

DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-4-415-432

UDC 544.23:691.26-022.532

Determination of the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bound by additive nano- SiO_2 in cement matrices

Authors:

Potapov Vadim Vladimirovich,

Doctor of Engineering, Professor, Chief Researcher, Research Geotechnological Center of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, vadim_p@inbox.ru;

Efimenko Yuriy Vasilyevich,

PhD in Engineering, Head of the Center «Building Materials and Technologies», Far Eastern Research Institute of Construction, efimenko_yu_v@mail.ru;

Gorev Denis Sergeevich,

PhD in Engineering, Senior Researcher, Research Geotechnological Center of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, denis.goreff2015@yandex.ru

Abstract: Comparison of the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in hardened cement matrices, which contains the additive SiO_2 nanoparticles and in matrix without additives was performed by the method of thermogravimetric analysis. Alite portland cement «SsangYong» and «Denki» were used. Hydrothermal sol of «Geosil» was introduced as an additive of nanoparticles of SiO_2 . The amount of introduced nano- SiO_2 was from 1.15 to 1.74 wt.% in respect to cement consumption. Water-cement ratio was provided at the level of $W/C = 0.39-0.26$. The compensating amount of polycarboxylate SVC-5Neu was 0.2–0.77 wt. %. The $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content was calculated from the mass loss of the cement matrix sample in the temperature range 460–510°C. It was determined that the sol «Geosil» additive reacts quickly with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH) in cement matrix, significantly (up to 40%) reducing its content. By the period of 24 h sol «Geosil» binds 750 [mg CaO /g SiO_2] and continues to bind CH up to 100–700 days, to the value $\delta\text{CaO} = 1300$ [mg CaO /g SiO_2]. The pozzolan binding reaction $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with the formation of calcium hydrosilicates may be one of the mechanisms for increasing the strength of concrete when introducing SiO_2 nanoparticles.

Keywords: thermogravimetry, amorphous nanosilica, portlandite, calcium silicate hydrate, strength of concrete.

For citation: Potapov V.V., Efimenko Y.V., Gorev D.S. Determination of the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bound by additive nano- SiO_2 in cement matrices. Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2019, Vol. 11, no. 4, pp. 415–432. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-4-415-432.

Machine-readable information on CC-licenses (HTML-code) in metadata of the paper

Determination of the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bound by additive nano- SiO_2 in cement matrices by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2019, Vol. 11, no. 4, pp. 415–432. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-4-415-432" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Potapov V.V., Efimenko Y.V., Gorev D.S. is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.
Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2019/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2019/.
Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="denis.goreff2015@yandex.ru" rel="cc:morePermissions">denis.goreff2015@yandex.ru.

The paper has been received by editors: 20.06.2019.

The paper has been received by editors after peer-review: 09.07.2019.

The paper has been accepted for publication: 24.07.2019.

Определение количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ связанного добавкой nano-SiO_2 в цементном камне

Авторы:

Потапов Вадим Владимирович,

доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник,
Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, vadim_p@inbox.ru;

Ефименко Юрий Васильевич,

к.т.н., зам. руководителя Центра «Строительные материалы и технологии» ДальНИИС,
филиал «ЦНИИП Минстроя России» Дальневосточный научно-исследовательский,
проектно-конструкторский и технологический институт по строительству, efimenko_yu_v@mail.ru;

Горев Денис Сергеевич,

кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, goreff2015@yandex.ru

Резюме: Методом термогравиметрического анализа выполнено сравнение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в твердеющем цементном камне, который содержит добавку наночастиц SiO_2 и в бездобавочном камне. Использовали алитовые портланд-цементы «SsangYong» и «Denki». В качестве добавки наночастиц SiO_2 вводили гидротермальный золь «Геосил». Количество введенного nano-SiO_2 составляло от 1,15 до 1,74 мас.% относительно расхода цемента. Водоцементное отношение обеспечивали на уровне $V/C = 0,39-0,26$. Компенсирующее количество поликарбоксилата SVC-5Neu составляло 0,2–0,77 мас. %. Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ рассчитывали по потерям массы образца цементного камня в интервале температур 460–510°C. Определено, что добавка золя «Геосил» быстро реагирует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне, значительно (до 40%) снижая его содержание. К периоду 24 ч золь «Геосил» связывает до 750 [мг CaO / г SiO_2] и продолжает связывать СН вплоть до 100–700 сут, до значения $\delta\text{CaO} = 1300$ [мг CaO / г SiO_2]. Пуццолановая реакция связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гидросиликатов кальция может быть одним из механизмов повышения прочности бетона при вводе наночастиц SiO_2 .

Ключевые слова: термогравиметрия, аморфный нанокремнезем, портландит, гидросиликат кальция, прочность бетона.

Для цитирования: Потапов В.В., Ефименко Ю.В., Горев Д.С. Определение количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ связанного добавкой nano-SiO_2 в цементном камне // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 4. – С. 415–432. – DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-4-415-432.

Машиночитаемая информация о СС-лицензиях (HTML-код) в метаданных статьи

`
Determination of the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bound by additive nano-SiO_2 in cement matrices by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2019/">Potapov V.V., Efimenko Y.V., Gorev D.S. is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.
Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2019/">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2019/.
Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:denis.goreff2015@yandex.ru" rel="cc:morePermissions">denis.goreff2015@yandex.ru.`

Статья поступила в редакцию: 20.06.2019.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 09.07.2019.

Статья принята к публикации: 24.07.2019.

INTRODUCTION

Ultradispersed materials based on SiO_2^{am} amorphous type of silica fume (CSF) [1–7] usually in the presence of superplasticizers with VRS more than 20–30% significantly change the morphology and structure of cement compositions, providing increased density, compressive strength and corrosion resistance.

The main structure-forming characteristics of such materials are, in our opinion, the particle size and their chemical affinity (ability to bind CaO) to the alkaline (CaO , R_2O) liquid phase of cement (C). Finely dispersed particles CSF ($d = 0,15\text{--}0,3 \mu\text{m}$) fills intergranular space between «rough» cement particles ($d = 30\text{--}100 \mu\text{m}$), reducing the size of the structure and providing a constrained the conditions of interaction of CSF with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liquid phase C. The amorphous structure of CSF predetermines its fast interaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with the formation of calcium hydrosilicates (CSH) of colloidal gel dispersion. As a result of these processes, a submicrogel hydrosilicate suspension is formed, the viscosity of which provides non-sedimentary placement of reacting CSF and cement particles in the pores of the C and at the border with the filler. CSF particles have a chemical affinity with the pore fluid C ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH, NaOH), have a high ability of chemisorption to the CaO and perform the role of a silicate of centers of nucleation occurs on the surface of hydrosilicates. For CSF in cement materials, the most cited reaction is $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ without specifying the role of R_2O . There is evidence that in the presence of CSF large crystals of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do not occur, which contributes to the formation of a more solid fine-grained structure. The constructive role of CSF in concrete strength for CSF dosage of 10–20% is confirmed in many works [1–7], but its manifestation ($R_{\text{si}} > R_0$) begins not earlier than 7–30 days. According to the literature data, the strength of the resulting hydrosilicates significantly exceeds the strength of Cm and reaches according to [8] 700–800 MPa for CSH (I) and 1000–1300 MPa for CSH (II) [23, 24].

At the same time, a number of works are known showing the possibility of increasing the strength of concrete by introducing SiO_2 nanoparticles [9, 10, 11, 12]. The aim of our work was to determine the number of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bound by SiO_2 nanoparticles as a result of pozzolan reaction in cement matrix, which may explain the mechanism of increasing the strength of concrete. The influence of the pozzolan reaction on the strength of cement matrix during the introduction of microsilica was discussed in [13–22].

MAIN PART

Obtaining a sol of nanoparticles SiO_2 on the basis of the hydrothermal solution

From the separators of geothermal power plants (GeoPP), an aqueous medium containing dissolved orthosilicic acid (H_4SiO_4) was sent to the cooler, after which a polycondensation of silicic acid was carried out at a temperature of 70°C to form SiO_2 nanoparticles with diameters in the range of 5–100 nm. The separate with formed SiO_2 particles was fed to ultrafiltration baromembrane installation for concentrating and obtaining a stable aqueous sol of SiO_2 of «Geosil». Characteristics of the initial separate: salt content – 702 mg/l, pH = 9.2, SiO_2 content – 716 mg/l, concentration of dissolved silica – 160 mg/l. As a result of membrane concentration, concentrated aqueous silica sol with a density of 1075 g/l, SiO_2 content – 125 g/l was obtained.

Production of cement-sol pastes for physical and chemical research (carried out manually in a porcelain round-bottom cup)

Polycarboxylate SVC-5 Neu (PCX) was adopted as a superplasticizer. Hitches for kneading were: cement – 100 g (sol + water + PCX) – 26–29 g. Dosages of sol by SiO_2 were 1.15% to 1.74% by weight of cement. Used alite portland cement «SsangYong» and «Denki». The initial temperature of cement, water, sol and PCX was provided at the level of $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Water-cement ratio was provided at the level of W/C = 0.39 and 0.26. The temporary thickening of cement pastes, eliminated by intensive grinding, is determined: this phenomenon is related to the high sorption activity of SiO_2 sol. Physical and chemical study was carried out on powders, crushed from chipped fragments of cement matrices Cm weighing 3–5 g, and dried at 50°C in acetone.

Instrument and adopted by the diagnostic indices of the phase composition

Measurement was carried out on derivatograph OD102 in small platinum crucibles with lid (i.e., with limited access to atmospheric air) achieved when the rate of heating of about 9 deg/hour and the sensitivity for TG = 100 mg (sometimes 50 mg), on DTGA – 1/5 of the average mass of the drug in a Pt-crucible to about 250 mg, and for drugs ($\text{SiO}_2^{\text{am}} + (\text{Ca}(\text{OH})_2)$ – 50...100 mg. Normal operation of derivatograph by DTA, DTG and TG was tested on reference values for beta quartz and monohydrate calcium oxalate (catalog Liptay). Expected diagnostic DTGA – effects and their potential diagnostic significance and credibility (catalogues Gorshkov V.S., Larionova, Z.M., database DalNIIS):

In our case, according to the DTGA catalogues and database DalNIIS main thermoanalytical characteristics are presented:

- cement matrices has 2–4 DTH and DTA effects in the range of 20–300°C (usually hydrosilicates, aluminosulferites, hydroaluminates), one effect at 350–380°C (CSH), 480–500°C (Ca(OH)₂), 750°C (CaCO₃) and 850–890°C (CSH). We register the effects of 650–700°C in samples of air storage referred by us (for Besie and Babushkin) to the products of carbonatization CSH, AF_{t,m}, and C₄AFH₁₉.
- amorphous silica SiO₂ according to DalNIIS data, endoexoeffects are not recorded on DTGA, in addition to a small diffuse and ineffective of DTG and DTA at ≈100°C, due to the presence of free water. Weight loss continues up to 900°C. An effect beta-quartz (DTA – 570°C) is missing.

Calculation method of binding of CaO with amorphous nanosilica sol «Geosil» in cement materials

Accounting for the components of the studied cements.

The analyzed sample of cement material is a mixture of cement itself, introduced inorganic amorphous silica (sol «Geosil») and organic plasticizer SVS-5 Neu (PCX), introduced into the cement material to ensure equal mobility.

In the calculations of the content of portlandite are carried out:

1) accounting for dilution of cement with amorphous silica according to the formula $CH'_{si} = CH_{si}/\text{fraction of cement}$.

2) accounting for pyrolytic binding of a part of portlandite by carbon additive during firing in a derivatograph:
 $Ca(OH)_2 \rightarrow (CaO + H_2O \uparrow) + C + O_2 \rightarrow CaCO_3$ (500°C),
 $\Delta CH^{fire} = D_{PCX} \times 1.5, \%$

Determination of the amount of CaO bound by amorphous silica is carried out according to the results of DTA analysis of Ca(OH)₂ content in the cement component of cement matrices – non-additive and containing SiO₂ sol. The content of Ca(OH)₂ is determined by the value of the interval mass loss in the temperature range 460–510°C by multiplying its value by a factor of 4.11. The calculations take into account the dilution rules (A) and the ratio of W/C (B) in the analyzed samples.

A) Dilution rules: Accounting for Ca(OH)₂ in the initial cement and the amount of SiO₂ introduced. In accordance with the dilution rules, the calculation of Ca(OH)₂ for the compared cement matrices is carried out taking into account the content of Ca(OH)₂ in the initial (non-hydrated) cement, and for sol-containing materials, the amount of SiO₂ introduced is taken into account.

For cement materials with polycarboxylate, it is necessary to take into account the pyrolytic reaction of the

carbon additive with the released CaO at the time of firing in the derivatograph.

Designations and calculation formulas:

Denote (CH = Ca(OH)₂),

CH_{cem}, % – content of portlandite (CH) in the source of not hydrated cement, %;

CH₀, %, the content of CH in the C_m without the addition of SiO₂;

CH_{of} = CH₀ – CH_{cem}, % – actual content of the hydrolysis the CH to the C_m without additives;

CH_{si}, % – CH content in cement-sol matrixe;

CH_{sic} = CH/(1-proportion of SiO₂), % – the content of CH in the cement component of the cement-sol matrices.

CH_{sicr} = CH_{sic} – CH₀ • (1-proportion of SiO₂) – the actual content of the hydrolysed CH in the cement component of the cement-sol matrices.

The calculation of the amount of CaO bound by amorphous silica is carried out according to the formula:

$$\delta \text{ CaO} = 0.757 \cdot (CH_{of} - CH_{sic}) / SiO_2, \text{ g/g},$$

where CH_{of} and CH_{sic} – the actual content of Ca(OH)₂ in the cement component of the cement matrixe with no sol and matrixe with sol additive, %.; 0.757 – the proportion of CaO in Ca(OH)₂.

B) A given water-cement ratio W/C.

As our studies have shown, the more W/C, the higher the content of Ca(OH)₂ and the stronger the false estimate of pozzolanic activity of SiO₂. The content of Ca(OH)₂ is proportional to W/C and is increased by 0.4–1.4% with an increase in W/C by 1 %. This should be taken into account when determining the «cementing» efficiency of mineral dispersion in cement materials.

Taking into account the law of mixtures for cement-sol compositions.

In the studied materials Ca(OH)₂ is contained only in cement and is absent in SiO₂. Therefore, the content of Ca(OH)₂ measured in cement samples should be attributed to the proportion of cement (in our case, 0.988 and 0.983). We obtain the true value of CH in the cement component of the cement-based material, which is then compared with the value of the bound amorphous silica CaO for the control (non-additive) cement.

Carbonation. In real conditions, the content of CH can also be reduced as a result of carbonation from atmospheric air during hardening and preparation of cement matrices $Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3$ i.e. also CH↓.

As a result, the decline in CH can be misinterpreted as a pozzolanic reaction. The presence of carbon dioxide in the air can also lead to a decrease in Ca(OH)₂ and an increase in CaCO₃, that is, to a false assessment of the cause of the decrease in Ca(OH)₂: either PR, or CO₂. For this reason, we provide for the implementation of the DTGA

analysis to 900–950°C in order to determine the actual content of CaCO₃.

The influence of additives sol of «Geosil» on the phase composition of hardened cement matrix

Research carried out for the cement-sol samples on the basis of portland ce-ment alite «SsangYong» and «Denki» with different content SiO₂am and offsetting number of polycarboxylate SVC-5 Neu. The mineralogical composition of PC and dosage of components are given in table 1a,b. The analysis of the features of the form of DTGA spectra for the C_{m0}, C_{mSi} and calculations of the quantitative parameters of the interval mass loss. As a result of qualitative assessment of the shape of the DTGA spectra and quantitative analysis of interval mass losses for hydrates, the following is obtained:

General appearance and form (habitus) of DTGA spectra of the C_m of the traditional conventional cement matrices with the content C₃A about 9% and is represented by endometrectomy 140°C (CSH, AF_{t,m}), 180°C (C₄AFH₁₉), 500°C (Ca(OH)₂), 750 and 780°C (CaCO₃) and 840°C (CH).

It should be noted that, as we previously predicted, the silicate hydrate pozzolan origin (GSK (PR)) has a composition and DTGA characteristics similar to the silicate hydrate of hydration origin (CSH H₂O). In thermal spectra of DTA not found exoeffect 880–900°C, characteristic of some of hydrosilicates. The DTGA spectra of C_{mSi} samples do not differ from the C_{m0} samples in all periods of hardening (from 1 to 700 days) and mainly characterize the predominant presence of hydrate tumors of cement origin.

The presence of SiO₂am does not cause changes in the form of low-temperature doublet 140°C (CSH, AF_{t,m}), 180°C (C₄AFH₁₉).

It was also noted that the high-temperature hydrosilicate andoeffect DTG (–840°C) in a sample of C_{m0} is stronger in comparison with C_{mSi}, which may indicate a possible substitution of HSC (–840°C) to another HSC without such thermoanalytical marker. Probably, this compound has a composition of CSH (CaO/SiO₂ = 2) and a reduced content of bound water. In C_{mSi} low-temperature spectra (from 100 to 140°C) characterizing the presence of the expected CSH of the puzolanic genesis are almost identical to the samples of C_{m0}, but probably the corresponding «narrow» interval losses (20–160, 20–300°C) can indicate their occurrence.

Thus, the expected pozzolanic reaction of SiO₂ with Ca(OH)₂ in the composition of C_{mSi} caused a significant decrease in Ca(OH)₂, but practically did not change the shape of the DTGA spectra of other compounds.

Abbreviations adopted:

CH – portlandite Ca(OH)₂.

PR – pozzolanic reaction (CH+SiO₂ → CaO • SiO₂ • H₂O+Ca(OH)₂);

CSH (H₂O) – parent (cement) hydrate hydrosilicate (C₃S+H₂O → CaO • SiO₂ • H₂O+Ca(OH)₂);

CSH (PR) – a silicate hydrate pozzolanic origin (see a position PR).

From the data of tables 1a, b and 2 it can be seen that the content of CH in the C_{m0} increases over time, and for the C_{m0} Denki (W/C = 0.26) from the period of 30 days there was a slowdown in the increase of CH with a tendency of subsequent weak decrease. This is probably due

Table 1a

The results of thermogravimetric determination of the content of portlandite Ca(OH)₂ in cement matrices without additives and with the addition of sol «Geosil» for a period from 1 to 720 days, (hardening over water (24 hours), then in water (28 days) and over water in a darkened desiccator. Portland cement S. Korea (Ssangyong) C₃S = 58%; C₂S = 15.5%; C₃A = 8.6%; C₄AF = 9.5%; W/C = 0.39; SiO₂ = 1.15%; D_{PCX} = 0.55%

| Days | Content of Ca(OH) ₂ in the sample, measured, % | | Conversion to cement ② CH _{Si} /0.988, % | Direct difference ④, % | Binding of δCaO with silica ⑤ CaO/SiO ₂ mg/g |
|------|---|--|--|------------------------|--|
| | without additives D _{PCX} = 0 ① | with addition sol SiO ₂ = 1.15, D _{PCX} = 0.22 ① ΔCH _{fire} = 0.33 ③ | | | |
| | CH ₀ | CH _{Si} | CH' _{Si} | ΔCH | δCaO |
| 1 | 5.73 | 4.17 | 4.22 | 22.9 | 777 |
| 3 | 7.5 | 5.89 | 5.96 | 17.8 | 796 |
| 12 | 9.0 | 7.47 | 7.56 | 13.9 | 731 |
| 28 | – | 9.0 | – | – | – |
| 720 | 12.0 | 9.5 | 9.61 | 17.4 | 1360 |

Table 1b

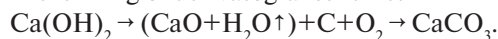
The results of thermogravimetric determination of the content of portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cement matrices without additives and with the addition of sol «Geosil» for a period from 1 to 570 days, (hardening over water (24 hours), then in water (28 days) and over water in a darkened desiccator. Portland cement Japan (Denki) $\text{C}_3\text{S} = 66\%$; $\text{C}_2\text{S} = 10\%$; $\text{C}_3\text{A} = 9.0\%$; $\text{C}_4\text{AF} = 10.0\%$; $\text{W/C} = 0.26$; $\text{SiO}_2 = 1.74\%$; $\text{D}_{\text{PCX}} = 1.88\%$

| Days | Content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the sample, measured, % | | Conversion to cement ② $\text{CH}'_{\text{Si}}/0.983, \%$ | Direct difference ④, % | Binding of δCaO with silica ⑤ $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \text{ mg/g}$ |
|------|--|---|--|------------------------|---|
| | without additives sol $\text{D}_{\text{PCX}} = 0.156$ ① $\Delta\text{CH}^{\text{fire}} = 0.23$ ③ | with addition sol $\text{SiO}_2 = 1.74,$ $\text{D}_{\text{PCX}} = 0.77$ ① $\Delta\text{CH}^{\text{fire}} = 1.16$ ③ | | | |
| | CH_0 | CH_{Si} | CH'_{Si} | ΔCH | δCaO |
| 1 | 4.53 | 3.03 | 3.08 | 19 | 226 |
| 3 | 6.76 | 4.67 | 4.75 | 18 | 470 |
| 7 | 7.85 | 5.41 | 5.50 | 18 | 618 |
| 11 | 7.95 | 5.73 | 5.82 | 16 | 617 |
| 15 | 8.31 | 5.87 | 5.97 | 17 | 613 |
| 28 | 8.65 | 6.06 | 6.16 | 17 | 680 |
| 70 | 8.68 | 5.52 | 5.61 | 21 | 933 |
| 150 | 8.52 | 5.44 | 5.52 | 21 | 900 |
| 570 | 9.72 | 6.63 | 6.74 | 18 | 890 |

① D_{PCX} – dose SVC 5 Neu in dry form relative to cement.

② Accounting for the dilution of $\text{CH}'_{\text{Si}} = \text{CH}_{\text{Si}}/\text{proportion of cement}$.

③ Accounting pyrolytic binding part of the portlandite by carbon additives of PCC in the firing of derivatograf scheme:



$$\Delta\text{CH}^{\text{fire}} = \text{D}_{\text{PCX}} \times 1.5, \%$$

$$\text{④ Direct difference } \Delta\text{CH} = \frac{(\text{CH}'_{\text{Si}} / \text{CH}_{\text{Si}} - 1) \cdot 100}{\text{SiO}_2}, \%$$

⑤ Binding of $\delta\text{CaO} = \Delta\text{CH} \times 0.757, \text{ mg/l}$.

$$\delta\text{CaO} = \frac{(\text{CH}_0 + \Delta\text{CH}^{\text{fire}}) - (\text{CH}_{\text{Si}} + \Delta\text{CH}^{\text{fire}})}{\text{SiO}_2} \times 0.757, \text{ mg/g}$$

to the lack of water in the pores of the $\text{C}_{\text{m}0}$ with low W/C . The CH content in the cement-sol samples of both PC repeats the dynamics of CH in the $\text{C}_{\text{m}0}$, but the CH content in the C_{mSi} below CH in the $\text{C}_{\text{m}0}$ by 20–30%. The lower CH content in C_{mSi} is the result of chemisorption binding of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by amorphous silica.

For the period from 1 day to 150 (710) days the value of sorption activity δCaO [$\text{mg CaO} / \text{g SiO}_2$] (lower graph in Fig.) fixed at 750, 1000 and 1300 ± 100 [$\text{mg CaO} / \text{g SiO}_2$] for periods of hardening 1, 28 and 150 days. The main reaction of SiO_2^{am} with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ passes (by $70 \pm 0.5\%$) during the first 24 hours and then continues to increase slightly. Thus, in the sample C_{mSi} (with $\text{W/C} = 0.26$) the content of CH , as well as from the $\text{C}_{\text{m}0}$, followed by equally dynamics CH in $\text{C}_{\text{m}0}$.

In accordance with pozzolanic reaction in the interaction of CaO with SiO_2 to form a silicate hydrate CSH (PR) with endoeffect DTG (-130°C) and an exoeffect DTA ($+850^\circ\text{C}$). But a preliminary visual qualitative assessment of the habitus of DTGA spectra C_{mSi} not revealed its significant differences from spectra of the $\text{C}_{\text{m}0}$. The low-temperature doublet 130 and 180°C DTG also remained unchanged: this indicates the absence of interaction SiO_2^{am} and $\text{C}_4\text{AFH}_{19}$ and $\text{AF}_{\text{t,m}}$.

It is determined that for the studied period from 1 to 150 (700) days the increase of these indicators also characterizes the formation of hydrate compounds of hardening cement matrix. For the period from 1 to 150 days, the values of thermogravimetric indicators increase by 30–98% depending on their «structural» purpose.

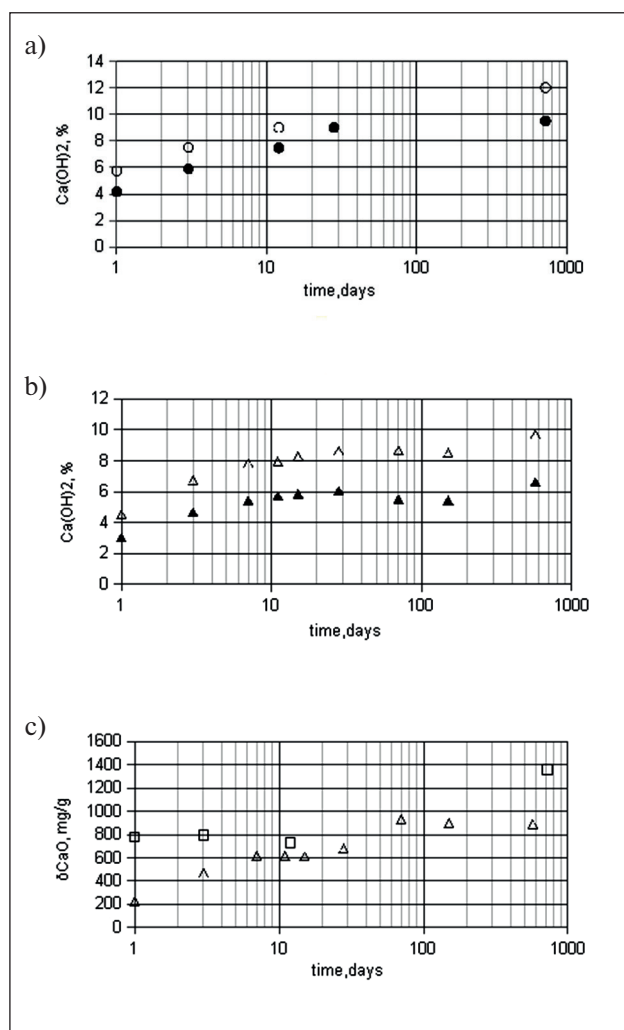


Fig. Influence of sol «Geosil»: on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content (Fig. a, b); the amount of chemisorption δCaO , mg/g during the hardening of cements (Fig. c):

- a) – $\text{Ca}(\text{OH})_2 = f(\tau)$: South Korea (SsangYong):
 $\text{C}_3\text{S} = 58\%$, $\text{C}_3\text{A} = 8.6\%$, $\text{W/C} = 0.39$:
 ○ – cement matrix without SiO_2 and SVC-5Neu;
 ● – cement matrix with sol addition/additive
 $\text{SiO}_2 = 1.15\%$; SVC-5Neu = 0.2%;
- b) – $\text{Ca}(\text{OH})_2 = f(\tau)$: Japan (Denki): $\text{C}_3\text{S} = 66\%$,
 $\text{C}_3\text{A} = 9.0\%$, $\text{W/C} = 0.26$:
 △ – cement matrix without SiO_2 ,
 content of SVC-5Neu = 0.16 %;
 ▲ – cement matrix with sol addition/additive
 $\text{SiO}_2 = 1.74\%$, content SVC-5Neu = 0.77%;
- c) – dynamics δCaO in cement matrix samples with-
 out additives and with the addition of sol «Geosil»:
 □ – cement SsangYong, $\text{SiO}_2 = 1.15\%$,
 SVC-5Neu = 0.2%;
 △ – cement Denki, $\text{SiO}_2 = 1.74\%$,
 SVC-5Neu = 0.77%

The dynamics of the increment of hydrated compounds in the sol-containing C_{mSi} lower by 10–20 % compared to C_{m0} (table 2). This can be related to the reduced content of portlandite in samples with sol Geosil.

It was previously found analytically that the indicators of 300'' (the proportion of hydrosilicates in the cement matrix equal to the weight loss when heated to 300°C) in C_{mSi} has a higher value compared to C_{m0} , increasing to a period of 150 days. This excess of 300'' for CmSi (level +8%) can be attributed to the appearance of additional CSH (PR) of pozzolanic origin and was noted by us earlier for CSF [7, 25].

Thus, it was found that during hardening in the period of 1–150 days, the formation of hydrosilicates (according to TG300) as well as for $\text{Ca}(\text{OH})_2$, depends on the addition of sol «Geosil».

Table 2 shows that the rate of hydration (for CBW) in C_{mSi} is subject to dilution rules, and reduced by 4–8% compared to C_{m0} .

The content of CH in C_{mSi} is lower by 30–40%, and the content of hydrogranates (indicator 300'') shows a tendency to increase from a period of 3 days to 8% as the result of pozzolanic reaction. The total content of lime products of hydration (TG_i) during the whole period of hardening remains approximately at the same level (corresponds to the scheme of cement hydrolysis), but in samples of C_{mSi} is lower by 2–13%.

More revealing is the behavior of the indicator P_3 ' (the ratio of products of hydration in the lime and hydrogranates forms): C_{mSi} have P_3 ' below to 16–35% compared to the C_{m0} .

The expected increment of hydrogranates as a result of the pozzolanic reaction (in terms of 300'') is confidently recorded to (3–8%) from the period of 3 days.

The rate of increment of hydrosilicates of samples C_{mSi} 10–20% lower than the C_{m0} . The increase to the period of 150 days of the indicator 300'' can characterize the formation of an additional amount of hydrosilicate CSH (PR) of pozzolanic origin. The increased (by 40–100%) content of CaCO_3 in the C_{mSi} measured by DTGA associated with the behavior of the applied polycarboxylate superplasticizer during firing in the derivatograph furnace during the analysis, although it was determined that the PCX completely «burns out» when the temperature reaches 300°C.

It was determined that the addition of sol «Geosil» reacts quickly with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in cement matrices, significantly (up to 40%) reducing its content.

By the period of 24 hours sol «Geosil» binds 250–750 [mg CaO/g SiO_2] and continues to bind CH up to 100–700 days, up to $\delta\text{CaO} = 1300 \pm 100$ [mg CaO/g SiO_2].

While there was a trend to higher content of difficult to diagnose hydrosilicates CSH (PR) pozzolanicity of origin (table. 2), which confirms our previously measured

Table 2

The data of thermogravimetric analysis and the results of calculations of the parameters of the structure of cement matrix (PC Denki) without additional and with the addition of sol «Geosil» and plasticizer SVC-5 Neu at equal W/C = 0.26

| Age, day | 1 day | | | 3 day | | | 28 day | | | 70 day | | | 150 day | | |
|-----------------------------|------------------|------------------|----------|-------|------------------|----------|--------|------------------|----------|--------|------------------|----------|---------|------------------|----------|
| composition | w/a | SiO ₂ | Si/wa, % | w/a | SiO ₂ | Si/wa, % | w/a | SiO ₂ | Si/wa, % | w/a | SiO ₂ | Si/wa, % | w/a | SiO ₂ | Si/wa, % |
| № DTGA | 4278 | 4276 | – | 4280 | 4274 | – | 4299 | 4269 | – | 4310 | 4309 | – | 4324 | 4323 | – |
| Range of temperature, °C | Interval loss, % | | | | | | | | | | | | | | |
| 20–300 | 6.53 | 7.33 | +12 | 9.42 | 9.42 | 0.0 | 10.64 | 10.5 | –1.3 | 9.44 | 9.79 | +3.7 | 9.83 | 9.76 | –0.7 |
| 20–900 | 12.6 | 14.1 | +12 | 17.4 | 17.3 | –0.6 | 19.1 | 18.32 | –4 | 18.7 | 18.8 | +0.1 | 19.07 | 19.0 | |
| CBW/1.86* | 8.75 | 9.88 | +13 | 13.4 | 12.84 | –4 | 15.9 | 14.55 | –8 | 15.4 | 14.54 | –4 | 15.6 | 14.41 | –8 |
| Ca(OH) ₂ /0.98* | 4.53 | 3.03 | –33 | 6.76 | 4.67 | –31 | 8.65 | 5.07 | –41 | 8.68 | 5.52 | –36 | 8.52 | 5.44 | –36 |
| CaCO ₃ /3.89* | 3.72 | 5.13 | +38 | 4.35 | 6.43 | +48 | 1.53 | 3.46 | +126 | 2.68 | 5.52 | +106 | 2.42 | 5.87 | +142 |
| LCI | 9.23 | 8.16 | – | 11.1 | 11.0 | – | 10.5 | 8.4 | – | 11.4 | 11.0 | – | 10.9 | 11.3 | – |
| IC | 41 | 63 | +54 | 39 | 58 | +49 | 14.5 | 40.5 | +180 | 24 | 50 | +108 | 22 | 52 | +136 |
| CH _{all} , % | 7.28 | 6.83 | –6.2 | 9.98 | 9.43 | –5.5 | 9.78 | 7.63 | –22 | 11.6 | 9.60 | –17 | 10.3 | 9.78 | –5 |
| 300'', % | 74.6 | 62.4 | –16% | 70.2 | 72.0 | +2.6 | 66.9 | 72.4 | +8.2 | 62.3 | 67.5 | +8.3 | 62.7 | 67.7 | +8.0 |
| TGi, % | 17.3 | 16.8 | –3% | 18.1 | 17.8 | –1.6 | 14.9 | +2.7 | –15 | 18.6 | 16.1 | –13 | 16.1 | 16.5 | +2 |
| P ₃ ', rel. un.' | 1.11 | 0.93 | –16 | 1.06 | 1.02 | –4 | 0.92 | 0.73 | –21 | 1.23 | 0.98 | –20 | 1.07 | | –35 |

* in the first column, the denominator indicates the values of the components in the original (non-hydrated) cement.

CBW = $TG_{20-900} - 0.41 \times TG_{600-900}$, LCI = $Ca(OH)_2 + CaCO_3$, %, 300'' = TG_{20-300} / CBW , IC = $CaCO_3 / LCI \times 100$, %,

$CH_{all} = Ca(OH)_2 + 0.74 \times CaCO_3$, $P_3' = CH_{all} / TG_{20-300}$, $TG_1 = (0.243 \times CH_{all}) / CBW$,

$(Si / w.a. - 1) \cdot 100$, %, where Si and w.a. – indicators for cement-sol and cement without additive respectively,

LCI – lime carbonate index,

CBW – chemically bound water

characteristics for cement-mineral materials at the age of 28–360 days [25].

It is likely that the completeness of the reaction of SiO₂ with Ca(OH)₂ is proportional to the W/C ratio, which should be taken into account in the technology of cement-sol materials. The difference δCaO for PC SsangYong and Denki in the period up to 7–10 days due to a higher (2 times) ratio of Ca(OH)₂ / SiO₂ in the pores of the C_{mSi}.

The studied dosages of SiO₂ am 1.74% do not have a depressive effect on the protective properties (according to Ca(OH)₂) of such materials with respect to steel reinforcement of concrete.

The calculations take into account the content of Ca(OH)₂ and CaCO₃ in the original PC:

- for South Korea (SsangYong) Ca(OH)₂ = 0.53%, CaCO₃ = 3.1%;
- for Japan (Denki) Ca(OH)₂ = 0.98 %, CaCO₃ = 6.86%.

Error reading interval loss Ca(OH)₂ mass (ΔT = 450...510°C) is 1.5..2 rev. percent's. The actual measured difference between samples without additive of SiO₂ and

with SiO₂ additive in Ca(OH)₂ is 25...30 % with error in determining the content of Ca(OH)₂ to 2%.

CONCLUSION

1. It was determined that in cement materials chemisorption activity of «Geosil» sol is high enough and by the period of 1 day shows the values δCaO = 750±100 [mg CaO / g SiO₂], and then continues to increase, reaching the period of 100 days values δCaO = 1200±100 [mg CaO / g SiO₂]. The main reaction of SiO₂ with Ca(OH)₂ (at ≈60–70%) in cement matrices takes place in the first 24 hours. The pozzolan reaction between amorphous nanosilica and portlandite, the product of which are hydrosilicates, can explain the increase in the strength of concrete when nanosilica is added.

2. When determining the amount of Ca(OH)₂ bound by SiO₂, it is necessary to take into account the water-cement ratio, the amount of Ca(OH)₂ present in the composition of the initial (non-hydrated) cement, the amount of SiO₂ relative to the cement, carbonatization

of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pyrolytic binding of the part of portlandit by carbon additive superplasticizer during firing in the derivatograph.

3. The main reaction on the interaction of SiO_2 with the liquid phase of portland cement by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is confirmed by other parameters of the structure: an increase in the proportion of hydrosilicates (300''), a decrease

in the total lime component and a decrease in the ratio of pozzolan reaction products in lime and hydrosilicate forms (P_3'). The trend of transformation of the indicators of the phase composition of cement-sol materials (reduction of lime components and increase in the proportion of hydrosilicates) is consistent with the general concepts of the interaction of SiO_2 with lime.

ВВЕДЕНИЕ

Ультрадисперсные материалы (УДМ) на основе аморфных $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ типа микрокремнезема (CSF) [1–7] обычно в присутствии суперпластификаторов с водоредуцирующей способностью более 20–30% существенно изменяют морфологию и структуру цементных композиций, обеспечивая повышенные показатели плотности, прочности и коррозионной стойкости.

Основными структурообразующими характеристиками таких материалов являются, на наш взгляд, размер частиц и их химическое сродство (способность к связыванию CaO) к щелочной (CaO , R_2O) жидкой фазе цемента (Ц). Высокодисперсные частицы CSF ($d = 0,15\text{--}0,3$ мкм) заполняют межзерновое пространство между «грубыми» частицами цемента ($d = 30\text{--}100$ мкм), уплотняя структуру и обеспечивая стесненные условия взаимодействия CSF с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ жидкой фазы Ц. Аморфная структура CSF предопределяет его быстрое взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гидросиликатов кальция (ГСК) коллоидно-гелевой дисперсности. В результате этих процессов образуется субмикроскопическая гидросиликатная взвесь, вязкость которой обеспечивает безседиментационное размещение реагирующих частиц CSF и цемента в порах Ц и на границе с заполнителем. Частицы CSF имеют химическое сродство с поровой жидкостью Ц ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH , NaOH), обладают высокой способностью к хемосорбции CaO и выполняют роль силикатных центров зародышеобразования возникающих на их поверхности гидросиликатов. Для CSF в цементных материалах наиболее цитируемой является реакция $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ без указания роли R_2O . Конструктивная роль CSF по прочности бетона для дозировки CSF 10–20% подтверждается во многих работах [1–7], но ее проявление по прочности ($R_{\text{си}} > R_{\text{б/д}}$) начинается не ранее 7–30 сут. Согласно литературным данным, прочность на разрыв образующихся гидросиликатов существенно превышает прочность Цк и достигает по информации [8] 700–800 МПа для CSH (I) и 1000–1300 МПа для CSH (II) [23, 24].

В тоже время известен ряд работ, показывающих возможность повышения прочности бетона вводом наночастиц SiO_2 [9, 10, 11, 12]. Целью нашей работы было определение количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, связанного наночастицами SiO_2 в результате пуццолановой реакции в цементном камне, что может объяснять механизм повышения прочности бетонов. Влияние пуццолановой реакции на прочность цементного камня при вводе микрокремнезема обсуждалась в работах [13–22].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Получение золя наночастиц SiO_2 на основе гидротермального раствора

Из сепараторов геотермальных электрических станций (ГеоЭС) водную среду, содержащую растворенную ортокремниевую кислоту (H_4SiO_4), направляли в охладитель, после чего при температуре 70°C проводили поликонденсацию кремнекислоты с образованием наночастиц SiO_2 с диаметрами в диапазоне 5–100 нм. Сепарат с сформировавшимися частицами SiO_2 кремнезема подавали в ультрафильтрационную баромембранную установку для концентрирования и получения стабильного водного золя SiO_2 «Геосил». Характеристики исходного сепарата: солесодержание – 702 мг/л, pH = 9,2, содержание SiO_2 – 716 мг/л, концентрация растворенной кремнекислоты – 160 мг/л. В результате мембранного концентрирования получали концентрированный водный золь кремнезема с плотностью 1075 г/л, содержанием SiO_2 – 125 г/л.

Изготовление цементно-золевых паст для физико-химических исследований (проводили вручную в фарфоровой круглодонной чашке)

В качестве суперпластификатора был принят поликарбоксилат SVC-5 Neu (ПКК). Навески для замесов составляли: цемент – 100 г, (золь + вода + ПКК) – 26–29 г. Дозировки золя по SiO_2 были от 1,15% до 1,74% от массы цемента. Использовали

алитовые портландцементы «SsangYong» и «Denki». Начальную температуру цемента, воды, золя и ПКК обеспечивали на уровне $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Водоцементное отношение обеспечивали на уровне $V/C = 0,39$ и $0,26$. Определено временное загустевание цементно-золевых паст, устраняемое интенсивным перетиранием: это явление нами отнесено к высокой сорбционной активности золя SiO_2 . Физико-химическое исследование проводили на порошках, расктертых из отколотых фрагментов цементного камня Цк массой 3–5 г и высушенных при 50°C в ацетоне.

Аппаратура и принятые диагностические показатели фазового состава

Съемки проводили на дериватографе ОД102 в малых платиновых тиглях с крышкой (т.е. при ограниченном доступе атмосферного воздуха) при достигнутой скорости нагрева около 9 град/час и чувствительностях по ТГ = 100 мг (иногда 50 мг), по ДТГА – 1/5 при средней массе препарата в Pt-тигле около 250 мг, а для препаратов $(\text{SiO}_2^{\text{ам}} + (\text{Ca}(\text{OH})_2))$ – 50...100 мг. Нормальность работы дериватографа по ДТА, ДТГ и ТГ была проверена по эталонным значениям для бета-кварца и моногидрата оксалата кальция (каталог Липтэя). Ожидаемые диагностические ДТГА – эффекты и их потенциал диагностической значимости и достоверности (каталоги Горшкова В.С., Ларионовой З.М., база данных ДальНИИС):

В нашем случае согласно ДТГА каталогам и базе данных ДальНИИС основные термоаналитические характеристики представлены:

- цементный камень имеет 2–4 эффекта ДТГ и ДТА в интервале $20\text{--}300^\circ\text{C}$ (обычно гидросиликаты, алюмосульфоферриты, гидроалюминаты), один эффект при $350\text{--}380^\circ\text{C}$ (CSH), $480\text{--}500^\circ\text{C}$ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 750°C (CaCO_3) и $850\text{--}890^\circ\text{C}$ (CSH). Регистрируемые нами эффекты $650\text{--}700^\circ\text{C}$ в образцах воздушного хранения отнесены нами (по Бэсси и Бабушкину) к продуктам карбонизации CSH, $\text{AF}_{\text{т,м}}$ и $\text{C}_4\text{AFH}_{19}$.
- аморфный кремнезем $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ – согласно данным ДальНИИС на ДТГА не фиксируются эндоэкзоэффекты, кроме небольших диффузных эндоэффектов ДТГ и ДТА при $\approx 100^\circ\text{C}$, обусловленных наличием свободной воды. Потеря массы продолжается вплоть до 900°C . Эндоэффект бета-кварца (ДТА – 570°C) отсутствует.

Методика расчетов связывания СаО аморфным нанокремнеземом золя «Геосил» в цементных материалах

Учет компонентов исследуемых цементов.

Анализируемая проба цементного материала представляет собой смесь собственно цемента,

введенного неорганического аморфного кремнезема (золь Геосил) и органического пластификатора SVC-5Neu (ПКК), вводимого в цементный материал для обеспечения равноподвижности.

В расчетах содержания портландита проводятся:

1) учет разбавления цемента аморфным кремнеземом по формуле $\text{CH}'_{\text{Si}} = \text{CH}_{\text{Si}}/\text{доля цемента}$.

2) учет пиролитического связывания части портландита углеродом добавки при обжиге в дериватографе: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}\uparrow) + \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$: $\Delta\text{CH}^{\text{пир}} = D_{\text{ПКК}} \times 1,5\%$.

Определение количества связываемого аморфным кремнеземом СаО проводится по результатам ДТГА-анализа содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементной составляющей цементных камней – бездобавочно-го и содержащих золь SiO_2 . Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ определяют по значению интервальной потери массы в диапазоне температуры $460\text{--}510^\circ\text{C}$ путем умножения ее величины на коэффициент 4,11. В ходе расчетов учитывают правила разбавления (А) и соотношение В/Ц (Б) в анализируемых образцах.

А) Правила разбавления: учет $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в исходном цементе и количества вводимого SiO_2 . В соответствии с правилами разбавления расчет $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для сравниваемых цементных камней ведут с учетом содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в исходном (негидратированном) цементе, а для золь-содержащих материалов проводят учет количества введенного SiO_2 .

Для цементных материалов с поликарбоксилатом необходимо учитывать пиролитическую реакцию углерода добавки с высвобождаемым СаО в момент обжига в дериватографе.

Обозначения и формулы расчетов

Обозначения ($\text{CH} = \text{Ca}(\text{OH})_2$):

$\text{CH}_{\text{исх}}$, % – содержание портландита (CH) в исходном негидратированном цементе, %;

CH_0 , % – содержание CH в Цк без добавки SiO_2 ;

$\text{CH}_{0,\text{факт}} = \text{CH}_0 - \text{CH}_{\text{исх}}$, % – фактическое содержание гидролизного CH в Цк без добавки;

CH^{Si} , % – содержание CH в цементно-золевом камне;

$\text{CH}^{\text{Si}}_{\text{ц}} = \text{CH}^{\text{Si}} / (1 - \text{доля } \text{SiO}_2)$, % – содержание CH в цементной составляющей цементно-золевого камня;

$\text{CH}^{\text{Si}}_{\text{цфакт}} = \text{CH}^{\text{Si}}_{\text{ц}} - \text{CH}_0 \cdot (1 - \text{доля } \text{SiO}_2)$ – фактическое содержание гидролизного CH в цементной составляющей цементно-золевого камня.

Расчет количества СаО, связанного аморфным кремнеземом, проводят по формуле:

$$\delta \text{CaO} = 0,757 \cdot (\text{CH}_{0,\text{факт}} - \text{CH}_{\text{ц}}^{\text{Si}}) / \text{SiO}_2, \text{ г/г},$$

где CH_0 факт и CH^{Si} – фактическое содержание $Ca(OH)_2$ в цементной составляющей бездобавочно-го и золосодержащего камня, %; 0,757 – доля CaO в $Ca(OH)_2$, отн. ед.

Б) Учет водоцементного отношения В/Ц.

Как показали проведенные нами исследования, чем больше В/Ц, тем выше содержание $Ca(OH)_2$ и тем сильнее ложная оценка пуццоланической активности SiO_2 . Содержание $Ca(OH)_2$ оказывается пропорционально В/Ц и ориентировочно повышается на 0,4–1,4% при увеличении В/Ц на 1%. Это необходимо учитывать при определении «цементирующей» эффективности минеральной дисперсии в цементных материалах с различным В/Ц.

Учет закона смесей для цементнозольевых композиций

В исследуемых материалах $Ca(OH)_2$ содержится только в цементе и отсутствует в SiO_2 . Поэтому измеренное в цементнозольевых пробах содержание $Ca(OH)_2$ надо относить к доле цемента (в нашем случае 0,988 и 0,983). Получаем истинное значение СН в цементной составляющей цементнозольевого материала, который затем сравниваем со значением связанного аморфным кремнеземом CaO для контрольного (бездобавочного) цемента.

Карбонатизация. В реальных условиях содержание СН может так же снижаться в результате карбонатизации от атмосферного воздуха при твердении и при препарировании цементного камня $Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3$, т.е. СН тоже ↓. В результате убыль СН мы можем ложно интерпрети-

ровать как пуццоланическую реакцию. Наличие углекислоты в воздухе может также привести к снижению $Ca(OH)_2$ и увеличению $CaCO_3$, то есть, к ложной оценке причины уменьшения $Ca(OH)_2$: или ПР, или CO_2 . По этой причине нами предусматривается выполнение ДТГА анализа до 900–950°C с целью определения фактического содержания $CaCO_3$.

Влияние добавки золя «Геосил» на фазовый состав твердеющего цементного камня

Исследования проведены для цементно-зольевых образцов на основе алитовых портландцементов «SsangYong» и «Denki» с различным содержанием SiO_2^{am} и компенсирующим количеством поликарбосилата SVC-5 Neu. Измеренные нами минералогический состав клинкера ПЦ и дозировки компонентов приведены в табл. 1а, б. Проведен анализ особенностей формы ДТГА спектров для Цк_{б/д}, Цк SiO_2 и выполнены расчеты количественных параметров интервальных потерь массы. В результате качественной оценки формы спектров ДТГА и количественного анализа интервальных потерь массы для гидратов получено следующее:

Общий вид и форма (габитус) ДТГА спектров Цк традиционны для обычных цементных камней с содержанием C_3A около 9% и представлены эндоэффектами 140°C (CSH , $AF_{1,m}$), 180°C (C_4AFH_{19}), 500°C ($Ca(OH)_2$), 750 и 780°C ($CaCO_3$) и 840°C (CSH).

Следует отметить, что, как нами ранее прогнозировалось, гидросиликат пуццоланического происхождения (ГСК (ПР)) имеет состав и ДТГА характеристики, близкие к составу гидратационного

Таблица 1а

Результаты термогравиметрического определения содержания портландита $Ca(OH)_2$ в цементных камнях без добавки и с добавкой «золя-геосил» для периода от 1 до 720 суток, (твердение над водой (24 часа), далее в воде (28 суток) и над водой в затемненном эксикаторе. Портландцемент Ю. Корея (Ssangyong): $C_3S = 58\%$; $C_2S = 15,5\%$; $C_3A = 8,6\%$; $C_4AF = 9,5\%$; В/Ц = 0,39; $SiO_2 = 1,15\%$; $D_{ПКК} = 0,55\%$

| Время, сут. | Содержание $Ca(OH)_2$ в образце, измеренное, % | | пересчет на цемент ② $CH_{Si}'/0,988, \%$ | Прямое различие ④, % | Связывание δCaO кремнеземом ⑤ CaO/SiO_2 мг/г |
|-------------|--|---|--|----------------------|---|
| | без добавки $D_{ПКК} = 0$ ① | с добавкой золя $SiO_2 = 1,15,$ $D_{ПКК} = 0,22$ ① $\Delta CH^{fire} = 0,33$ ③ | | | |
| | CH_0 | CH_{Si} | CH_{Si}' | ΔCH | δCaO |
| 1 | 5,73 | 4,17 | 4,22 | 22,9 | 777 |
| 3 | 7,5 | 5,89 | 5,96 | 17,8 | 796 |
| 12 | 9,0 | 7,47 | 7,56 | 13,9 | 731 |
| 28 | – | 9,0 | – | – | – |
| 720 | 12,0 | 9,5 | 9,61 | 17,4 | 1360 |

происхождения (ГСК H_2O). На тепловых спектрах ДТА не найден экзоэффект 880–900°C, характерный для некоторых гидросиликатов. ДТГА – спектры образцов Цк_{Si} практически не отличаются от образцов Цк_{6/д} во все периоды твердения (от 1 до 700 суток) и в основном характеризуют преимущественное наличие гидратных новообразований (ГНО) цементного происхождения.

Присутствие SiO_2^{am} не вызывает изменений формы низкотемпературного дуплета 140°C (CSH, $AF_{t,m}$), 180°C (C_4AFH_{19}).

Отмечено также, что высокотемпературный гидросиликатный эндоэффект ДТГ (–840°C) в образце из Цк_{6/д} выражен сильнее в сравнении с Цк_{Si}, что может свидетельствовать о вероятном замещении

ГСК (–840°C) на другой ГСК, не имеющего такого термоаналитического маркера. Вероятно, это соединение имеет состав C_2SH (с $CaO/SiO_2 = 2$) и пониженным содержанием химически связанной воды. У Цк_{Si} низкотемпературные спектры (от 100 до 140°C), характеризующие наличие ожидаемых ГСК пуццоланического генезиса, практически идентичны образцам Цк_{6/д}, но вероятно соответствующие им «узкие» интервальные потери (20–160, 20–300°C) могут свидетельствовать об их возникновении.

Таким образом, ожидаемая пуццоланическая реакция SiO_2^{am} с $Ca(OH)_2$ в составе Цк_{Si} вызвала значительное снижение $Ca(OH)_2$, но практически не изменила форму ДТГА-спектров остальных соединений.

Таблица 1б

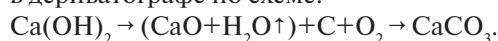
Результаты термогравиметрического определения содержания портландита $Ca(OH)_2$ в цементных камнях без добавки и с добавкой золя «Геосил» для периода от 1 до 570 суток, (твердение над водой (24 часа), далее в воде (28 суток) и над водой в затемненном эксикаторе. Портландцемент Японии (Denki): $C_3S = 66\%$; $C_2S = 10\%$; $C_3A = 9,0\%$; $C_4AF = 10,0\%$; $B/C = 0,26$; $SiO_2 = 1,74\%$; $D_{ПКК} = 1,88\%$

| Время, сут. | Содержание $Ca(OH)_2$ в образце, измеренное, % | | пересчет на цемент ② $CH'_{Si}/0,983, \%$ | Прямое различие ④, % | Связывание δCaO кремнеземом ⑤ CaO/SiO_2 мг/г |
|-------------|--|---|--|----------------------|---|
| | без добавки золя $D_{ПКК} = 0,156$ ① $\Delta CH^{fire} = 0,23$ ③ | с добавкой золя $SiO_2 = 1,74,$ $D_{ПКК} = 0,77$ ① $\Delta CH^{fire} = 1,16$ ③ | | | |
| | CH_0 | CH_{Si} | CH'_{Si} | ΔCH | δCaO |
| 1 | 4,53 | 3,03 | 3,08 | 19 | 226 |
| 3 | 6,76 | 4,67 | 4,75 | 18 | 470 |
| 7 | 7,85 | 5,41 | 5,50 | 18 | 618 |
| 11 | 7,95 | 5,73 | 5,82 | 16 | 617 |
| 15 | 8,31 | 5,87 | 5,97 | 17 | 613 |
| 28 | 8,65 | 6,06 | 6,16 | 17 | 680 |
| 70 | 8,68 | 5,52 | 5,61 | 21 | 933 |
| 150 | 8,52 | 5,44 | 5,52 | 21 | 900 |
| 570 | 9,72 | 6,63 | 6,74 | 18 | 890 |

① $D_{ПКК}$ – доза SVC 5 Neu в сухом виде относительно цемента.

② Учет разбавления $CH'_{Si} = CH_{Si}/\text{доля цемента}$.

③ Учет пиролитического связывания части портландита углеродом добавки ПКК при обжиге в дериватографе по схеме:



$$\Delta CH^{fire} = D_{ПКК} \times 1,5, \%$$

$$\text{④ Прямое различие } \Delta CH = \frac{(CH^{Si} / CH_{II} - 1) \cdot 100}{SiO_2}, \%$$

⑤ Связывание $\delta CaO = \Delta CH \times 0,757, \text{ мг/л}$.

$$\delta CaO = \frac{(CH_0 + \Delta CH^{fire}) - (CH_{Si} + \Delta CH^{fire})}{SiO_2} \times 0,757, \text{ мг/г}$$

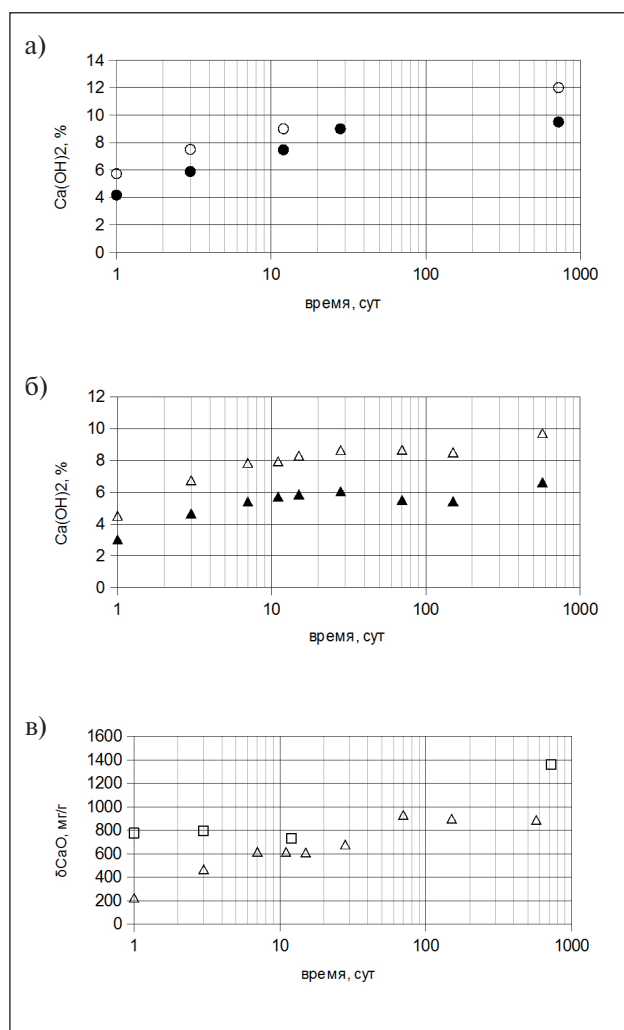


Рис. Влияние золя «Геосил»: на содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. а, б); величину хемосорбции δCaO , мг/г в процессе твердения цементов (рис. в):

- а) – $\text{Ca}(\text{OH})_2 = f(\tau)$: Южная Корея (SsangYong): $\text{C}_3\text{S} = 58\%$, $\text{C}_3\text{A} = 8,6\%$, $\text{В/Ц} = 0,39$:
 ○ – цементный камень б/д SiO_2 и без SVC 5Neu;
 ● – цементный камень с добавкой «золя» $\text{SiO}_2 = 1,15\%$; SVC 5Neu = 0,2%. Здесь данные по $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приведены без учета наличия SVC 5Neu;
- б) – $\text{Ca}(\text{OH})_2 = f(\tau)$: Япония (Denki): $\text{C}_3\text{S} = 66\%$, $\text{C}_3\text{A} = 9,0\%$, (индекс 250915), $\text{В/Ц} = 0,26$:
 △ – цементный камень б/д SiO_2 , содержание SVC 5Neu = 0,16%;
 ▲ – цементный камень с добавкой «золя» $\text{SiO}_2 = 1,74\%$, содержание SVC 5Neu = 0,77%.
 Здесь данные по $\text{Ca}(\text{OH})_2$ также приведены без учета наличия SVC 5Neu;
- в) – Динамика δCaO в образцах цементного камня без добавки и с добавкой золя «Геосил»:
 □ – Цемент SsangYong, $\text{SiO}_2 = 1,15\%$, SVC-5Neu = 0,2%;
 △ – Цемент Denki, $\text{SiO}_2 = 1,74\%$, SVC-5Neu = 0,77%

Принятые сокращения:

СН – портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

ПР – пуццоланическая реакция ($\text{СН} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);

CSH (H_2O) – гидросиликат материнский (цементный) гидратного происхождения ($\text{C}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$);

CSH (ПР) – гидросиликат пуццоланического происхождения (см. позицию ПР).

Из данных табл. 1а, б и 2 видно, что содержание СН в Цк_{б/д} с течением времени повышается, причем для Цк Denki (с В/Ц = 0,26) с периода 30 суток отмечено торможение наращивания СН с тенденцией последующего слабого понижения. Вероятно это связано с нехваткой воды в порах Цк с низким В/Ц. Содержание СН в цементно-золевых образцах обоих ПЦ повторяет динамику СН в Цк_{б/д}, но содержание СН в Цк_{Si} ниже СН₀ в Цк_{б/д} на 20–30%. Более низкое содержание СН в Цк_{Si} является результатом хемосорбционного связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ аморфным кремнеземом.

За период от 1 до 150 (710) суток величина сорбционной активности δCaO [мг CaO / г SiO_2] (нижний график в рис.) фиксируется на уровне 300–750, 1000 и 1300 ± 100 [мг CaO / г SiO_2] для периодов твердения 1, 28 и 150 суток. Основная реакция $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проходит (на $70 \pm 0,5\%$) в течение первых 24 часов и далее продолжает незначительно повышаться. При этом у образца Цк_{Si} (с В/Ц = 0,26) содержание СН симбатно следует динамике СН Цкб/д.

В соответствии с пуццоланической реакцией при взаимодействии CaO с SiO_2 должен образовываться гидросиликат CSH (ПР) с эндоэффектом ДТГ (-130°C) и экзоэффектом ДТА ($+850^\circ\text{C}$). Но предварительная визуальная качественная оценка габитуса ДТГА спектров Цк_{Si} не выявила его значимых отличий от спектров Цк_{б/д}. Низкотемпературный дуплет 130 и 180°C ДТГ так же остался неизменным: это свидетельствует об отсутствии взаимодействия $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ с C_4AF_{19} и $\text{AF}_{1,m}$.

Определено, что за изученный период от 1 до 150 (700) суток увеличение этих показателей также характеризует образование гидратных соединений твердеющего цементного камня. За период от 1 до 150 суток значения термогравиметрических показателей возрастает на 30–98% в зависимости от их «структурной» предназначенности.

Динамика приращения гидратных новообразований (ГНО) у золь-содержащих Цк_{Si} ниже на 10–20% в сравнении с бездобавочным Цк₀ (табл. 2). Это можно связать с пониженным содержанием портландита в образцах с золом «Геосил».

Предварительно найдено аналитически, что показатель 300'' (доля гидросиликатов в цементном камне, равная потере массы при нагреве до 300°C) у Цк_{Si}

Таблица 2

Данные термогравиметрического анализа и результаты расчетов параметров структуры цементного камня (ПЦ Denki) бездобавочного и с добавкой золя «Геосил» в присутствии пластификатора SVC-5Neu при равном $v/c = 0,26$

| Возраст, сут | 1 сутки | | | 3 суток | | | 28 суток | | | 70 суток | | | 150 суток | | |
|----------------------------|------------------------------|------------------|----------|---------|------------------|----------|----------|------------------|----------|----------|------------------|----------|-----------|------------------|----------|
| | б/д | SiO ₂ | Si/БД, % | б/д | SiO ₂ | Si/БД, % | б/д | SiO ₂ | Si/БД, % | б/д | SiO ₂ | Si/БД, % | б/д | SiO ₂ | Si/БД, % |
| № ДГТА | 4278 | 4276 | — | 4280 | 4274 | — | 4299 | 4269 | — | 4310 | 4309 | — | 4324 | 4323 | — |
| Интервал температуры, °С | Интервальные потери массы, % | | | | | | | | | | | | | | |
| 20–300 | 6,53 | 7,33 | +12 | 9,42 | 9,42 | 0,0 | 10,64 | 10,5 | –1,3 | 9,44 | 9,79 | +3,7 | 9,83 | 9,76 | –0,7 |
| 20–900 | 12,6 | 14,1 | +12 | 17,4 | 17,3 | –0,6 | 19,1 | 18,32 | –4 | 18,7 | 18,8 | +0,1 | 19,07 | 19,0 | — |
| ХСВ/1,86* | 8,75 | 9,88 | +13 | 13,4 | 12,84 | –4 | 15,9 | 14,55 | –8 | 15,4 | 14,54 | –4 | 15,6 | 14,41 | –8 |
| Ca(OH) ₂ /0,98* | 4,53 | 3,03 | –33 | 6,76 | 4,67 | –31 | 8,65 | 5,07 | –41 | 8,68 | 5,52 | –36 | 8,52 | 5,44 | –36 |
| CaCO ₃ /3,89* | 3,72 | 5,13 | +38 | 4,35 | 6,43 | +48 | 1,53 | 3,46 | +126 | 2,68 | 5,52 | +106 | 2,42 | 5,87 | +142 |
| ИКС | 9,23 | 8,16 | — | 11,1 | 11,0 | — | 10,5 | 8,4 | — | 11,4 | 11,0 | — | 10,9 | 11,3 | — |
| СК | 41 | 63 | +54 | 39 | 58 | +49 | 14,5 | 40,5 | +180 | 24 | 50 | +108 | 22 | 52 | +136 |
| СН _{полн} , % | 7,28 | 6,83 | –6,2 | 9,98 | 9,43 | –5,5 | 9,78 | 7,63 | –22 | 11,6 | 9,60 | –17 | 10,3 | 9,78 | –5 |
| 300'', % | 74,6 | 62,4 | –16 % | 70,2 | 72,0 | +2,6 | 66,9 | 72,4 | +8,2 | 62,3 | 67,5 | +8,3 | 62,7 | 67,7 | +8,0 |
| ТГ ₁ , % | 17,3 | 16,8 | –3 % | 18,1 | 17,8 | –1,6 | 14,9 | +2,7 | –15 | 18,6 | 16,1 | –13 | 16,1 | 16,5 | +2 |
| П ₃ ', отн. ед. | 1,11 | 0,93 | –16 | 1,06 | 1,02 | –4 | 0,92 | 0,73 | –21 | 1,23 | 0,98 | –20 | 1,07 | — | –35 |

* в первой колонке в знаменателе указаны значения компонентов в исходном (негидратированном) цементе.

$ХСВ = ТГ_{20-900^{\circ}C} - 0,41 \times ТГ_{600-900^{\circ}C}$, $ИКС = Ca(OH)_2 + CaCO_3, \%$, $300'' = ТГ_{20-300^{\circ}C} / ХСВ$, отн. ед., $СК = CaCO_3 / ИКС \times 100, \%$, $СН_{полн} = Ca(OH)_2 + 0,74 \times CaCO_3$, $ТГ_1 = (0,243 \times СН_{полн}) / ХСВ$; $П_3' = СН_{полн} / ТГ_{20-300^{\circ}C}$, отн. ед.

(Si / б.д. – 1) • 100, %, где Si и б.д. – показатели для цементно-золевого и бездобавочного состава соответственно.

ИКС – известково-карбонатный индекс;

ХСВ – химически связанная вода;

СК – степень карбонизации

имеет более высокое значение по сравнению с $Цк_{б/д}$, усиливающееся к периоду 150 суток. Этот избыток 300'' для $Цк_{Si}$ (на уровне +8%) можно отнести к появлению дополнительного CSH (ПР) пуццоланического происхождения и отмечен нами ранее для CSF [7, 25].

Таким образом установлено, что при твердении в период 1–150 суток формирование гидросиликатов (по ТГ300) так же, как и для Ca(OH)₂, зависит от добавки золя «Геосил».

Из табл. 2 видно, что показатель степени гидратации (по ХСВ) у $Цк_{Si}$ подчиняется правилам разбавления и понижен на 4–8% по сравнению с $Цк_{б/д}$.

Содержание СН в $Цк_{Si}$ ниже на 30–40%, а содержание гидрогранатов (показатель 300'') обнаруживает тенденцию повышения с периода 3 суток до 8%: результат пуццоланической реакции. Общее содержание известковых продуктов гидратации (ТГ₁) в течение всего периода твердения сохраняется примерно на одном уровне (соответствует схеме гидролиза цемента), но у образцов $Цк_{Si}$ ниже на 2–13%.

Более наглядно поведение показателя $П_3'$ (соотношение продуктов гидратации в известковой и гидрогранатной формах): у $Цк_{Si}$ показатель $П_3'$ ниже на 16–35% по сравнению с $Цк_{б/д}$.

Ожидаемое приращение гидрогранатов в результате пуццоланической реакции (по показателю 300'') уверенно регистрируется до (3–8%) с периода 3 суток.

Темп приращения гидросиликатов у образцов $Цк_{Si}$ на 10–20% ниже, чем у бездобавочного. Усиление к периоду 150 суток показателя 300'' может характеризовать образование дополнительного количества гидросиликата CSH (ПР) пуццоланического происхождения. Измеренное по ДТГА повышенное (на 40–100%) содержание CaCO₃ в $Цк_{Si}$ связано с особенностями поведения примененного суперпластификатора поликарбоксилата при обжиге в печи дериватографа при проведении анализа, хотя было определено, что ПКК полностью «выгорает» при достижении температуры 300°C.

Определено, что добавка золя «Геосил» быстро реагирует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне, значительно (до 40%) снижая его содержание.

К периоду 24 часа золя «Геосил» связывает 250–750 [мг CaO / г SiO_2] и продолжает связывать СН вплоть до 100–700 суток до значения $\delta\text{CaO} = 1300 \pm 100$ [мг CaO / г SiO_2].

При этом отмечена тенденция к повышению содержания труднодиагностируемого [21] гидросиликата CSH (ПР) пуццоланического происхождения (табл. 2), что подтверждает наши ранее измеренные характеристики для цементно-минеральных материалов в возрасте 28–360 суток [25].

Вероятно, что полнота реакции SiO_2 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ пропорциональна В/Ц отношению, что следует учитывать в технологии цементно-золевых материалов. Различие δCaO для ПЦ SsangYong и Denki в период до 7–10 суток обусловлено более высоким (в 2 раза) соотношением $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ в порах Цк_{ст}.

Изученные дозировки $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ до 1,74% не оказывают депрессивного воздействия на защитные свойства (по $\text{Ca}(\text{OH})_2$) таких материалов по отношению к стальной арматуре бетона.

В расчетах учтено содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 в исходных ПЦ:

- для Ю.Корея (SsangYong) $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,53\%$, $\text{CaCO}_3 = 3,1\%$;
- для Японии (Denki) $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,98\%$, $\text{CaCO}_3 = 6,86\%$.

Ошибка считывания интервальной потери $\text{Ca}(\text{OH})_2$ массы ($\Delta T = 450 \dots 510^\circ\text{C}$) составляет 1,5...2 отн. процентов. Измеренное фактическое различие бездобавочных и с добавкой образцов по $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достигает 25...30% при ошибке определения содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 2%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определено, что в цементных материалах хемосорбционная активность золя «Геосил» достаточно высока и уже к периоду 1 сутки показывает значения до $\delta\text{CaO} = 750 \pm 100$ [мг CaO / г SiO_2], и далее продолжает повышаться, достигая к периоду 100 суток значений $\delta\text{CaO} = 1200 \pm 100$ [мг CaO / г SiO_2]. Основная реакция SiO_2 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (на $\approx 60\text{--}70\%$) в цементном камне проходит в первые 24 часа. Пуццолановая реакция между аморфным нанокремнеземом и портландитом, продуктом которой являются гидросиликаты, может объяснить повышение прочности бетона при вводе нанодобавки.

2. При определении количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, связанного SiO_2 , необходимо учитывать водоцементное отношение, количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, присутствующего в составе исходного (негидратированного) цемента, количество SiO_2 относительно цемента, карбонатизацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$, пиролитическое связывание части портландита углеродом добавки суперпластификатора при обжиге в дериватографе.

3. Основная реакция по взаимодействию $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ с жидкой фазой портландцемента по $\text{Ca}(\text{OH})_2$ подтверждена и другими параметрами структуры: повышение доли гидросиликатов (300'), снижение общей известковой составляющей и понижению соотношения продуктов пуццолановой реакции в известковой и гидросиликатных формах (P_3'). Тренд преобразования показателей фазового состава цементно-золевых материалов (снижение известковых компонентов и повышение доли гидросиликатов) согласуется с общими представлениями по взаимодействию $\text{SiO}_2^{\text{ам}}$ с известью.

REFERENCES

1. Batrakov V.G. Modificirovannye betony [Modified concretes]. Teorija i praktika [Theory and practice]. Ed. 2nd, 1988. p. 768. (In Russian).
2. Sellevold E.J., Nilsen T. Condensed silica fume in concrete: a world review. Chapter 3 (pp. 167–229). Supplementary cementing materials for concrete (ed. by V.M. Malhotra). Ottawa (Canmet). 1987. p. 428.
3. Admixture for Concrete (Improvement of Properties). Proc of the International Rilem Symposium (proc. № 5) (Barselona, May 14–17, 1990), Chapman and Hall. 1990. 586 c. (Artiques J.C. (Spain) (p. 156–167, 229–241); Baronio G. (Italy) (p. 241–250); Svenkerud P.I. (Norway) (p. 347–360).
4. Volzhensky A.V. et al. Mineral'nye vjazhushhie veshhestva: (tehnologija i svojstva): uchebnik dlja vuzov [Mineral binders: (technology and properties). Textbook for universities]. 3rd edition. Moscow: SI, 1979, 476 c. (In Russian).
5. Batrakov V.G., Kaprielov S.S., Sheinfeld A.V. Jeffektivnost' primenenija ul'-tradispersnyh othodov ferrosplavnogo proizvodstva [Efficiency of application of ultrafine wastes of ferroalloy production]. Beton i zhelezobeton [Concrete and reinforced concrete]. 1981. № 8, P. 24–25. (In Russian).
6. Trofimov B.Y., et al. Ispol'zovanie othoda proizvodstva ferrosilicija [Use of waste production of ferrosilicon]. Beton i zhelezobeton [Concrete and reinforced concrete]. 1987, № 4, p. 39–41. (In Russian).
7. Efimenko Y.V., Kuznetsova L.A., Antropova V.A. Osobennosti vlijanija mikro-kremnezema na strukturu melkozernistogo keramzitobetona lit'evoj konsistencii [Features of influence of micro-silica on the structure of fine-grained expanded clay concrete of injection consistency]. Proceedings of the international research and production complex «Science and technology of silicate materials – present and future», Moscow, Oct. 2003. Vol. 5, Moscow. CPS, 2003, pp. 98–106. (In Russian).
8. Sheinfeld A.V. Osobennosti formirovanija ierarhicheskoj mikro-nanostruktury [Features of formation of hierarchical micro-nanostructure]. Beton i zhelezobeton [Concrete and reinforced concrete]. 2016, № 2, p. 16–21. (In Russian).
9. Potapov V.V., Tumanov A.V., Zakurazhnov M.S. et al. Povyshenie prochnosti betona za schet vvoda nanochastich SiO₂ [Increase of concrete strength due to introduction of SiO₂ nanoparticles]. Fizika i himija stekla [Physics and chemistry of glass]. 2013. Vol. 39, № 4. Pp. 611–617. (In Russian).
10. Potapov V.V., Serdan A.A., Kashpura V.N. et al. Poluchenie i svojstva nanokremne-zema na osnove gidrotermal'nogo rastvora [Preparation and properties of nanosilicon based on hydrothermal solution]. Himicheskaja tehnologija [Chemical technology]. 2017. № 2. P. 65–73. (In Russian).
11. Sobolev K., Ferrada Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World. American Ceramic Society Bulletin. 2005; 10:14-19.
12. Flores-Vivian I., Pradoto R.G.K, Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev K. The effect of SiO₂ nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials. Frontiers of Structural and Civil Engineering. 2017. P. 1–10.
13. Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Mascot J.I.C., Ivanov F.M., Kolbasov V.M. Vlijanie dobavki mikro-kremnezema na gidrataciju alita i sul'fatostojkost' cementnogo kamnja [Effect of microsilica addition on hydration of alite and sulphate resistance of cement stone]. Cement. № 6. 1989, p. 14–17. (In Russian).
14. Li F.M. Himija cementa i betona [Chemistry of cement and concrete]. Moscow, SI, 1961, p. 645. (In Russian).
15. Kuntsevich V.O. et al. Struktura cementnogo kamnja s dobavkami superplastifikatora i mikro-kremnezema [Structure of the cement stone with addition of superplasticizer and silica fume]. Cement, No. 6. 1992, p. 30–35. (In Russian).
16. Stepanova V.F., Kaprielov S.S. et al. Vlijanie dobavok mikro-kremnezema na kor-rozionnuju stojkost' armaturnoj stali v betone [Influence of microsilica additives on corrosion resistance of reinforcing steel in concrete]. Beton i zhelezobeton [Concrete and reinforced concrete]. 1993, № 5, p. (In Russian).
17. Yang Cheng-Yu, Feldman R.F. Influence of silica fume on the microstructural development in cement mortar. Cement and concrete research. 1985. Vol. 15. No. 2, p. 3. 285–294.
18. Yasue T., Arai Ya. Additives to cement and concrete. Secco to sekkai, Japan, 1987, № 208, p. 165–173.
19. Nebesar B., Carette G.G. Variation in the chemical composition, specific surface area, fineness and pozzolanic activity of a condensed silica fume. Cement, concrete and aggregates. 1986. № 8, pp.42–45.
20. Research and application of chemical additives in concrete. Collection of scientific works / Under the editorship of V.G. Batrakov, V.R. Falikman-Moscow: NII ZHB of Gosstroy of the USSR 1989. 139 c. (In Russian).
21. Massazza F. Himija pucolanovyh dobavok i smeshannyh cementov (osnovnoj do-klad) [Chemistry of pozzolan additives and mixed cements (main report)]. Sixth ICC, separate issue. Moscow, 1974. 49 p. (In Russian).
22. Gorshkov B.C. and other et al. Metody Fiziko-himicheskogo analiza vjazhushhih veshhestv: Ucheb-noe posobie [Methods of Physical and chemical analysis of binders: Textbook]. Moscow: Higher school, 1981. 335 p. (In Russian).
23. Timashev V.V. Izbrannye trudy. Sintez i gidratacija vjazhushhih materialov [Selected works. Synthesis and hydration of binders]. Moscow, Science, 1986. 424 p. (370–377). (In Russian).
24. Butt Y.M., Timashev V.V., Grineva M.K., Bakshutov V.S. Issledovanie predela prochnosti pri deformacii rastjazhenija monokristallov rjada prirodnyh i sinteticheskikh gidrosilikatov kal'cija [Investigation of the tensile strength under deformation stretching of single crystals of a number of natural and synthetic of hydrosilicates of calcium]. In the book: Silicates. Moscow: Moscow chemical-technological Institute, 1971, pp. 234–237 (Collection of papers of MCHTI D.I. Mendeleev; issue 68). (In Russian).
25. Efimenko Y.V., Nekipelov I.N. Stihija. Stroitel'stvo. Bezopasnost': sbornik trudov konferencii. [Element. Construction. Safety: Proceedings of the conference]. Vladivostok, Dalnauka, 2008, 321 p. (In Russian).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. Изд. 2-е. — М. — 1988. — С. 768.
2. Sellevold E.J., Nilsen T. Condensed silica fume in concrete: a world review. Chapter 3 (pp. 167–229) // Supplementary cementing materials for concrete (ed. by V.M. Malhotra). Ottawa (Canmet). 1987. p. 428.
3. Admixture for Concrete (Improvement of Properties) // Proc of the International Rilem Symposium (proc. № 5) (Barcelona, May 14–17, 1990), — Chapman and Hall. — 1990. — 586 с. (Artiques J.C. (Испания) (p. 156–167, 229–241); Baronio G. (Италия) (p. 241–250); Svenkerud P.I. (Норвегия) (p. 347–360).
4. Волженский А. В. и др. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства): учебник для вузов, 3-е издание. — М.: СИ, 1979. — 476 с.
5. Батраков В.Г., Каприелов С.С., Шейнфельд А.В. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства // Бетон и железобетон. — 1981. — № 8. — С. 24–25.
6. Трофимов Б.Я. и др. Использование отхода производства ферросилиция // Бетон и железобетон. — 198. — № 4. — С. 39–41.
7. Ефименко Ю.В., Кузнецова Л.А., Антропова В.А. Особенности влияния микрокремнезема на структуру мелкозернистого керамзитобетона литевой консистенции // Труды международной НПК «Наука и технология силикатных материалов — настоящее и будущее». — Москва. — 2003. — Т. 5. — С. 98–106.
8. Шейнфельд А.В. Особенности формирования иерархической микро-наноструктуры // Бетон и железобетон. — 2016. — № 2. — С. 16–21.
9. Потапов В.В., Туманов А.В., Закуражнов М.С. и др. Повышение прочности бетона за счет ввода наночастиц SiO₂ // Физика и химия стекла. — 2013. — Т. 39, № 4. — С. 611–617.
10. Потапов В.В., Сердан А.А., Кашпура В.Н. и др. Получение и свойства нанокремнезема на основе гидротермального раствора // Химическая технология. — 2017. — № 2. — С. 65–73.
11. Sobolev K., Ferrada Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World. American Ceramic Society Bulletin. 2005.10:14-19.
12. Flores-Vivian I., Pradoto R.G.K, Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev K. The effect of SiO₂ nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials // Frontiers of Structural and Civil Engineering. 2017. P. 1–10.
13. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Талисман Л.С., Иванов Ф.М., Колбасов В.М. Влияние добавки микрокремнезема на гидратацию алита и сульфатостойкость цементного камня // Цемент. — 1989. — № 6. — С. 14–17.
14. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. — М.: СИ, 1961. — С. 645.
15. Кунцевич О.В. и др. Структура цементного камня с добавками суперпластификатора и микрокремнезема // Цемент. — 1992. — № 6. — С. 30–35.
16. Степанова В.Ф., Каприелов С.С. и др. Влияние добавок микрокремнезема на коррозионную стойкость арматурной стали в бетоне // Бетон и железобетон. — 1993. — № 5.
17. Yang Cheng-Yu, Feldman R.F. Influence of silica fume on the microstructural development in cement mortar. — Cement and concrete research. 1985. Vol. 15. No. 2, p. 3. 285–294.
18. Yasue T., Arai Ya. Additives to cement and concrete. Secco to sekkai, Japan, 1987, № 208, p. 165–173.
19. Nebesar B., Carette G.G. Variation in the chemical composition, specific surface area, fineness and pozzolanic activity of a condensed silica fume. // Cement, concrete and aggregates. — 1986, № 8, pp. 42–45 (перевод ВЦП № P-33589 от 21.11.88).
20. Исследование и применение химических добавок в бетонах. — Сборник научных трудов / Под ред. В.Г. Батракова, В.Р. Фаликманаю. — М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1989. — 139 с.
21. Массачца Ф. Химия пуццолановых добавок и смешанных цементов (основной доклад) // Шестой МКХЦ, отдельный выпуск. — М. — 1974. — 49 с.
22. Горшков В.С. и др. Методы Физико-химического анализа вяжущих веществ: Учебное пособие. — М.: Высшая школа, 1981. — 335 с.
23. Тимашев В.В. Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. — М.: Наука, 1986. — 424 с. (370–377).
24. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Гринева М.К., Бакшуттов В.С. Исследование предела прочности при деформации растяжения монокристаллов ряда природных и синтетических гидросиликатов кальция // Силикаты. — М.: МХТИ, 1971. — Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. — вып. 68. — С. 234–237.
25. Ефименко Ю.В., Некипелов И.Н. Стихия. Строительство. Безопасность: сборник трудов конференции. — Владивосток: ДальНаука, 2008. — 321 с. (с. 113–121).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Potapov Vadim Vladimirovich, Doctor of Engineering; Professor, Chief Researcher, Research Geotechnological Center of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences; 683003, Russia, Petropavlovsk-Kamchatsky, Leningradskaya street, 65, 19; vadim_p@inbox.ru;

Efimenko Yuriy Vasilyevich, PhD in Engineering, Head of the Center «Building Materials and Technologies», Far Eastern Research Institute of Construction, 690033, Russia, Vladivostok, Fountain street, 31/2, 31; efimenko_yu_v@mail.ru;

Gorev Denis Sergeevich, PhD in Engineering; Senior Researcher, Research Geotechnological Center of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences; 683003, Russia, Petropavlovsk-Kamchatsky, Larina street, 22/9, 10; denis.goreff2015@yandex.ru

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Потапов Вадим Владимирович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН; 683003, Россия, Петропавловск-Камчатский, Ленинградская, д. 65, кв. 19; vadim_p@inbox.ru;

Ефименко Юрий Васильевич, к.т.н., зам. руководителя Центра «Строительные материалы и технологии» ДальНИИС, Филиал «ЦНИИП Минстроя России» Дальневосточный научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт по строительству, 690033, Россия, Владивосток, ул. Фонтаная, д. 31/2, кв. 31; efimenko_yu_v@mail.ru;

Горев Денис Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН; 683042, Россия, Петропавловск-Камчатский, ул. Ларина, д. 22/9, кв. 10; denis.goreff2015@yandex.ru

CONTACTS / КОНТАКТЫ

e-mail: denis.goreff2015@yandex.ru