On the influence of changes in surface energy on cleavage, hardness and other properties of crystals // Coll. VI Congress of Russian Physicists. Moscow, 1928. P. 29.
19. Шахова Л.Д., Котляров Р.А., Черноситова Е.С. К вопросу о механизме действия интенсификаторов помола цемента // Цемент и его применение. 2023. № 1. С. 104-111. EDN MQKKOW.  
Shakhova L.D., Kotlyarov R.A., Chernositova E.S. On the Mechanism of Action of Cement Grinding Intensifiers // Cement and Its Application. 2023. No. 1. P. 104-111 EDN MQKKOW.
20. Толпыгина Н.М., Толпыгин Д.А. Влияние минеральных наполнителей на разжижение цементных суспензий с помощью ПАВ // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2022. № 9. С. 26-33. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-9-26-33.  
Tolypina N., Tolypin D. Influence of mineral fillers on the liquishing of cement systems with the help of surfactants // Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2022. No. 9. P. 26-33. DOI: 10.34031/2071-7318-2022-7-9-26-33
21. Юхневский П.И. О взаимосвязи характеристик молекулярной структуры химических добавок-пластификаторов с их эффективностью в цементных композициях // Наука и техника. 2012. № 1. С. 48-52. EDN UMF MNH.  
Yukhnevsky P.I. On the relationship between the characteristics of the molecular structure of chemical additives-plasticizers and their efficiency in cement compositions // Science and Technology. 2012. No. 1. P. 48-52. EDN UMF MNH
22. Бикбау М. Я. От вяжущих низкой водопотребности к наноцементам: путь развития // Технологии бетонов. 2014. № 5(94). С. 26-31. EDN TAO KJR.  
Bikbau M.Ya. From low water demand binders to nanocements: the way of development // Concrete technologies. 2014. No. 5(94). P. 26-31. EDN TAO KJR.

#### Информация об авторах

**Беляков Андрей Юрьевич**, аспирант, заведующий лабораторией, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: belyakoffandrrey@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0017-1419

**Гуляков Евгений Геннадьевич** – аспирант, инженер, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: gulyakovveg@kgasu.ru, ORCID: 0000-0002-7065-8022

**Хохряков Олег Викторович**, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: olvik@list.ru, ORCID: 0000-0001-5337-2850

**Хозин Вадим Григорьевич**, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

Email: khozin.vadim@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0874-316X

**Information about the authors**

**Andrey Yu. Belyakov**, post-graduate student, head of laboratory, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation.

Email: belyakoffandrrey@mail.ru, ORCID: 0000-0003-0017-1419

**Evgeny G. Gulyakov**, post-graduate student, engineer, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation.

Email: gulyakoveg@kgasu.ru, ORCID: 0000-0002-7065-8022

**Oleg V. Khokhryakov**, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation.

Email: olvik@list.ru, ORCID: 0000-0001-5337-2850

**Vadim G. Khozin**, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation.

Email: khozin.vadim@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0874-316X

*Дата поступления: 10.09.2025*

*Дата принятия: 25.12.2025*