

УДК 54.052

ХЕМОСОРБЦИЯ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ АМОРФНЫМ НАНОПОРОШКОМ SiO_2 **¹Горев Д.С., ¹Потапов В.В., ²Ефименко Ю.В., ³Карабцов А.А.,
⁴Курявый В.Г., ⁵Баланов М.И.**¹ФГБУН Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН,
Петропавловск-Камчатский, e-mail: denis.goreff2015@yandex.ru;²Филиал «ЦНИИП Минстроя России» Дальневосточный научно-исследовательский,
проектно-конструкторский и технологический институт по строительству, Владивосток;³Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток;⁴Российская академия наук Дальневосточное отделение Учреждение Российской академии наук
Институт химии, Владивосток;⁵Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

Выполнены эксперименты по изучению хемосорбционной способности различных аморфных кремнеземсодержащих материалов по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в водной среде. Изучали гидротермальный порошок нанокремнезема Геосил с удельной поверхностью 418 м²/г, полученный на основе гидротермального раствора ультрафильтрационным мембранным концентрированием и криохимической вакуумной сублимацией, микрокремнезем CSF (20 м²/г) и брянский трепел (0,6 м²/г). Реакцию между SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проводили в герметичной колбе в атмосфере аргона с перемешиванием. По окончании эксперимента осадок центрифугировали, промывая охлажденной дистиллированной водой и ацетоном, сушили в вакууме при 50 °С. Установленная в эксперименте хемосорбционная активность выше у материалов с большей удельной поверхностью: возрастает в ряду брянский трепел-CSF-Геосил. Реакция сопровождается очень быстрым возникновением нанодисперсных седиментационно устойчивых частиц гидросиликатного состава $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ – как продукт реакции $\text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CSH}$. В продуктах реакции Геосила с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ энергодисперсионная спектроскопия показала присутствие значительного количества элемента Ca вместе с Si. Прямые оценочные измерения массы SiO_2 до и после прохождения пуццолановой реакции показали более чем двухкратное ее приращение, что согласуется с уравнением вышеуказанной реакции. Морфологию образцов Геосила до и после взаимодействия с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ изучали сканирующей электронной микроскопией.

Ключевые слова: нанокремнезем, известь, пуццолановая реакция, гидросиликаты кальция**THE CHEMISORPTION OF $\text{Ca}(\text{OH})_2$ AMORPHOUS SiO_2 NANOPOWDER****¹Gorev D.S., ¹Potapov V.V., ²Efimenko Yu.V., ³Karabtsov A.A., ⁴Kuryavyy V.G., ⁵Balanov M.I.**¹Research Geotechnological Center FEBRAS, Petropavlovsk-Kamchatsky,
e-mail: denis.goreff2015@yandex.ru;²Far Eastern Research Institute of Construction, Vladivostok;³Far Eastern Geological Institute FEBRAS, Vladivostok;⁴Far Eastern Branch, RAS, Vladivostok;⁵Far Eastern Federal University, Vladivostok

Experiments were carried out to study the chemisorption capacity of various amorphous silica-containing materials with respect to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in an aqueous medium. Hydrothermal powder of Geosil nanosilica with a specific surface area of 418 м²/g obtained on the basis of a hydrothermal solution by ultrafiltration membrane concentration and cryochemical vacuum sublimation, microsilica CSF (20 м²/g) and Bryansk tripoli (0.6 м²/g) were studied. The reaction between SiO_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was carried out in a sealed flask in an argon atmosphere with stirring. At the end of the experiment, the precipitate was centrifuged, washed with distilled water and acetone, dried at 50 °C. The chemisorption activity established in the experiment was higher in materials with a larger specific surface area: the Bryansk tripoli-CSF-Geosil increases in the series. The reaction is accompanied by a very rapid appearance of nanodispersed sedimentation-resistant particles of hydrosilicate composition $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ – as a reaction product $\text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CSH}$. In the products of the Geosil reaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, energy dispersive spectroscopy showed the presence of a significant amount of the Ca element together with Si. Direct estimated measurements of the mass of SiO_2 before and after the pozzolan reaction showed more than two times its increment, which is consistent with the equation of the above reaction. The morphology of Geosil samples before and after interaction with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was studied by scanning electron microscopy.

Keywords: nanosilica, lime, pozzolan reaction, calcium hydrosilicates

Современными методами нанотехнологий установлена высокая роль геля силиката кальция – C-S-H в механизме твердения бетона [1–2]. Гель C-S-H имеет слоистую структуру на малом масштабе 1–5 нм, структуру доменов, состоящих из слоев,

и на большем масштабе 5–100 нм – трехмерные структуры с формой дисков размерами 60×30×5 нм³, состоящих из доменов. В ходе гидратации частицы-домены агрегируют, образуя гель. Гель C-S-H может иметь низкую, высокую и ультравысокую

плотность и, соответственно, различную прочность. Пропорция этих трех форм геля может меняться в зависимости от цемента и характеристик замеса. Гель С-S-H не имеет фиксированной стехиометрии, химический состав геля меняется от точки к точке внутри объема замеса, поэтому гель С-S-H характеризуют отношением Ca/Si. По данным сканирующей электронной микроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии отношение Ca/Si варьирует внутри С-S-H геля в пределах 0,6–2,0.

Наночастицы, обладающие большой удельной поверхностью (до 1000 м²/г), отличаются химической активностью. Они могут действовать как центры, ускоряющие реакции гидратации, а также как нанонаполнители, повышая плотность бетона и уменьшая пористость.

Ультрадисперсные материалы (УДМ) на основе аморфных SiO₂^{ам} типа микрокремнезема (CSF – condensedsilicafume) [3–5] обычно в присутствии суперпластификаторов с ВРС более 20–30% существенно изменяют морфологию и структуру цементных композиций, обеспечивая повышенные показатели плотности, прочности и коррозионной стойкости. Основными структурообразующими характеристиками таких материалов являются размер частиц и их химическое строение (способность к связыванию CaO) к щелочной (CaO, R₂O) жидкой фазе цемента (Ц).

Согласно существующим представлениям, высокодисперсные частицы CSF (d = 0,15–0,3 мкм) заполняют межзерновое пространство между «грубыми» частицами цемента (d = 30–100 мкм), уплотняя структуру и обеспечивая стесненные условия взаимодействия CSF с Ca(OH)₂ жидкой фазы Ц.

Аморфная структура CSF предопределяет его быстрое взаимодействие с Ca(OH)₂ с образованием гидросиликатов кальция (ГСК) коллоидно-гелевой дисперсности.

В результате этих процессов образуется субмикродисперсная гидросиликатная взвесь, вязкость которой обеспечивает бесседиментационное размещение реагирующих частиц CSF и цемента в порах Цм и на границе с наполнителем.

Частицы CSF имеют химическое сходство с поровой жидкостью Ц (Ca(OH)₂, KOH, NaO), 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 SiO₂ + CaO + H₂O → CaO·SiO₂·H₂O без указания роли R₂O. Есть сведения, что в присутствии CSF крупные кристаллы Ca(OH)₂ не возникают, что способствует образованию более прочной мелкозернистой структуры. На наш взгляд, это вызывает сомнение, так как конкурентность гидролизующихся Ca(OH)₂ и CaO·SiO₂·H₂O из 3CaO·SiO₂ должна сохраняться.

Конструктивная роль CSF по прочности бетона для дозировки CSF 10–20% подтверждается во многих работах [3–5], но её проявление (R_{si} > R_{б/д}) начинается не ранее 7–30 сут.

Прочность на разрыв образующихся гидросиликатов существенно превышает прочность Цк и достигает 700–800 МПа для CSH (I) и 1000–1300 МПа для CSH (II) [6–9].

В литературе есть данные о существенном повышении прочности бетонов за счет ввода добавок нанокремнезема [10–13]. Возникает вопрос о механизме повышения прочности, одним из составляющих которого является пуццолановая реакция Ca(OH)₂ с наночастицами SiO₂, и структуре образующихся гидросиликатов кальция.

Получение золы и нанопорошков SiO₂

Золи и порошки нанокремнезема получали на основе гидротермального раствора.

Кроме кремнезема в исходном растворе находятся другие компоненты, концентрации которых приведены в табл. 1.

Концентрированные водные золи кремнезема получали из жидкой фазы гидротермальных растворов трехступенчатым ультрафильтрационным мембранным концентрированием: на 1-й ступени содержание SiO₂ в золе повышали от 0,05 до 0,3–0,4 мас.%, на 2-й ступени до 10 мас.%, на 3-й до 20–30 мас.% и выше.

Таблица 1

Концентрация основных компонентов исходного гидротермального раствора, pH = 9,2

Компонент	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ^{2+,3+}	Al ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₃ BO ₃	SiO ₂
Концентрация, мг/дм ³	282	48,1	1,5	2,8	4,7	<0,1	<0,1	251,8	220,9	45,2	61,8	91,8	780

Для получения нанопорошков SiO_2 золи сублимировали на установке УВС-2Л, включающей блоки диспергирования, получения криогранул в сосудах Дьюара, вакуумной камеры и десублиматора. Перед сублимацией в вакуумной камере золи кремнезема диспергировали с помощью форсунки, капли отверждали в жидком азоте при температуре 77 К и получали криогранулы. После диспергирования размер капель золя составлял 30–100 мкм. Вакуумная сублимация проходила при давлениях 0,02–0,05 мм рт. ст. без фрагментов капельной влаги и слипания частиц. Для ускорения сублимации использовался нагрев: диапазон температур поверхностей нагрева в разных частях вакуумной камеры по мере нагрева в ходе сублимации был от -80 до $+25$ °С.

*Хемосорбция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на аморфных кремнеземсодержащих материалах.
Методика проведения эксперимента*

Оксид кальция был получен термическим разложением карбоната кальция (CaCO_3 , ч.д.а.) при 1000 °С в муфельной печи МП-8. Раствор гидроксида кальция получали растворением оксида кальция в дистиллированной воде с последующим центрифугированием на центрифуге Sigma 2-16P (4500 об/мин). Раствор гидроксида кальция хранился в пластиковой бутылке, заполненной аргоном. Концентрация CaO $1,05$ г/дм³. Газ аргон (99,993%, сорт высший ГОСТ10157-79).

Для титрометрического определения кальция использовались: раствор гидроксида натрия (2 N), раствор трилона Б (0,05 N), индикатор мурексид (хч). Для определения концентрации Ca^{2+} отбирали пипеткой 1 мл анализируемого раствора в коническую колбу (100 мл) для титрования, прибавляли 10 мл воды, 2 мл раствора гидроксида натрия, 20–30 мг мурексида и титровали раствором трилона Б. Окраска в конечной точке титрования превращалась из розовой в фиолетовую. Молярную концентрацию (моль/л) кальция рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{Ca}} = V_1 \cdot C_1 / (2 \cdot V_2), \quad (*)$$

где V_1 – объем раствора трилона Б, C_1 – концентрация раствора трилона Б, V_2 – объем анализируемого раствора.

Изучали три различных кремнеземсодержащих материала: Геосил, CSF, брянский трепел.

В коническую колбу (250 мл, NS 29/32) с магнитным мешалником Heidolph MR 3001 помещали исследуемый материал, наливали раствор гидроксида кальция, заполняли аргоном и закрывали стеклянной пробкой (NS 29/32). Эксперимент проводили при перемешивании на магнитной мешалке.

Пробу отбирали с временными промежутками 15 мин, 5 ч, 24 ч, 3 д, 5 д и т.д., до прекращения изменения концентрации гидроксида кальция. По окончании эксперимента осадок центрифугировали (4500 об/мин), промывая охлажденной (8 – 12 °С) дистиллированной водой до нейтрального pH. Затем осадок центрифугировали (4500 об/мин), промывая 3 раза ацетоном ч.д.а. для удаления воды. В конце осадок сушили в вакуумном шкафу при 50 °С, 10 мм рт. ст. Выделенные образцы были запаены в ампулы в атмосфере аргона.

Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (ЭСМ) Hitachi S5500 (Япония). Локальный элементный состав образцов определяли методом энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) на спектрометре Thermo Scientific (США), установленном в виде приставки на микроскопе Hitachi S5500. Химический состав образцов определялся на микроанализаторе JXA8100, Джеол, Япония, оснащенный тремя волновыми спектрометрами и ЭДС приставкой INCAx-sight, Оксфорд, Великобритания. Рабочее напряжение 20kV, ток $1 \cdot 10^{-8}$ А. Определяемые элементы от В до U.

Результаты экспериментов

Получены данные по сорбции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ аморфными кремнеземами в атмосфере аргона (рис. 1). Связывание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ быстрее проходило на образце Геосил, имеющем наибольшую удельную поверхность. Особенно сильно разность в связывании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ между тремя образцами была выражена в первые часы реакции. На момент времени 200 ч связывание по CaO для Геосила составило порядка 680 мг $\text{CaO}/1$ г SiO_2 , для CSF – 325 мг $\text{CaO}/1$ г SiO_2 , для трепела – 200 мг $\text{CaO}/1$ г SiO_2 . С течением времени происходило выглаживание кривых на рис. 1.

В табл. 2 показано конечное изменение массы трех различных кремнеземов после прекращения связывания CaO . Согласно данным табл. 2, масса образцов Геосил и CSF после насыщения увеличилась более чем в два раза.

При увеличении массы после взаимодействия с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составе образцов установлено присутствие вместе с Si значительных количеств Ca (образец Геосил, табл. 3).

Данные по исходному образцу Геосил до взаимодействия с $\text{Ca}(\text{OH})_2$

С помощью электронной сканирующей микроскопии получены изображения фрагментов исходного порошка аморфного нанокремнезема до взаимодействия с известью:

– изображение остроугольной частицы (максимальный размер 30 мкм; энергодисперсионным анализом других элементов кроме Si и O не обнаружено);

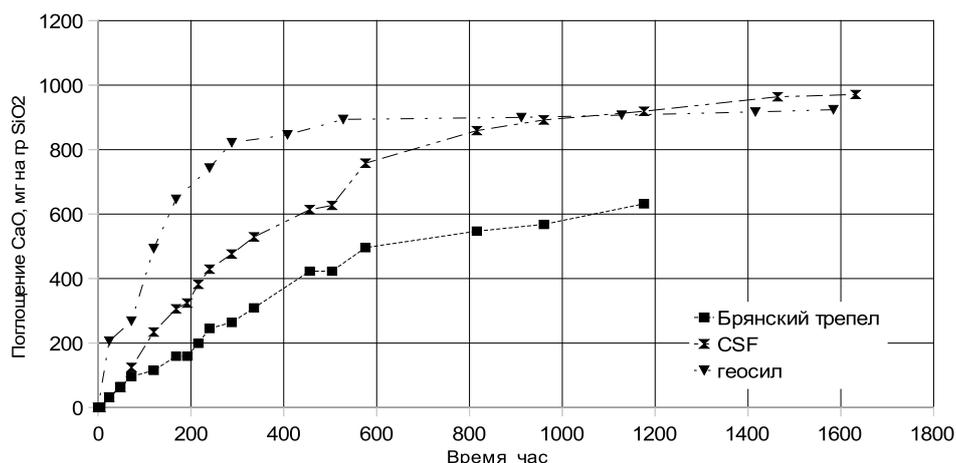


Рис. 1. Данные по кинетике связывания CaO образцами Геосил, CSF и трепел

Таблица 2

Изменение массы препаратов после насыщения в известковой воде Ca(OH)₂

Сорбент	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Исходная масса, г	Масса после завершения сорбции, г	Приращение массы, раз
Геосил	418	1,059	2,39	2,25
Микрокремнезем CSF	20	0,53	1,17	2,21
Трепел (брянский)	0,6	0,51	0,867	1,7

Таблица 3

Химический состав (оксиды) образца Геосил после насыщения в ходе взаимодействия с Ca(OH)₂ (мас. %)

Spectrum	In stats.	Al	Si	Ca	Total
Spectrum 1	Yes		29,83	26,15	55,98
Spectrum 2	Yes		27,08	22,29	49,38
Spectrum 3	Yes		26,77	22,71	49,47
Spectrum 4	Yes		26,84	21,42	48,26
Spectrum 5	Yes	0,33	30,82	26,74	57,89
Max.		0,33	30,82	26,74	
Min.		0	26,77	21,42	

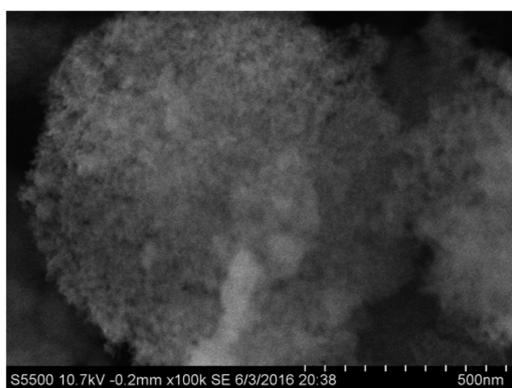


Рис. 2. СЭМ изображение мелкозернистой, пухоподобной области (размер образования – 1000×2000 нм), размер зерен менее 20 нм

– изображение мелкозернистой, пухоподобной области (размер образования – 1000×2000 нм, размер частиц – за пределами разрешения; следует отметить, что подобные образования полностью исчезают в результате взаимодействия с Ca(OH)₂) (рис. 2);

– изображение осколков жёды, пластины (размеры частиц до 50 мкм, на осколке в центре проведен энергодисперсионный анализ);

– изображение пластин, образующих друзоподобный объект, на поверхности которых более мелкие частицы и пухоподобные области и образования;

– жеодообразное образование, состоящее из разнообразных, в том числе и пластинчатых объектов (максимальный размер образования – 60 мкм; форма образования сходна

с формой гидросиликатов кальция, формирующихся в результате реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по механизму метосоматоза с сохранением формы исходного вещества (псевдоморфоз);

– изображение овальных частиц, размером около 1 мкм, припудренных более мелкими частицами, образующими пухоподобные области;

– изображение овальной частицы при большем увеличении, рыхлое образование, сложенное более мелкими частицами, такими же, которые образуют пухоподобные области;

– изображение той же овальной частицы, но при большем увеличении, при этом хорошо видна рыхлость образования, сложенного более мелкими, разноразмерными частицами (при реакции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ такие образования растворяются и вещество переохлаждается).

По данным энергодисперсионной спектроскопии в образцах Геосила до взаимодействия с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ доля Ca по отношению к Si была мала (рис. 3, 4).

Данные по образцу, полученному после взаимодействия Геосила с $\text{Ca}(\text{OH})_2$

С помощью сканирующей электронной микроскопии получены изображения фрагментов материала, образовавшегося после

взаимодействия исходного порошка аморфного нанокремнезема с известью (рис. 5):

– общий вид многочисленных образований, повторяющих форму материнского порошка SiO_2 , включая редкие прямоугольные формы, встречающиеся в исходном материале;

– общий вид, но при большем увеличении;

– изображение частицы гидросиликата кальция (соотношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 8/1$, форма частицы уплощенная, максимальный размер 25 мк);

– изображение частицы гидросиликата кальция (соотношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1/1$, форма частицы уплощенная, структура слоистая, максимальный размер 20 мк);

– изображение частицы гидросиликата кальция (соотношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1/1$, форма частицы жеодообразная, максимальный размер 50 мк);

– изображение частицы гидросиликата кальция, жеодообразной, состоящей из слоев с признаками осаждения и растворения, присутствуют более мелкие частицы, что подтверждает реакцию SiO_2 с известковым раствором, максимальный размер 20 мк;

– изображение частицы гидросиликата, аналогичной предыдущей, при этом ярко выражена слоистость, максимальный размер 40 мк;

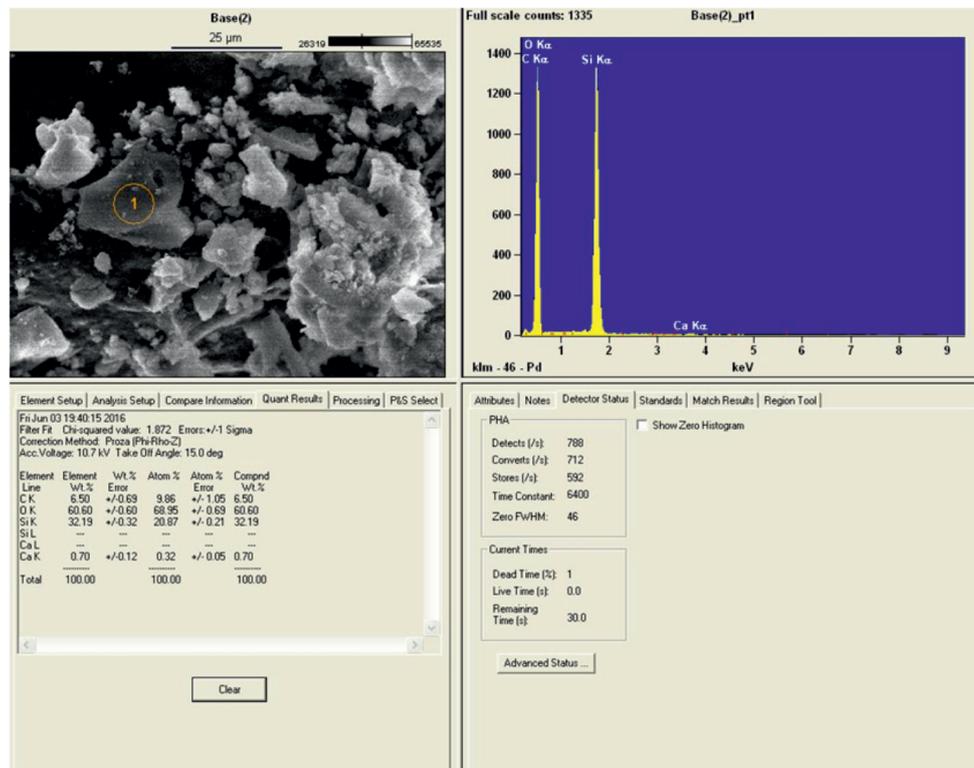


Рис. 3. СЭМ изображение остроугольной частицы и данные энерго-дисперсионного анализа области, выделенной на СЭМ изображении окружностью (максимальный размер частиц 30 мкм; энергодисперсионным анализом других элементов кроме Si и O не обнаружено)

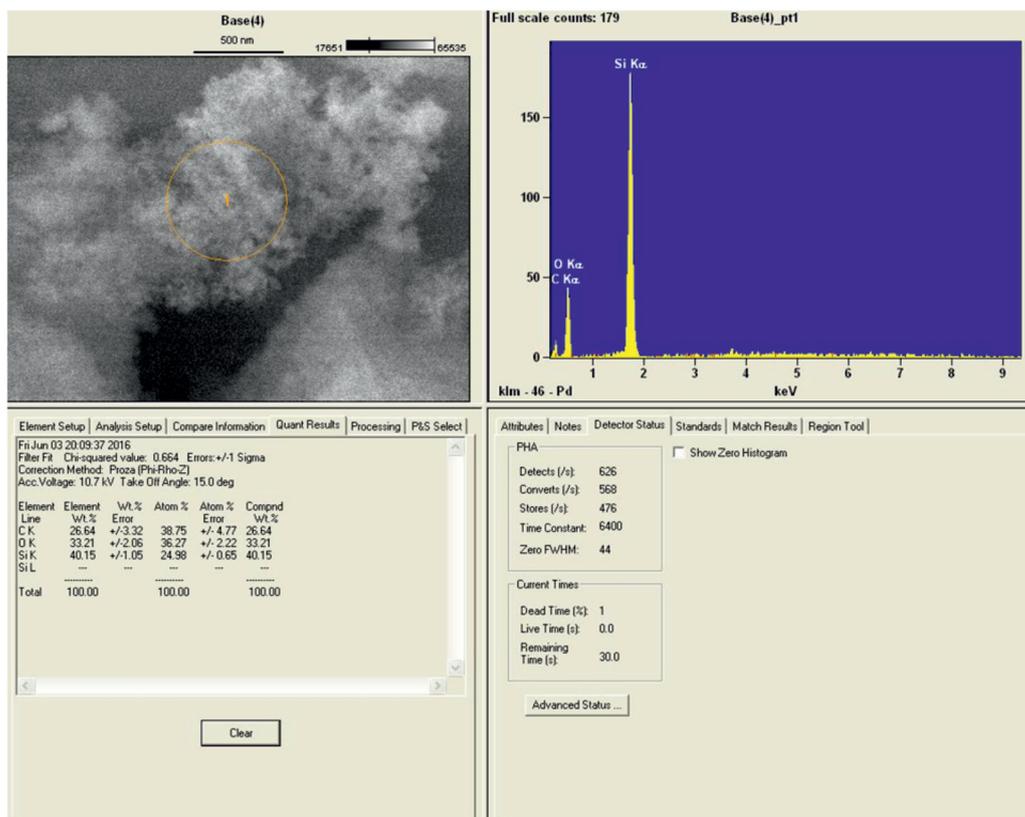


Рис. 4. СЭМ-изображение пухоподобной области и данные энерго-дисперсионного анализа области, выделенной на СЭМ-изображении окружностью (энергодисперсионным анализом других элементов кроме Si и O не обнаружено)

– изображение частицы гидросиликата, аналогичное предыдущей, ярко выражена слоистость, максимальный размер 30 мк, на поверхности видны плоские, слоистые частицы размером 1–6 мк;

– листочки «фольги» и друзообразные образования гидросиликата кальция (толщина «фольги» 5–10 нм, максимальный размер образования до 500 нм; «фольга» и друзы отсутствуют в исходном порошке SiO₂ и являются продуктами реакции с известью);

– та же область, снятая при меньшем увеличении, при этом видно, что друзы не являются единичными образованиями и могут отличаться по размерам и строению;

– общий вид площади 100x70 мк, видны частицы гидросиликата кальция различного размера и формы, отсутствует «пыль» и ажурные образования, в большом количестве присутствующие в исходном SiO₂; можно предположить, что мелкие частицы и ажурные образования растворяются в результате реакции и в дальнейшем осаждаются на поверхности более крупных частиц, образуя слоистую, или псевдослоистую структуру; размер частиц от 30 мк и меньше.

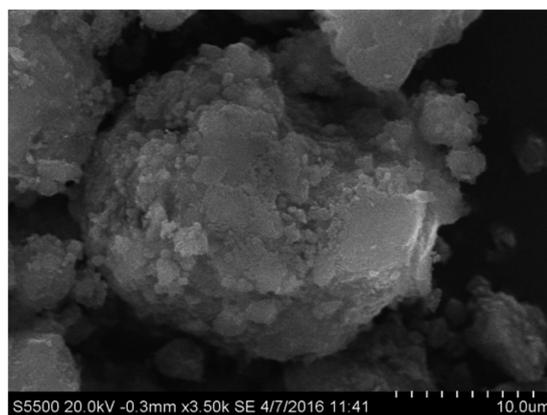


Рис. 5. Общий вид многочисленных образований, повторяющих форму материнского порошка SiO₂, включая редкие прямоугольные формы, встречающиеся в исходном материале

Энергодисперсионной спектроскопией установлено, что доля Ca в образце Геосила после взаимодействия с Ca(OH)₂ сопоставима с долей Si (7,47–5,57 мол. %, рис. 6).

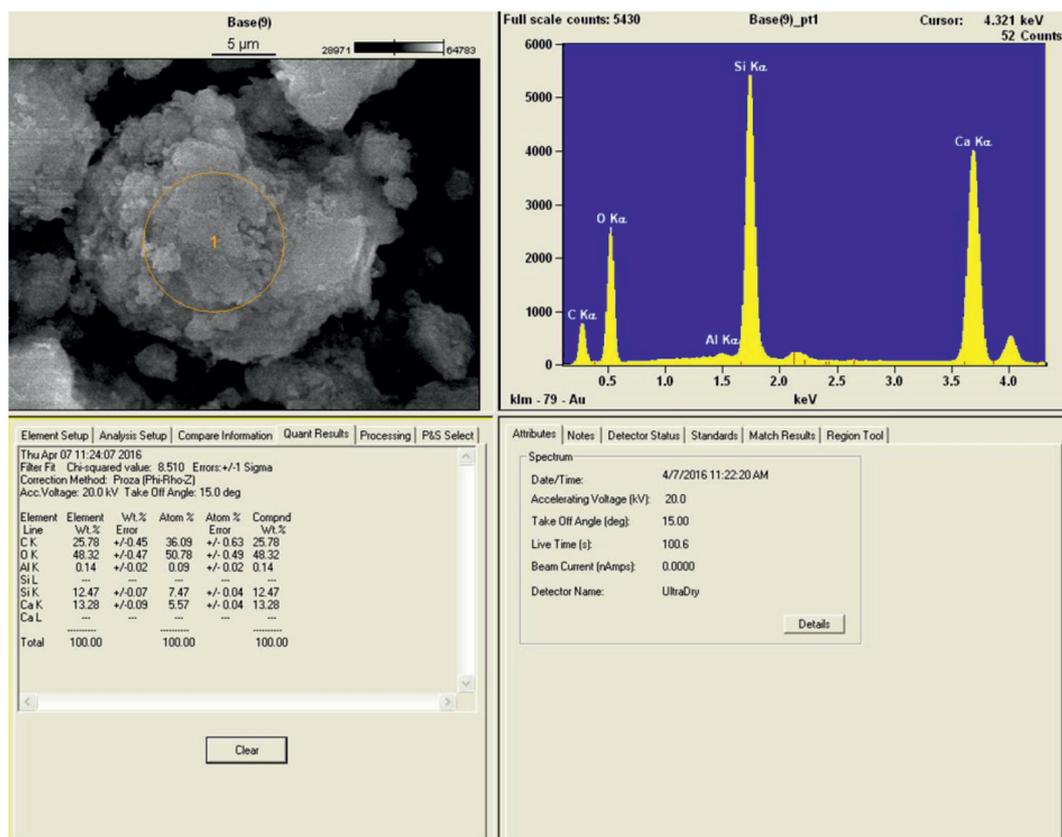


Рис. 6. Изображение слоистого объекта, возникшее после взаимодействия Геосила с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и данные энерго-дисперсионного анализа области, выделенной на ЭСМ-изображении окружностью (вместе с Si присутствует значительное количество Ca)

Таблица 4

Водоотделение цементного теста при добавлении золя и суперпластификатора

	H_2O	$\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 1\%$	$\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 1\%, \text{Sika}5.600$
1	2	3	4
Высота смеси в цилиндре, мм	250	250	250
Осадок, мм	105	238	194
Верхний слой (прозрачный), мм	145	12	56
Верхний полупрозрачный, мм	—	—	16
Верхний мутный, мм			40

Определение водоотделения цемента в цилиндре

Эксперименты по определению седиментации осадка показали, что ввод относительно небольшого количества золя SiO_2 (1 мас. % по сухому веществу относительно цемента) приводит к быстрому (2 ч) появлению большого количества ультрадисперсных частиц гидросиликатов кальция, которые тормозят оседание границы цемент-вода и изменяют объем осевшей части более чем в 2 раза. При добавлении вместе

с золем SiO_2 суперпластификатора происходит расслоение: слой над цементом делится на два – верхний – полупрозрачный и нижний – мутный (рис. 7–9).

Нормальная густота и сроки схватывания цементного теста ПЦ500-Д0 без добавок и добавками золя Геосил и суперпластификатора SikaViscoCreete 5.600, определенные по методике ГОСТ 310.3-76, удовлетворяли требованиям ГОСТ 10178. Методика: ГОСТ 26798.1-96 Цементы тампонажные. Методы испытаний. п. 8. Определение водоотделения (табл. 4).

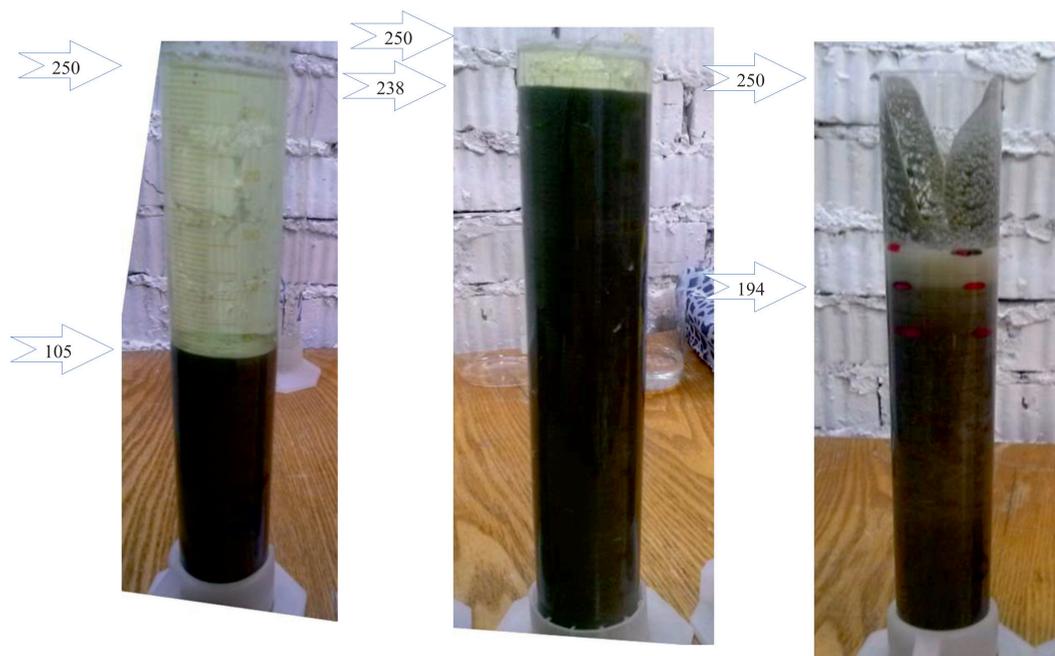


Рис. 7. Цемент ПЦ500-Д0:
Вода = 1:1. Оседание
145 мм (2 ч): осадок 105 мм,
жидкость 145 мм

Рис. 8. Цемент ПЦ500-Д0:
Ж = 1:1 (Ж = Вода + (1% SiO₂)).
Оседание 12 мм (2 ч):
осадок 238 мм, жидкость 12 мм

Рис. 9. Цемент ПЦ500-Д0: Ж = 1:1,
(Ж = Вода + (1% SiO₂) + Sika Visco
Crete) Оседание (2 ч):
осадок 194 мм, жидкость 1-ый слой
16 мм, жидкость 2-ой слой 40 мм

Выводы

1. Аморфный порошок гидротермального нанокремнезема Геосил в известковой и цементной среде обладает высокой хемосорбционной активностью по поглощению Ca(OH)₂, превышающей хемосорбционную активность других аморфных кремнеземсодержащих материалов (микрокремнезем CSF, брянский трепел) с меньшей удельной поверхностью. Установленная в эксперименте хемосорбционная активность выше у материалов с большей удельной поверхностью: возрастает в ряду брянский трепел – CSF – Геосил.

2. Аморфный порошок гидротермального нанокремнезема Геосил в известковой среде обладает высокой хемосорбционной активностью по поглощению Ca(OH)₂. Реакция сопровождается очень быстрым возникновением нанодисперсных седиментационно устойчивых частиц гидросиликатного состава $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ – как продукт реакции $\text{SiO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CSH}$. Энергодисперсионный анализ показал присутствие значительного количества элемента Ca вместе с Si в продуктах реакции Геосила с Ca(OH)₂. Прямые оценочные

измерения массы SiO₂ до и после прохождения пуццолановой реакции показали более чем двухкратное ее приращение, что согласуется с уравнением вышеуказанной реакции.

3. Ввод золя SiO₂ в смесь цемент – вода приводит к быстрому (2 ч) появлению большого дополнительного количества тонкодисперсных седиментационно-устойчивых частиц гидросиликата кальция, что замедляет оседание границы цемент – вода.

Список литературы

1. Sobolev K., Ferrada Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World. American Ceramic Society Bulletin. 2009. № 10. P. 14–19.
2. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review. Construction and Building Materials. 2010. V. 24. P. 2060–2071.
3. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. Изд. 2-е. М., 1988. С. 768.
4. Sellevold E.J., Nilsen T. Condensed silica fume in concrete: a world review. Chapter 3. Supplementary cementing materials for concrete (ed. by V.M. Malhotra). Ottawa (Canmet), 1987. 428 p.
5. Admixture for Concrete (Improvement of Properties). Proc of the International Rilem Symposium (proc. № 5) (Barcelona, May 14–17, 1990). Chapman and Hall. 1990. 586 p.
6. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы: учебное пособие для вузов. 2-е изд., М.: Стройиздат, 1983. 279 с.

7. Шейнфельд А.В. Особенности формирования иерархической микроструктуры // Бетон и железобетон. 2016. № 2. С. 16–21.
8. Sobolev K., Flores I., Torres-Martinez L.M., Valdez P.L., Zarazua E., Cuellar E.L. Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials. In: Bittnar Z., Bartos P.J.M., Nemecek J., Smilauer V., Zeman J., editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. 2009. P. 139–48.
9. Tobon J.I., Restrepo O.J., Paya J. Comparative analysis of performance of Portland cement blended with nanosilica and silica fume. Dyne, year 77, Nro. 163, Medellin, September. 2010. P. 37–46.
10. Roddy Craig W., Chatterji Jiten, Cromwell Roger Well treatment composition and methods utilizing nano-particles. United States Patent 7559369, 2009.
11. Потапов В., Ефименко Ю., Михайлова Н., Кашутин А., Горев Д. Применение нанокремнезема для повышения прочности бетона // Наноиндустрия. 2014. № 7. С. 64–68.
12. Потапов В.В., Сердан А.А., Кашпура В.Н., Горев Д.С. Получение и свойства нанокремнезема на основе гидротермального раствора // Химическая технология. 2017. № 2. С. 65–73.
13. Yuriy V. Efimenko, Alexander A. Karabtsov. Hardening of Concrete with Hydrothermal Nanosilica. Proceedings 2nd International Workshop «Durability and Sustainability of Concrete Structures (DSCS-2018)», June 6–7, 2018, Moscow. P. 15.1–15.10.