

УДК 692.232:6–022.532

А.И. ПОЛИТАЕВА<sup>1</sup>, бакалавр (politaevaalyona@mail.ru); Н.И. ЕЛИСЕЕВА<sup>2</sup>, инженер (eliseeva.ni@yandex.ru);  
Г.И. ЯКОВЛЕВ<sup>1</sup>, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru), Г.Н. ПЕРВУШИН<sup>1</sup>, д-р техн. наук;  
ИРЖИ ГАВРАНЕК<sup>3</sup>, канд. техн. наук; О.Ю. МИХАЙЛОВА<sup>1</sup>, магистр

<sup>1</sup> Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

<sup>2</sup> ООО «Комплект» (426033, г. Ижевск, ул. 50 лет Пионерии, 20)

<sup>3</sup> STACHEMA CZ s.r.o. (Hasičská 1, 280 02, Kolín-Zibohlav, Чешская Республика)

## **Роль микрокремнезема в структурообразовании цементной матрицы и формировании высолов в вибропрессованных изделиях**

Исследованы причины и механизм высолообразования на поверхности вибропрессованных изделий. Установлено, что основной причиной образования высолов на поверхности вибропрессованных изделий является несвязанный гидроксид кальция в составе цементного бетона. С целью снижения образования высолов в состав цементной матрицы вводился диспергированный микрокремнезем в количестве до 8% от массы портландцемента. Показано, что микрокремнезем уплотняет структуру вибропрессованных изделий за счет связывания свободного гидроксида кальция с образованием дополнительного объема гидросиликатов кальция, предотвращая таким образом высолообразование на поверхности формируемых изделий.

**Ключевые слова:** высолы, микрокремнезем, гидроксид кальция, микроструктура, гидросиликаты кальция.

A.I. POLITAEVA<sup>1</sup>, Bachelor (politaevaalyona@mail.ru); N.I. ELISEEVA<sup>2</sup>, Engineer (eliseeva.ni@yandex.ru); G.I. YAKOVLEV<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru), G.N. PERVUSHIN<sup>1</sup>, Doctor Sciences (Engineering); Jiří HAVRÁNEK<sup>2</sup>, CSc.; O.Yu. MIKHAILOVA<sup>1</sup>, Master

<sup>1</sup> Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

<sup>2</sup> ООО «Комплект» (20, 50 let Pionerii Street, Izhevsk, 426033, Russian Federation)

<sup>3</sup> STACHEMA CZ s.r.o. (Hasičská 1, 280 02, Kolín-Zibohlav, Czech Republic)

### **Role of Silica Fume in Formation of Cement Matrix Structure and Efflorescence in Vibrocompressed Products**

This study investigates the causes and the mechanism of efflorescence on the surface of vibrocompressed products. It has been found that the main reason for the formation of efflorescence on the surface of vibrocompressed products is unbound calcium hydroxide in the composition of concrete. In order to reduce efflorescence dispersed silica fume is added to cement matrix in the amount of up to 8% from the weight of Portland cement. It is shown that silica fume densifies the structure of vibrocompressed products due to the binding of free calcium hydroxide with the formation of extra content of calcium hydrosilicates, thus, preventing efflorescence on the surface of molded products.

**Keywords:** calcium hydrosilicates, calcium hydroxide, efflorescence, microstructure, silica fume.

Применение наноматериалов в строительстве явилось революционным направлением. Их использование значительно улучшает свойства традиционных материалов, и прежде всего строительных композитов на основе портландцемента. В то же время существует нерешенная проблема в понимании химии гидратации портландцемента в присутствии ультра- и нанодисперсных добавок как во время инкубационного периода, так и при формировании кристаллогидратов в процессе твердения и в условиях интенсивной миграции воды при эксплуатации цементных изделий. Капиллярно-пористая структура вибропрессованных изделий на основе портландцемента способствует интенсивной миграции воды с растворением и выносом на поверхность изделий легкорастворимых соединений цементного камня.

Потенциальными источниками появления высолов на поверхности строительных конструкций в процессе их эксплуатации могут быть как компоненты составляющих материалов, так и технологические факторы их производства [1]; кроме того, существенное влияние оказывают условия окружающей среды, действующие на эксплуатируемые конструкции. Причины, влияющие на высолообразование строительных материалов, приведенные в технической литературе [2–4], связаны с повышенной растворимостью составляющих строительных материалов. Основными условиями формирования высолов на поверхности строительных материалов является повышенная влажность материала, наличие растворимых солей в составе ингредиентов, способных к миграции в виде раствора на поверхность изделий

Applying nanomaterials in construction has led to a new revolution improving the properties of conventional materials and, first of all, construction composites based on Portland cement. At the same time, there is an unsolved problem in the understanding of the chemistry of Portland cement hydration in the presence of ultrafine and nanodispersed admixtures during the incubation period as well as the formation of crystalline hydrates in the process of hardening and under intense water migration while using cement products. Capillary-porous structure of vibrocompressed products based on Portland cement contributes to intensive water migration with dissolution and bringing freely soluble compounds of set cement to the surface of a product.

The potential sources of efflorescence on the surface of construction structures in the process of their operation can be the components of constituent materials as well as the technological factors of their production [1]. In addition, the significant influence is exerted by the environmental conditions that affect the exploited structures. The factors influencing the formation of efflorescence of construction materials given in technical literature [2–4] are connected with the increased solubility of the ingredients of construction materials. The main conditions for the formation of efflorescence on the surface of construction materials are the increased moisture content and the presence of soluble salts in the material which can migrate as a solution onto the surface of products with their subsequent crystallization. As a rule, efflorescence forming on the surface of structures in the early stages of their operation only worsens the appearance of buildings, but under the prolonged exposure to efflorescence due to the repeated recrystallization of salts changing their

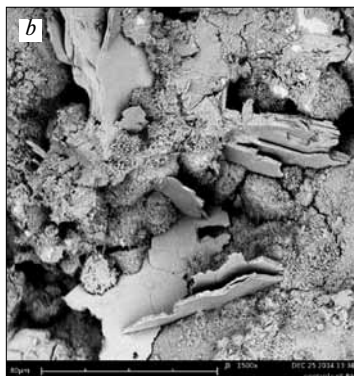
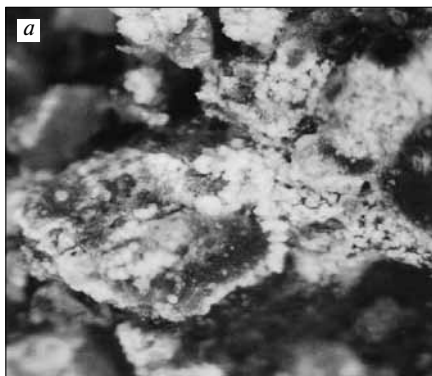


Рис. 1. Макроструктура: а – высолов в сколе цементного камня (при 200-кратном увеличении); б – цементной матрицы с кристаллами гидроксида кальция (при 1500-кратном увеличении)

Fig. 1. Macrostructure of: a – efflorescence in a chip of set cement (magnified 200 times), b – cement matrix with calcium hydroxide crystals (magnified 1500 times)



Рис. 2. Ускоренное испытание прессованных цементных образцов на высолообразование

Fig. 2. A quick efflorescence test of pressed cement samples

с последующей их кристаллизацией. Как правило, на ранних этапах эксплуатации высолы ухудшают внешний вид поверхности строительных конструкций, но при длительном воздействии высолов за счет многократной перекристаллизации солей с изменением их объема происходит существенное изменение свойств строительных материалов вплоть до разрушения их структуры.

Технологические факторы связаны с образованием пористой структуры в процессе формования изделий, проницаемой для паров воды и растворов солей, которые выходят на поверхность конструкций в процессе тепло- и массообмена в зданиях и сооружениях. При этом возможно формирование высолов не только в виде белого налета, но и «цветение» поверхности материалов за счет образования новых химических соединений.

Как отмечается в исследовании [5], основным источником формирования высолов является гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который образуется в составе твердеющего цементного камня (рис. 1, а). Гидроксид кальция имеет значительную растворимость (1,13 г/л, 20°C), что приводит к выносу его на поверхность материала, затем он кристаллизуется из раствора с последующей карбонизацией вследствие взаимодействия с углекислым газом  $\text{CO}_2$  атмосферного воздуха, растворяющегося в поровой жидкости, по схеме  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Растворимость в воде  $\text{CaCO}_3$  существенно ниже растворимости  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и составляет 0,014 г/л, что приводит к его кристаллизации на поверхности вибропрессованных изделий.

В работах [6–9] приводятся данные о влиянии микрокремнезема на структуру и минералогию цементного камня, при этом авторы показали, что микрокремнезем интенсивно связывает гидроксид кальция, образующийся при гидратации портландцемента, уплотняя структуру цементного камня дополнительными объемами гидросиликатов кальция C–S–H.

В работе [10] отмечено, что добавление микрокремнезема в цементную пасту усовершенствовало микроструктуру цементного камня, при этом установлено значительное снижение его выщелачивания за счет взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с микрокремнеземом и формирования дополнительного геля C–S–H. Установлено также, что в присутствии микрокремнезема ускорялся процесс гидратации портландцемента, так как катионы  $\text{Ca}^{2+}$  интенсивно связываются микрокремнеземом, снижая pH-среды и вовлекая в процесс растворения новые объемы цементного клинкера. Образующийся тоберморитовый гель подвержен более интенсивной полимеризации с образованием кристаллоги-

volume there is a significant change of the properties of buildings materials with its intense destruction.

The technological factors are associated with the formation of a porous structure permeable to water vapor and salt solutions which come out to the surface of a structure during the heat and mass exchange in buildings and structures. At the same time, the formation of efflorescence not only as white bloom, but also as «bloom» of the surfaces of materials due to the formation of new chemical compounds is possible.

As the study conducted by the authors [5] notes, the main source of efflorescence is calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  which is formed in the composition of hardening cement (Fig. 1, a). Calcium hydroxide has substantial solubility (1,13 g/l, 20°C), which leads to its removal to the surface of the material, and crystallizes from the solution followed by carbonization due to its interaction with carbon dioxide  $\text{CO}_2$  of atmospheric air dissolving in the pore liquid according to the scheme of  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . The solubility of  $\text{CaCO}_3$  in water is significantly lower than the solubility of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and is 0,014 g/l which causes its crystallization on the surface of pavers (see Fig. 4, a, b). Due to the low solubility of calcium carbonate such efflorescence can be removed only by treatment with acid solutions.

Studies [6–9] show the data on influence of silica fume on the structure and mineralogy of set cement. The authors have shown that silica fume intensively binds calcium hydroxide formed during the hydration of Portland cement densifying the structure of cement paste with extra C–S–H calcium hydrosilicates.

Singh et al., in 2013 [10] noted that adding silica fume to cement paste improves the microstructure of set cement, and a significant decrease of its leaching was due to the interaction of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  with silica fume and the formation of additional C–S–H gel. It was also found that the presence of silica fume accelerates the hydration process of Portland cement as  $\text{Ca}^{2+}$  cations are intensively bound by silica fume lowering pH medium and involving new volumes of cement clinker in the dissolving process. The resulting tobermorite gel is exposed to more intense polymerization with the formation of C–S–H crystals of denser structure in the presence of silica fume due to its high specific surface area. It is also noted that in the presence of silica fume in hardening cement paste the ratio of C/S decreases in C–S–H crystals, contributing to a more compact and denser structure of calcium hydrosilicates during the hydration of Portland cement. The additionally formed CSH phase is characterized by a smaller ratio of C/S (even up to 1,4) than C–S–H as a result of cement hydration.

C–S–H quantification during TG thermogravimetric analysis showed that in the presence of silica fume in the

дратов С–S–Н более плотной структуры в присутствии микрокремнезема из-за его высокой удельной поверхности. Одновременно отмечается, что при наличии в твердеющей цементной пасте микрокремнезема снижается соотношение С/S в кристаллах С–S–Н, способствуя формированию более компактной и плотной структуры гидросиликатов кальция при гидратации портландцемента. Дополнительно образующаяся фаза СSH характеризуется меньшим отношением С/S (даже до 1,4), чем С–S–Н, в результате гидратации цемента.

Определение количества С–S–Н при термогравиметрическом анализе TG показало, что при наличии в составе цементной пасты микрокремнезема содержание гидросиликатов кальция увеличивается приблизительно в два раза в сравнении с цементным камнем без использования микрокремнезема.

Модели структуры гидросиликатов кальция, приведенные в работах [11–13], в том числе при разном соотношении С/S, также подтвердили изменение минералогии и содержания кристаллов С–S–Н в твердеющем цементном камне.

Введение микрокремнезема в состав автоклавных силикатных газобетонов приводит согласно работам [14–15] к улучшению физико-механических характеристик изделий за счет упрочнения межпоровых перегородок в структуре ячеистого бетона. Кроме того, отмечено снижение теплопроводности изделий в связи с повышением однородности пор (по размерам) и увеличением аморфной фазы в составе газосиликата.

В проведенных исследованиях использовался микрокремнезем МК-85. Удельная поверхность МК-85 составляла  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержание  $\text{SiO}_2$  соответствовало 88–92% [16]. Рентгенограмма микрокремнезема свидетельствует о его аморфной структуре, что хорошо проявляется в виде «горбушки» в области  $2\theta=15\text{--}50^\circ$ . Имеется кристаллическая фаза, проявляющаяся интенсивным отражением с  $d_\alpha=2,52$ .

В исследовании также использовалась водная дисперсия с 50% содержанием микрокремнезема производства фирмы STACHEMA CZ (Чешская Республика). Для получения устойчивой дисперсии и максимального разделения частиц микрокремнезема его диспергация

composition of cement paste the content of calcium hydrosilicates increases about twice in comparison with set cement without silica fume.

The models of calcium hydrosilicate structure presented in studies [11–13], including the different proportions of C/S content, also proved the change in mineralogy and the content of C–S–H crystals in hardening cement.

According to studies [14–15] adding silica fume to autoclaved aerated concrete leads to improving physical and mechanical characteristics of products due to the strengthening of interpore partitions in the structure of cellular concrete. Furthermore, thermal conductivity was found to decrease due to the increased uniformity of pore size and the amorphous phase in gas silicate.

In the conducted studies MK-85 silica fume was used. The specific surface of MK-85 was  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , the content of  $\text{SiO}_2$  was 88–92% [16]. Radiogram of MK-85 silica fume shows, that silica fume has an amorphous structure, which can be clearly seen as «a hump» in the area of  $2\theta=15\text{--}50$  degrees. There is a crystalline phase as intense reflection with  $d_\alpha=2,52$ .

In this study aqueous dispersion with content 50% of silica fume produced by STACHEMA CZ (Czech Republic) also was used. To obtain a stable dispersion and the separation of the particles of silica fume, its dispersion was held in the presence of a surfactant based on a sodium sulfosuccinate.

Test samples were produced using the following technology: a cylindrical mold of 70 mm in inner diameter was filled with stiff cement and sand mixture; the mold is filled with a mixture in such an amount to obtain a pressed product of

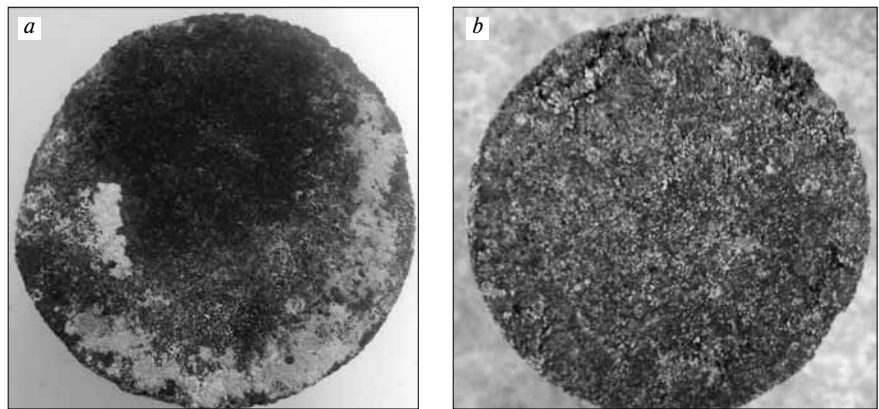


Рис. 3. Внешний вид образцов после ускоренного испытания на высолообразование: а – контрольный образец; б – образец с микрокремнеземом

Fig. 3. Samples after the quick efflorescence test: a – check sample, b – sample with silica fume

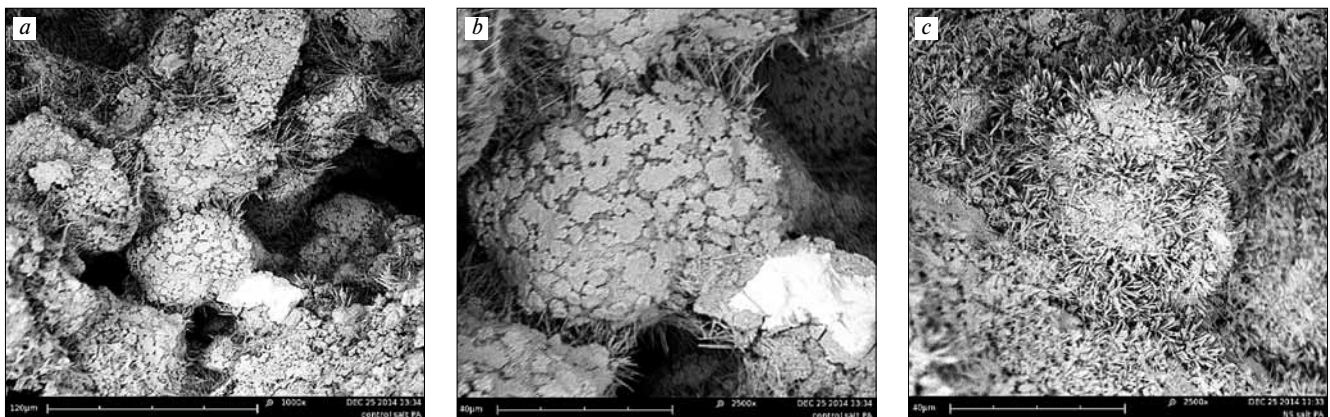


Рис. 4. Микроструктура образцов с высоломи на поверхности новообразований: а, б – контрольные образцы; с – образец с добавлением микрокремнезема

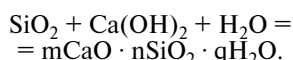
Fig. 4. Microstructure of the samples with efflorescence on the surface of new formations: a, b – check sample; c – sample with silica fume

Образец Sample	$R_{сж\ сред.}$ МПа $R_{comp.}$ МПа	Увеличение в сравнении с контрольным образцом, % Increase in comparison with check sample, %
Контрольный Check	12,83	–
Опытный с МК-85 (содержание МК 8% от массы портландцемента) Test, with МК-85 (МК content 8% from the mass of Portland cement)	23,1	45
Опытный, с дисперсией МК (содержание МК 5% от массы портландцемента) Test, with МК dispersion (МК content 5% from the mass of Portland cement)	15,44	16
Опытный, с дисперсией МК (содержание МК 8% от массы портландцемента) Test, МК dispersion (МК content 8% from the mass of Portland cement)	18,18	29

происходила в присутствии поверхностно-активного вещества на основе сульфосукцината натрия.

Для испытаний образцы изготавливались по следующей технологии: жесткой цементно-песчаной смесью заполняли цилиндрическую пресс-форму с внутренним диаметром 70 мм; заполнение смесью происходило в таком количестве, чтобы получить спрессованные изделия высотой в 60 мм. Затем прессовали на 10-тонном прессе с удельным усилием 20 МПа. После прессования образец извлекали, накрывали влажной тканью. Механические испытания производили на 7 сут. Для ускоренного испытания на высолкообразование образцы помещались в ванночку с дистиллированной водой (уровень воды 20 мм) и обдувались с помощью вентилятора в течение 6 сут (рис. 2).

Известно, что микрокремнезем вступает в реакцию с гидроксидом кальция [14], повышая объем гидратированных силикатов типа CSH в результате реакции:



В случае отсутствия добавки микрокремнезема образуются крупные кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (рис. 1, b). Кристаллы портландита обладают меньшей прочностью, чем гидратированные силикаты кальция C–S–H, что предопределяет более низкие механические показатели контрольных образцов, изготовленных без микрокремнезема (см. таблицу).

На образцах без добавления микрокремнезема наблюдается значительное количество высолов (рис. 3, a). Это объясняется высокой пористостью образцов, увлажняемых водой и растворами солей за счет капиллярного эффекта, что подтверждается снимками микроструктуры (рис. 4, a). На образцах с добавлением микрокремнезема (рис. 3, b) отсутствуют большие скопления соли.

Анализ микроструктуры контрольных образцов без микрокрем-

60 mm in height. Then pressed with a 10-ton press with the specific force of 20 МПа. After pressing, the sample was removed and covered with a wet cloth. Mechanical testing was conducted on the 7<sup>th</sup> day. For a quick efflorescence test the

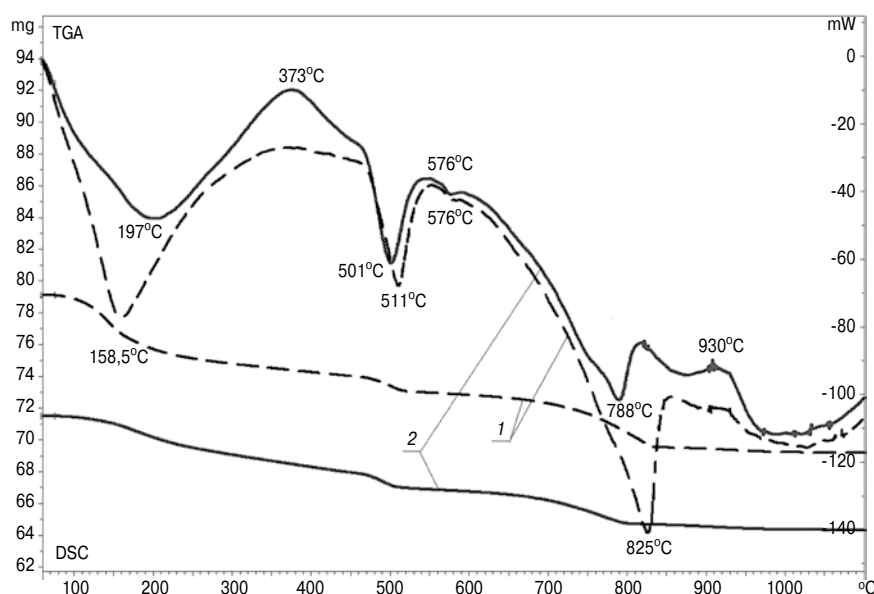


Рис. 5. Дифференциально-сканирующая калориметрия образцов после высолкообразования: 1 – контрольный образец (без микрокремнезема); 2 – образец с микрокремнеземом МК-85

Fig. 5. Differential scanning calorimetry of the samples after efflorescence: 1 – check sample (without silica fume); 2 – sample with silica fume MK-85

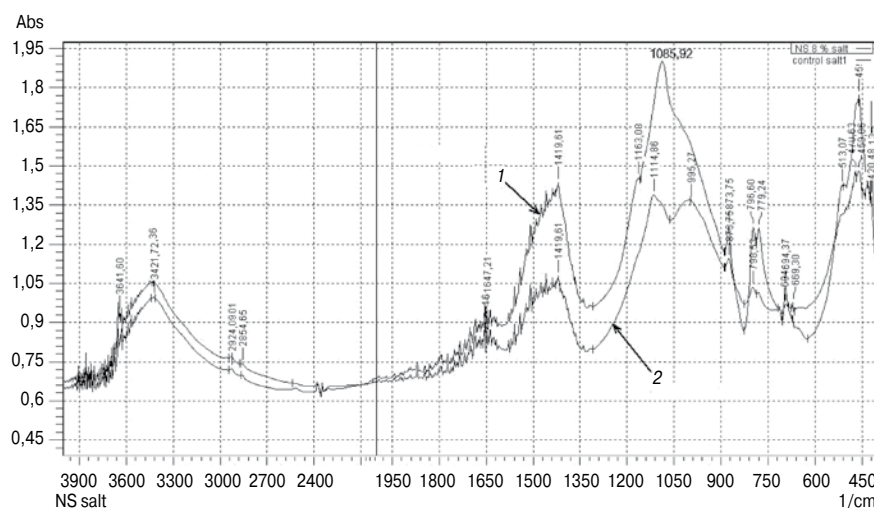


Рис. 6. ИК-спектры образцов после высолкообразования: 1 – контрольный образец; 2 – образец, модифицированный микрокремнеземом МК-85

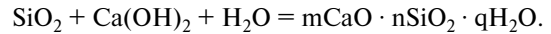
Fig. 6. IR spectrum of samples: 1 – check sample; 2 – sample modified with silica fume MK-85

незема показал высокую пористость прессованных образцов (рис. 4, *a*). После выдержки образцов в условиях ускоренного их испытания на высолообразование в микроструктуре отмечены интенсивные проявления солей на поверхности гидросиликатов кальция (рис. 4, *b*). Введение микрокремнезема с затворяемой водой в состав прессуемых образцов существенно меняет микроструктуру затвердевшего цементного камня, в котором формируются гидросиликаты кальция игольчатой структуры (рис. 4, *c*). Содержание солей на поверхности новообразований незначительно в сравнении с контрольными образцами. Такие изменения микроструктуры можно объяснить большей плотностью структуры вследствие образования дополнительного объема гидросиликатов кальция, их меньшей основностью и снижением общего объема свободного гидроксида кальция, что хорошо подтверждается также данными дифференциально-сканирующей калориметрии (рис. 5).

При добавлении микрокремнезема происходит образование гидросиликатов более низкой основности, что наиболее характерно проявляется на линии ДСК экзотермическим эффектом, согласно работе [17], при температуре 930°C (рис. 5). На линии ТГ у образцов с микрокремнеземом отмечается меньшее количество связанной воды как при низкой, так и при высокой температуре. Образование гидросиликатов кальция разной основности подтверждается также

samples were placed in a bath with distilled water (water level of 20 mm), and blown over with a fan for 6 days (Fig. 2).

Silica fume is known to react with calcium hydroxide [14] increasing the volume of hydrated silicates of CSH type:



No silica fume being added, large crystals of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  are formed (Fig. 1, *b*). Portlandite crystals have less strength than hydrated calcium silicates of C–S–H, which determines lower mechanical properties of the check samples prepared without silica fume (Table).

The samples without silica fume show significant amount of efflorescence (Fig. 3, *a*). This is caused by the high porosity of the samples moistened with water and salt solutions due to the capillary effect which is proved with the microstructural images (Fig. 4, *a*). The samples with silica fume added (Fig. 3, *b*) have no significant concentration of salt.

The microstructure analysis of the check samples without silica fume showed the high porosity of the pressed samples (Fig. 4, *a*). After placing the samples under the conditions of the quick efflorescence test their microstructure shows intense salt efflorescence on the surface of calcium hydrosilicates (Fig. 4, *b*). Adding silica fume with tempering water to the pressed samples substantially changes the microstructure of the set cement where calcium hydrosilicates with the needle-like structure are formed (Fig. 4, *c*). The salt content on the surface of the new formations is low in comparison with

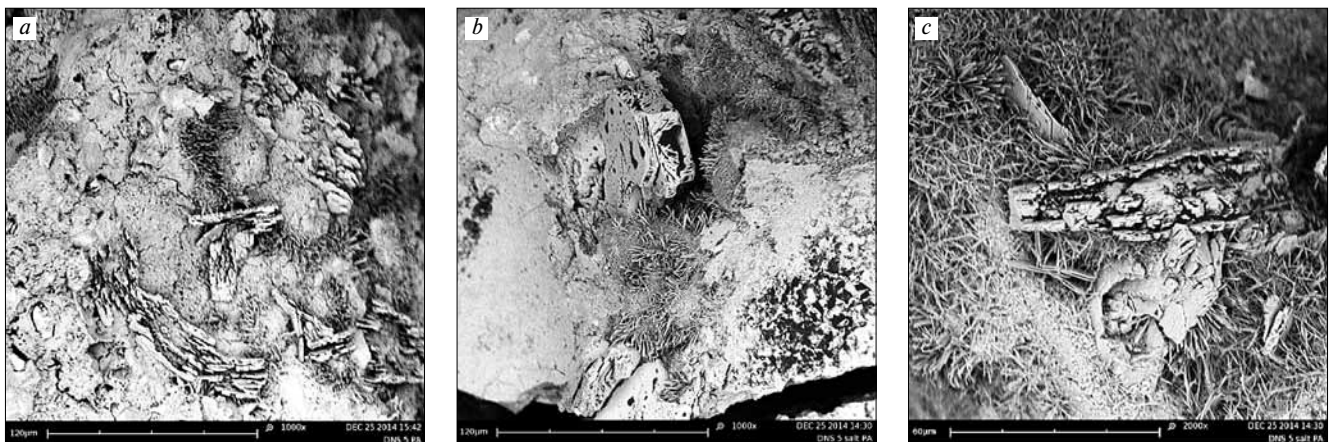


Рис. 7. Микроструктура цементного камня с добавкой дисперсии микрокремнезема (5% от массы портландцемента): *a* – до высолообразования; *b*, *c* – после ускоренного испытания на высолообразование

Fig. 7. Microstructure of set cement with silica fume dispersion added (5% from the mass of Portland cement): *a* – before efflorescence; *b*, *c* – after quick efflorescence test

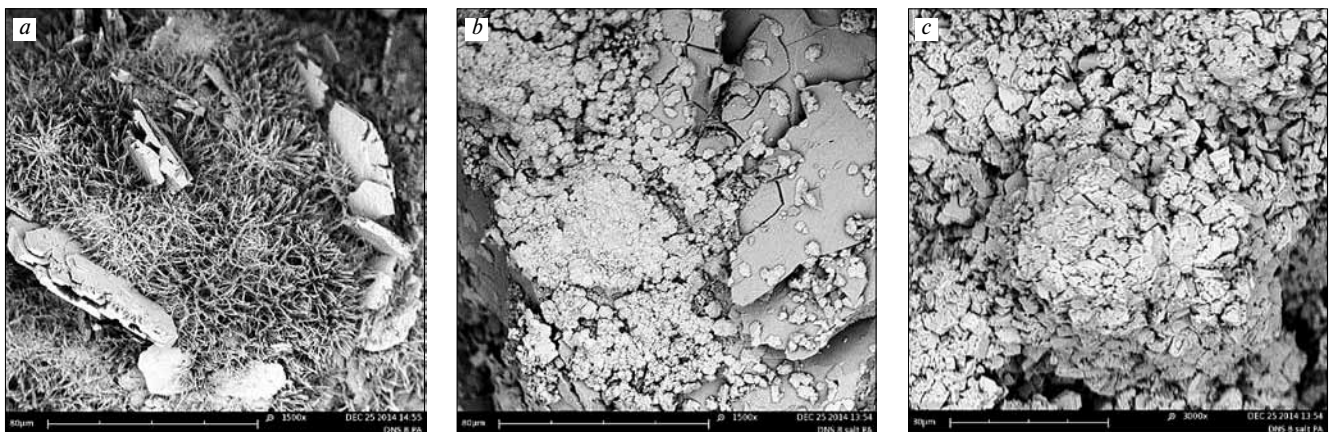


Рис. 8. Микроструктура с добавкой с добавкой дисперсии микрокремнезема (8% от массы портландцемента): *a* – до высолообразования; *b*, *c* – после ускоренного испытания на высолообразование

Fig. 8. Microstructure with silica fume dispersion added (8% from the mass of Portland cement): *a* – before efflorescence; *b*, *c* – after quick efflorescence test

эндотермическими эффектами в области температуры 700–850°C. При этом удаление кристаллогидратной воды в образце с микрокремнеземом происходит при температуре 788°C, а в контрольном образце – при температуре 825°C.

Анализ ИК-спектров контрольных образцов показал большее количество карбоната кальция (линии поглощения 1419,61 см<sup>-1</sup>, 873,75 см<sup>-1</sup>, 694,37 см<sup>-1</sup>) в сравнении с модифицированным образцом (линия 1, рис. 6). Вероятно это связано с карбонизацией свободного гидроксида кальция, образующегося при гидратации портландцемента. В случае образцов с микрокремнеземом МК-85 содержание карбоната кальция снижается (линия 2, рис. 6) вследствие связывания гидроксида кальция в гидросиликаты, что подтверждено также смещением линии поглощения 1085,92 см<sup>-1</sup> для контрольного образца в область более низкой частоты (1114,86 см<sup>-1</sup>) для модифицированного микрокремнеземом образца и проявлением новой линии поглощения 995,27 см<sup>-1</sup>.

Введение дисперсии микрокремнезема в количестве 5% (от массы портландцемента) приводит к уплотнению микроструктуры гидросиликатами кальция игольчатой формы с наличием дефектных пластинчатых новообразований на основе гидроксида кальция (рис. 7). На поверхности гидросиликатов кальция прослеживаются следы высолов. В отличие от контрольных образцов высолы носят эпизодический характер (рис. 7, б), что можно объяснить более полным связыванием гидроксида кальция микрокремнеземом.

Увеличение содержания микрокремнезема до 8% от массы портландцемента (при введении в виде дисперсии) коренным образом изменяет микроструктуру прессованных изделий. В частности, отмечено увеличение общего объема гидросиликатов кальция игольчатой структуры (рис. 8, а) в сравнении с образцами с содержанием микрокремнезема 5%. В структуре образцов появляются плотные дефектные новообразования, которые можно характеризовать как гелеподобные структуры, подвергнутые усадочным явлениям (рис. 8, б) с формированием большого количества микротрещин. При этом вследствие более плотной структуры и соответственно меньшему влиянию капиллярного эффекта формирование высолов происходит внутри пор и других дефектов структуры цементного камня. Отсутствие высолов на поверхности прессованных изделий объясняется карбонизацией высолов в структуре материала с образованием преимущественно кальцита в виде друз (рис. 8, в), который имеет значительно меньшую растворимость, что исключает вынос его на поверхность изделий.

#### Заключение

Микрокремнезем вводится в вибропрессованные изделия для повышения механических показателей, снижения пористости, повышения водонепроницаемости и долговечности изделий. Устранение высолообразования в вибропрессованных изделиях возможно за счет связывания гидроксида кальция в структуре твердеющего цементного камня дисперсиями микрокремнезема. Микрокремнезем при этом формирует структуру с гидросиликатами кальция, которые имеют более низкое в сравнении с контрольными составами соотношение между C/S и существенно больший объем кристаллов C–S–H в цементном камне, дополнительно уплотняющий структуру. Плотная структура цементного камня предотвращает миграцию растворимых компонентов в вибропрессованных изделиях, прежде всего гидроксида кальция; образование высолов сдерживается его более интенсивным взаимодействием с микрокремнеземом, обладающим высокой удельной поверхностью.

the check samples. Such microstructure changes can be explained by the greater density of the structure due to the formation of extra calcium hydrosilicates, their lower basicity and decrease of the total amount of free calcium hydroxide, which is also proved by the differential scanning calorimetry data (Fig. 5).

Silica fume being added, hydrosilicates with lower basicity are formed which is mostly typically shown in as exothermic effect on the DSC line according to study [17], at the temperature of 930°C. The TG line of the samples with silica fume has less amount of bound water at low and high temperatures. The formation of calcium hydrosilicates of different basicity is also confirmed by the endothermic effect in the temperature range of 700–850°C. At the same time crystal-hydrate water in the sample with silica fume is removed at the temperature of 788°C, and in the check sample at the temperature of 825°C.

IR-spectra analysis of the check samples (Fig. 6, line 1) showed the increasing amounts of calcium carbonate (absorption line 1419,61 cm<sup>-1</sup>, 873,75 cm<sup>-1</sup>, 694,37 cm<sup>-1</sup>). Probably this is due to the carbonisation of the free calcium hydroxide formed during the hydration of Portland cement. In the case of the samples with silica fume, the content of calcium carbonate decreases (Fig. 6, line 2) due to the binding of calcium hydroxide in hydrosilicates, which is also proved with the shift of the absorption line 1085,92 cm<sup>-1</sup> of the check sample to the area of lower frequencies (1114,86 cm<sup>-1</sup>) for the sample modified with silica fume sample and a new absorption line of 995,27 cm<sup>-1</sup>.

Adding dispersion of silica fume an amount of 5% (the content of silica fume in comparison with Portland cement) leads to the densifying of microstructure with calcium hydrosilicates of the needle-like structure with the presence of defective platelike new formations based on calcium hydroxide (Fig. 7). On the surface of calcium hydrosilicates there are traces of efflorescence. Unlike the check samples the efflorescence is incidental (Fig. 7, б), which can be attributed to more complete binding of calcium hydroxide with silica fume.

Increasing the silica fume content up to 8% from the mass of Portland cement radically alters the microstructure of molded products. In particular, an increase of the total amount of calcium hydrosilicates of needle-like structure (Fig. 8, а) was noticed in comparison with the samples containing 5% of silica fume. In the structure of the samples dense defective formations appear which can be characterized as gel-like structures exposed to shrinkage (Fig. 8, б) along with the formation of a large number of microcracks. Thus, due to a denser structure, and, therefore, less influence of capillary effect, the formation of efflorescence occurs within pores and other defects of the structure of set cement. The absence of efflorescence on the surface of the molded articles is explained with the efflorescence carbonizing in the structure of the material with the formation of calcite in the form of druses (Fig. 8, в) which has considerably lower solubility that eliminates its subtraction to the surface of products.

#### Conclusions

Silica fume is added to molded articles in order to enhance their mechanical properties, reduce porosity, improve water resistance and durability. Removal of efflorescence in vibrocompressed products is possible due to the binding of calcium hydroxide in the structure of hardening cement by silica fume dispersions. Thus, silica fume forms a structure with calcium hydrosilicates which have a lower, in comparison with check compositions, ratio of C/S and significantly greater amount of C–S–H crystals in cement stone which densifies the structure of set cement. The dense structure of set cement prevents the migration of soluble components of set cement in vibrocompressed products, primarily calcium hydroxide; the formation of efflorescence is limited with its more intense binding by silica fume, which has a high specific surface area.

Список литературы/ References

1. M. Peck, D. Bosold, T. Richter. Ausbluhungen. *Zement-Merkblatt Betontechnik*. 2013. Vol. 27. (<http://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Zementmerkblaetter/B27.pdf> date of access 26.08.2014).
2. Фрессель Ф. Ремонт влажных и поврежденных солями строительных сооружений. М.: Пэинт-Медиа, 2006. 320 с.  
Fressel' F. Remont vlazhnykh i povrezhdennykh solyami stroitel'nykh sooruzhenii [Repair wet and damaged salts of building structures]. Moscow: Peint-Media. 2006. 320 p.
3. Yakovlev G., Gailys A. Salt corrosion of ceramic brick. *Glass and Ceramics*. 2005. Vol. 62 (9–10), pp. 321–323.
4. Инчик В.В. Солевая коррозия кирпичной кладки // *Строительные материалы*. 2001. № 8. С. 35–37.  
Inchik V.V. Salt corrosion brickwork. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2001. No. 8, pp. 35–37. (In Russian).
5. Bolte G., Dienemann W. Efflorescence on concrete products – causes and strategies for avoidance. *ZKG International*. 2004. Vol. 57 (9), pp. 78–86.
6. Singh L.P., Bhattacharyya S.K., Shah S.P., Mishra G., Ahalawat S., Sharma U.. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part I. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 74, pp. 278–286.
7. Quercia G., Lazaro A., Geus J.W., Brouwers H.J.H. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. *Cement & Concrete Composites*. 2013. Vol. 44, pp. 77–92.
8. Pengkun Hou, Jueshi Qian, Xin Cheng, Surendra P. Shah. Effects of the pozzolanic reactivity of nano SiO<sub>2</sub> on cement-based materials. *Cement & Concrete Composites*. 2015. Vol. 55, pp. 250–258.
9. Hou P., Cheng X., Qian J., Zhang R., Cao W., Shah S.P. Characteristics of surface-treatment of nano-SiO<sub>2</sub> on the transport properties of hardened cement pastes with different water-to-cement ratios. *Cement & Concrete Composites*. 2015. Vol. 55, pp. 26–337.
10. Singh L.P., Karade S.R., Bhattacharyya S.K., Yousuf M.M., Ahalawat S. Beneficial role of nanosilica in cement based materials. *Construction and Building Materials*. Vol. 47, pp. 1069–1077.
11. Grangeon S., Claret F., Lerouge C., Warmont F., Sato T., Anraku S., Numako C., Linard Y., Lanson B. On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite. *Cement and Concrete Research*. 2013. Vol. 52, pp. 31–37.
12. Merlin A. Etzold, Peter J. McDonald, Alexander F. Routh. Growth of sheets in 3D confinements – a model for the C–S–H meso structure. *Cement and Concrete Research*. 2014. Vol. 63, pp. 137–142.
13. Papatzani S., Paine K., Calabria-Holley J. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 74, pp. 219–234.
14. Laukaitis A., Kerienė J., Kligys M., Mikulskis D., Lekūnaitė L. Influence of Amorphous Nanodispersive SiO<sub>2</sub> additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2010. Vol. 16 (3), pp. 257–263.
15. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я., Мачулайтис Р., Пудов И.А., Полянских И.С., Сеньков С.А., Политаева А.И., Гордина А.Ф., Шайбадуллина А.В. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении: Монография /Под общей редакцией Г.И. Яковлева. Ижевск: ИЖГТУ, 2014. 196 с.  
Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Kerene Ya., ets. Nanostrukturirovanie kompozitov v stroitel'nom materialovedenii: monografiya [Nanostructuring of composites in construction materials]. Izhevsk: Izhevsk State Technical University. 2014. 196 p.
16. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я., Полянских И.С., Пудов И.А., Хазеев Д.Р., Сеньков С.А. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 3–7.  
Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Keriene Ja., Poliyanskich I.S., Pudov I.A., Chazeev D.R., Senkov S.A. Complex additive based on carbon nanotubes and silica fume for modifying autoclaved aerated gas silicate. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 3–7. (In Russian).
17. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: структура и свойства: Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1994. 584 с.  
Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Abakumov A.V. Vyazhushchie, keramika i steklokristallicheskie materialy: struktura i svoistva: spravochnoe posobie [Binders, ceramics and glassy-crystalline materials: structure and properties]. Moscow: Stroizdat. 1994. 584 p.

НОВОСТИ

## «Сен-гобен» открыл в России третий завод по выпуску сухих строительных смесей

4 февраля 2015 г. компания «Сен-Гобен» открыла в России третий завод по производству сухих строительных смесей WEBER-VETONIT в г. Егорьевск (Московской обл.).

Суммарные инвестиции в строительство завода составили более 500 млн р. Проектная мощность завода – 120 тыс. т сухих смесей/г. После выхода предприятия на полную производственную мощность оно обеспечит городу более 50 новых рабочих мест, а также дополнительные рабочие места в сфере обслуживания.

Производство нацелено на выпуск продукции на цементной основе. Новые мощности усилят позиции торговой марки WEBER-VETONIT в таких сегментах рынка, как клеи, наливные полы и фасады. Кроме того, запуск завода позволит локализовать производство ряда продуктов, которые ранее импортировались из Европы, что особенно важно в текущей экономической ситуации.

Собственная информация