СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 666.97

DOI: 10.22227/2305-5502.2020.1.5

Влияние органоминеральных добавок на физико-механические свойства и коррозионную стойкость цементно-песчаных растворов

Нго Суан Хунг¹, Танг Ван Лам², Б.И. Булгаков¹,
О.В. Александрова¹, О.А. Ларсен¹

¹Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(НИИ МГСУ); г. Москва, Россия;

²Ханойский горно-геологический университет; Ханой, Вьетнам

АННОТАЦИЯ

Введение. Масштабное строительство морских сооружений в прибрежной зоне Вьетнама требует разработки новых составов вяжущих веществ для гидротехнических бетонов и технологий приготовления бетонных смесей, а также их транспортирования к месту укладки.

Материалы и методы. Для получения растворной смеси использовано вяжущее, состоящее из сульфатостойкого портландцемента с добавлением тонкодисперсных минеральных добавок в виде низкокальциевой золы уноса (ЗУ) ТЭС «Вунг Анг» и микрокремнезема SF-90 (МК-90). Использован суперпластификатор SR 5000F и речной кварцевый песок. Формы и размеры частиц порошкообразных сырьевых материалов определяли методом лазерной гранулометрии, исследование минерального состава сульфатостойкого цемента проводилось с помощью рентгенофазового анализа, влияние комплексных органоминеральных добавок на особенности фазового состава цементного камня изучали методом термогравиметрического анализа, состав растворной смеси рассчитывали по методике абсолютных объемов.

Результаты. Исследовано применение комплексных органоминеральных добавок разработанных составов, состоящих в процентах от массы цемента из 1,1–1,45 % суперпластификатора SF 5000F, 10–15 % МК-90 и 30 % ЗУ, приводящее к ускорению в 1,4–1,9 раза набора прочности на сжатие и растяжение при изгибе образцами из цементно-песчаных растворов на основе сульфатостойкого цемента как в раннем возрасте, так и к 28 сут по сравнению с контрольными образцами. Установлено, что включение в состав модифицирующих добавок МК-90 и ЗУ благодаря их высокой пуццоланической активности позволяет снизить на 1,27–3,29 % содержание портландита в цементном камне в возрасте 28 сут по сравнению контрольным составом.

Выводы. Полученные результаты испытаний позволяют рекомендовать применение комплексных органоминеральных добавок для повышения стойкости цементно-песчаных составов к сульфатной коррозии за счет формирования более плотной структуры цементного камня с низкой пористостью из-за снижения водо-вяжущего отношения и заполнения порового пространства активными минеральными наполнителями, что позволит использовать их для получения коррозионно-стойких бетонов, пригодных для строительства морских гидротехнических сооружений во Вьетнаме.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: низкокальциевая зола-уноса, микрокремнезем, сульфатостойкий портландцемент, суперпластификатор, прочность, относительная деформация, сульфатная коррозия, портландит

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Нго Суан Хунг, Танг Ван Лам, Булгаков Б.И., Александрова О.В., Ларсен О.А. Влияние органоминеральных добавок на физико-механические свойства и коррозионную стойкость цементно-песчаных растворов // Строительство: наука и образование. 2020. Т. 10. Вып. 1. URL: <http://nso-journal.ru>. DOI: 10.22227/2305-5502.2020.1.5

Effect of organo-mineral additives on physical-mechanical properties and corrosion resistance of sand-cement mortars

Ngo Xuan Hung¹, Tang Van Lam², Boris I. Bulgakov¹,
Olga V. Aleksandrova¹, Oksana A. Larsen¹

¹Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU);
Moscow, Russian Federation;

²Hanoi University of Mining and Geology; Hanoi, Vietnam

ABSTRACT

Introduction. TConstruction of large-scale offshore structures in the coastal area of Vietnam requires new compositions of binders for hydraulic concretes, advanced concrete mixing technologies, and concrete transportation to depositing sites.

Materials and methods. The binder, containing sulfate resistant Portland cement and finely dispersed mineral additives, including low calcium fly ash of TPP "Vung Ang" and silica fume SF-90 (SF-90), was added to the mortar mix, and the same about SR 5000F superplasticizer and quartz river sand. Powder particle shape and size were measured using laser granulometry; X-ray diffraction was employed to identify the mineral composition of sulfate-resistant cement; the effect of multi-component organo-mineral additives on the phase composition of the cement stone was studied using methods of thermogravimetric analysis; the absolute volume method was employed to analyze the composition of the mortar.

Results. The co-authors have analyzed the application of new compositions of multi-component organic-mineral additives whose content, if taken as a percentage of the cement weight, reaches 1.1–1.45 % of SF 5000F superplasticizer, 10–15 % of SF-90, and 30 % of fly ash. New additives accelerate compressive and tensile strength development by 1.4–1.9 times, and that's been confirmed by bending early-age and 28-day cement-sand mortar specimens, that have sulfate-resistant cement, and their benchmarking against control specimens. It's been identified that SF-90 and fly ash, if added to the mix, reduce the Portlandite content in the cement stone by 1.27–3.29 % at the age of 28 days in comparison with the benchmark composition due to their high pozzolanic activity

Conclusions. Testing results enable co-authors to recommend the application of multi-component organo-mineral additives to increase the resistance of cement-sand compositions to sulfate corrosion due to the denser structure and lower porosity of the cement stone, caused by the lower value of the water/binder ratio and the packing of pore spaces with active mineral fillers. Therefore, new additives are recommended for use in the production of corrosion resistant concretes suitable for construction of offshore hydraulic structures in Vietnam.

KEYWORDS: low-calcium fly ash, silica fume, sulfate-resistant Portland cement, superplasticizer, strength, relative deformation, sulfate corrosion, Portlandite

FOR CITATION: Ngo Xuan Hung, Tang Van Lam, Bulgakov B.I., Aleksandrova O.V., Larsen O.A. Effect of organo-mineral additives on physical-mechanical properties and corrosion resistance of sand-cement mortars. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie* [Construction: Science and Education]. 2020; 10(1):5. URL: <http://nso-journal.ru>. DOI: 10.22227/2305-5502.2020.1.5 (rus.).

ВВЕДЕНИЕ

В современном строительстве наиболее технологичным, экономически целесообразным и универсальным способом улучшения свойств бетонов различного назначения является применение комплексных модифицирующих составов, в том числе добавок, содержащих техногенные отходы, с целью получения бетона с высокой прочностью и долговечностью [1–8]. Один из основных показателей долговечности бетонов гидротехнического назначения — их стойкость к сульфатной коррозии [9–13].

Условия эксплуатации и использования железобетонных конструкций подобных сооружений осложняются также и другими воздействиями в виде знакопеременных температурных нагрузок в зонах надводного и переменного уровня воды, а также гидроабразивного истирания из-за присутствия в морской воде мелких твердых частиц, что вносит дополнительные сложности в выбор сырьевых компонентов при проектировании составов бетонов для строительства гидротехнических сооружений [14, 15].

Стойкость бетонных конструкций к сульфатной коррозии напрямую зависит от плотности бетона, характера его пористости, а также от состава гидратных фаз цементного камня [16, 17]. Цель настоящего исследования — изучение влияния разработанных комплексных добавок на основе низкокальциевой золы уноса (ЗУ), микрокремнезема и суперпластификатора на свойства цементного камня для повышения его плотности, прочности и стойкости к сульфатной коррозии, чтобы полу-

чить бетон, пригодный для строительства морских гидротехнических сооружений.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

- изучить влияние комплексных органоминеральных добавок на подвижность цементно-песчаных растворов;
- исследовать влияние разработанных комплексных добавок на процесс формирования структуры цементного камня и кинетику набора прочности;
- оценить влияние комплексных органоминеральных добавок на деформацию цементного камня в жидкой сульфатной среде.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. В работе использованы следующие сырьевые компоненты.

1. Сульфатостойкий портландцемент (СЦ) типа ЦЕМ I СС 42,5 Н производства завода «Там Диеп» (Вьетнам) с истинной плотностью 3,15 г/м³, состав и свойства которого соответствуют требованиям ГОСТ 22266-2013¹ и TCVN 6067:2004². С помощью метода рентгенофазового анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре XDA-D8 Advance фирмы Bruker (ФРГ) был определен минеральный состав использованного СЦ (рис. 1, табл. 1).

¹ ГОСТ 22266-2013. Цементы сульфатостойкие. Технические условия. М. : Стандарты, 2014. 12 с.

² TCVN 6067:2004. Xi măng poóc lăng bền sun phát — Yêu cầu kỹ thuật. Hanoi, Vietnam, 2004. 4 p.

Рис. 1. Рентгеновский спектр СЦ ЦЕМ I СС 42,5 Н производства «Там Диеп»

Табл. 1. Минеральный состав и физико-механические характеристики портландцемента ЦЕМ I СС 42,5 Н

Минеральный состав, % масс.					Удельная по- верхность, см ² /г	Нормальная густота, %	Сроки схватыва- ния, мин		Прочность на сжатие, МПа	
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	другие			Начало	Конец	2 сут	28 сут
57,2	24,4	3,2	12,4	2,8	3680	29,3	120	254	18,4	51,5

Табл. 2. Химические составы сульфатостойкого портландцемента, ЗУ ТЭС «Вунг Анг» и микрокремнезема SF-90

Материалы	Средний химический состав, % масс.									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Потери при прокаливании
СЦ	20,4	4,4	5,4	3,5	0,5	1,3	2,5	59,5	–	2,5
ЗУ ТЭС «Вунг Анг»	54,62	24,17	6,15	2,81	1,28	1,25	1,57	1,48	1,63	5,04
МК-90	91,65	2,25	2,47	–	–	0,58	–	0,51	–	2,54

Минеральный состав использованного портландцемента и его физико-механические характеристики приведены в табл. 1, а его химический состав и химические составы ЗУ ТЭС «Вунг Анг» и МК-90 — в табл. 2.

2. Низкокальциевая ЗУ ТЭС «Вунг Анг» (Вьетнам) класса F, соответствующая требованиям ГОСТ 25818-2017³, и микрокремнезем SF-90 производства фирмы Vina Pacific (Вьетнам), показатели которого соответствуют ТУ 5743-048-02495332-96⁴.

С использованием метода лазерной гранулометрии в Институте строительной науки и технологии (Вьетнам) был определен гранулометрический состав низкокальциевой ЗУ ТЭС «Вунг Анг», микрокремнезема SF-90 и СЦ (рис. 2).

³ ГОСТ 25818-2017. Зола уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. М.: Стандарты, 2017. 23 с.

⁴ ТУ 5743-048-02495332-96. Микрокремнезем конденсированный. М., 1996. 23 с.

3. Кварцевый песок р. Ло (Вьетнам) с модулем крупности $M_k = 2,95$, истинной плотностью $2,62 \text{ г/см}^3$ и насыпной плотностью в уплотненном состоянии 1540 кг/м^3 . Это песок I класса, соответствует требованиям ГОСТ 8736-2014⁵ и TCVN 7570:2006⁶.

4. Поликарбоксилатный суперпластификатор SR 5000F производства фирмы Silk Road (Корея) с плотностью водного раствора $1,1 \text{ г/см}^3$ при температуре $20 \pm 5 \text{ °C}$ в соответствии с ГОСТ 24211-2008⁷.

5. Водопроводная вода в качестве воды затворения для получения бетонной смеси, соответствующая требованиям ГОСТ 23732-2011⁸.

⁵ ГОСТ 8736-2014. Песок для строительных работ. Технические условия. М.: Стандарты, 2014. 7 с.

⁶ TCVN 7570:2006. Cốt liệu cho bê tông và vữa — Yêu cầu kỹ thuật. Hanoi, Vietnam, 2006. 11 p.

⁷ ГОСТ 24211-2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. М.: Стандарты, 2012. 15 с.

⁸ ГОСТ 23732-2011. Вода для бетонов и строительных растворов. М.: Стандарты, 2012. 35 с.

Рис. 2. Гранулометрические составы низкокальциевой ЗУ ТЭС «Вунг Анг», микрокремнезема SF-90 и ЦЦ: *a* — интегральная кривая распределения; *b* — дифференциальная кривая распределения

Методы. Методология работы включала:

- изучение формы и размеров частиц сырьевых компонентов проводили с помощью метода лазерной гранулометрии на приборе «BT-9300z» (КНР);
- исследование минерального состава использованного ЦЦ осуществляли с помощью рентгенофазового анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре «XDA-D8 Advance» фирмы Bruker (ФРГ) в Институте строительной науки и технологии (CPB);
- для проектирования состава цементно-песчаной смеси с комплексными органоминеральными добавками использовали стандарт ГОСТ 30744-2001⁹;
- открытую пористость и полный объем пор цементного камня серии образцов определяли по ГОСТ 12730.4-78¹⁰;
- среднюю плотность затвердевших растворов определяли на образцах-кубах размером 70,7 × 70,7 × 70,7 мм согласно ГОСТ 5802-86¹¹;
- прочность на растяжение при изгибе образцов-балочек размером 40 × 40 × 160 мм из цементно-песчаных растворов, а затем их половинок на сжатие — в соответствии с требованиями ГОСТ 30744-2001;
- определение деформации цементного камня в жидкой сульфатной среде проводили по ГОСТ Р 56687-2015¹² на образцах размером 25 × 25 × 254 мм;
- влияние комплексных органоминеральных модифицирующих добавок на особенности фазового состава цементного камня изучали мето-

дом термогравиметрического анализа на дериваторе «Labsys Evo S60/58988» фирмы Setaram (Франция).

Экспериментальные образцы изготавливали из растворных смесей с соблюдением следующих соотношений:

- при использовании поликарбоксилатного суперпластификатора SR 5000F водо-вяжущее $\frac{B}{\text{Вяж}}$

отношение составляло $\frac{B}{\text{Вяж}} = 0,3$; где Вяж = ЦЦ + МК-90 + ЗУ [17–19], а без суперпластификатора $\frac{B}{\text{Вяж}} = 0,5$;

- соотношение между песком и цементом П : Ц равнялось 3 : 1;

- допускалось использование низкокальциевой ЗУ для замены 30 % масс. портландцемента в соответствии с ACI 211.4R-2008¹³;

- количество поликарбоксилатного суперпластификатора SR 5000F в составе органоминеральной добавки, равное 1 % от массы вяжущего, было выбрано на основании результатов работ [13, 14];

- содержания микрокремнезема варьировалось от 10 до 15 % от массы цемента, что соответствовало требованиям ACI 211.4R-2008.

Составы растворных смесей, рассчитанные методом абсолютных объемов, представлены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Влияние комплексных органоминеральных добавок на физические свойства и эксплуатационные показатели разработанных растворов.

Результаты испытаний плотности, пористости цементного камня и относительной деформации

⁹ ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка. М. : ГУП ЦПП, 2001. 30 с.

¹⁰ ГОСТ 12730.4-78. Бетоны. Методы определения показателей пористости. М. : Стандартинформ, 2007. 7 с.

¹¹ ГОСТ 5802-86. Растворы строительные. Методы испытаний. М. : Стандартинформ, 1986. 19 с.

¹² ГОСТ Р 56687-2015. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Метод определения сульфатостойкости бетона. М. : Стандартинформ, 2015. 8 с.

¹³ ACI 211.4R-2008. Guide for Selecting Proportions for High-Strength Concrete with Portland Cement and Fly Ash. 2010. 13 p.

Табл. 3. Составы растворяемых смесей

Номер состава	$\frac{ЗУ}{СЦ}$	$\frac{В}{Вяз}$	$\frac{СП}{Вяз}$	$\frac{МК}{СЦ}$	Расход материалов на 1 м ³ растворной смеси, кг					
					СЦ	ЗУ	МК	П	СП	В
1	0,3	0,5	0	0	444	133	0	1333	0	289
2	0,3	0,3	0,01	0	501	150	0	1502	6,51	195
3	0	0,3	0,01	0,1	539	0	54	1618	5,93	178
4	0	0,3	0,01	0,15	528	0	79	1585	6,07	182
5	0,3	0,3	0,01	0,1	482	145	48	1446	6,75	202
6	0,3	0,3	0,01	0,15	473	142	71	1420	6,86	206

в жидкой сульфатной среде затвердевших растворов представлены в табл. 4 и на рис. 3 и 4.

Табл. 4. Средняя плотность, пористость цементного камня и относительная деформация в жидкой сульфатной среде затвердевших растворов разработанных составов

Номер состава	Средняя плотность, кг/м ³	Пористость цементного камня, %		Относительная деформация в жидкой сульфатной среде, %	
		Открытая пористость	Общая пористость	После 14 сут	После 28 сут
1 (контрольный)	2189	8,7	21,5	0,035	0,045
2	2341	6,6	16,8	0,034	0,042
3	2363	5,8	12,4	0,028	0,036
4	2355	4,3	11,6	0,022	0,025
5	2308	5,5	12,3	0,033	0,04
6	2300	5,0	12,1	0,029	0,038

Исследование пористости структуры цементного камня позволило установить, что введение разработанных комплексных органоминеральных добавок снижает как общую, так и открытую пористость цементного камня и таким образом увеличивает его плотность за счет заполнения межзернового пространства тонкодисперсными частицами микрокремнезема и ЗУ, снижения отношения $\frac{В}{Вяз}$ с 0,5 до 0,3, а также за счет образования гидратных фаз в виде менее растворимых низкоосновных гидросиликатов кальция благодаря высокой пуццоланической активности использованных МК-90 и ЗУ (рис. 3).

Сульфатная коррозия связана с взаимодействием сульфат-ионов с алюминийсодержащими фазами цементного камня в присутствии гидроксида кальция, приводящим к образованию малорастворимых гидросульфаталюминатов кальция, обладающих большим молярным объемом, и в первую очередь этрингита, а также гипса [17, 18]. Для испытаний на сульфатостойкость изготавливались цементно-пес-

Рис. 3. Пористость структуры цементного камня

Рис. 4. Относительная деформация цементно-песчаных образцов после 14 и 28 сут экспозиции в жидкой сульфатной среде

чаные образцы размером $25 \times 25 \times 254$ мм, которые испытывались в 5%-ном водном растворе сульфата натрия. Полученные результаты представлены в табл. 4 и на рис. 4.

Из приведенных на рис. 4 результатов следует, что средние значения относительной деформации в агрессивной жидкой сульфатной среде у образцов, содержащих модифицирующие добавки, по сравнению с контрольными образцами снижаются с 0,035 до 0,022 % и с 0,045 до 0,025 %, соответственно, после 14 и 28 сут испытаний. Таким образом, использование ЗУ ТЭС «Вунг Анг» и МК-90 в количествах, соответственно, 30 % и 10–15 % от массы цемента приводит к повышению сульфатостойкости цементно-песчаной матрицы.

2. Влияние комплексных органоминеральных добавок на прочность цементно-песчаных образцов.

Экспериментальные результаты определения прочности на сжатие и растяжение при изгибе цементно-песчаных образцов представлены в табл. 5.

Кроме того, результаты изучения влияния включения в состав мелкозернистой растворной смеси ЗУ ТЭС «Вунг Анг», микрокремнезема и суперпластификатора SR 5000F на кинетику набора прочности образцами из цементно-песчаных растворов в нормальных условиях твердения изображены на рис. 5.

В табл. 5 и на рис. 5 видно, что у цементно-песчаных образцов составов № 2–6 с комплексными органоминеральными добавками прочность на сжатие в возрасте 28 сут. возрастает с 1,5 до 1,8 раза по сравнению с контрольным немодифицированным

Табл. 5. Прочность на сжатие и растяжение при изгибе цементно-песчаных образцов

№ состава	Средняя прочность на сжатие в разных возрастах твердения, МПа					Прочность на растяжение при изгибе в возрасте 28 сут, МПа
	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут	
1 (контрольный)	9,5	18,3	27,7	36,8	38,6	4,1
2	16,2	28,3	45	57,1	61,7	6,8
3	17,1	30,2	48,6	62,7	67,3	7,4
4	17,8	30,9	51,3	65,9	70,4	7,6
5	14,3	26,1	44,4	56,6	59,1	6,3
6	15,5	28,4	45,9	59,1	63,5	7,0

составом № 1. При этом прочность повышается с увеличением содержания микрокремнезема в составе добавки с 10 до 15 % от массы портландцемента, и наибольшая прочность на сжатие образцов достигается при содержании МК, равном 15 %.

Это можно объяснить тем, что с увеличением содержания тонкодисперсных минеральных добавок в виде МК и низкокальцевой ЗУ ТЭС «Вунг Анг», дисперсность которых превосходит дисперсность цемента, а также из-за использования водоредуцирующего поликарбоксилатного суперпластификатора SR 5000F возрастает плотность упаковки частиц в структуре цементных камней.

3. Термогравиметрический анализ цементно-го камня цементно-песчаных образцов.

Рис. 5. Кинетика роста прочности на сжатие цементно-песчаных образцов разработанных составов

Для изучения влияния разработанных органоминеральных добавок на фазовый состав цементного камня цементно-песчаных образцов применяли термогравиметрический анализ, который проводили на дериватографе системы Labsys Evo S60/58988 производства фирмы Setaram (Франция) в лабораториях строительного факультета Ханойского горно-геологического университета. Пробы, отбираемые для исследований, предварительно обрабатывали этиловым спиртом, затем высушивали при 50 °С в лабораторной печи и хранили при этой же температуре до испытаний для исключения дальнейшей гидратации и карбонизации цементного камня [19, 20].

Согласно работам [20–22], на термограмме портландцементного камня в условиях нормального твердения присутствуют три основных эндотермических эффекта, вызванных удалением адсорбционной воды из гелеобразных продуктов гидратации и кристаллогидратной воды из гидросульфатоалюминатов кальция (от 100 до 150 °С), а также дегидратацией портландита — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (от 430 до 580 °С) и диссоциацией примесей CaCO_3 (от 720 до 800 °С).

В соответствии с исследованиями [21, 22] содержание портландита в цементном камне можно рассчитать по формуле:

$$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{a \cdot 74}{18}, \% \quad (1)$$

где $m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ — содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ цементного камня цементно-песчаных образцов, %; a — потери массы, %, за счет отщепления воды при разложении $\text{Ca}(\text{OH})_2$, полученные методом термогравиметрического анализа; 74 и 18 — молекулярные массы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_2O .

Полученные результаты исследования влияния разработанных комплексных органоминеральных добавок на потери массы при нагревании цементно-песчаных образцов в возрасте 28 сут твердения представлены на рис. 6–11 и в табл. 6.

Результаты термогравиметрического анализа образцов в возрасте 28 сут. нормального твердения показали первый эндоэффект при 119–130 °С, отражающий удаление слабо связанной адсорбционной воды, а также воды из кристаллогидратов гидросульфатоалюминатов кальция.

Далее, второй эндоэффект при 498–507 °С относится к разложению портландита, и последний третий эндоэффект при 733–749 °С — к диссоциации CaCO_3 , содержащегося в виде примеси в использованном песке.

Из рис. 6–11 видно, что при нагреве до 750 °С у всех исследованных образцов общие потери массы приближаются к 13–15 %. Потери массы за счет отщепления воды при разложении портландита, полученные методом термогравиметрического анализа, и содержание портландита в цементном камне исследованных образцов, вычисленное по формуле (1), представлены в табл. 7.

На основании приведенных в табл. 7 результатов термогравиметрического анализа цементно-песчаных образцов исследованных составов № 1–6 можно сделать вывод, что включение в состав модифицирующей добавки микрокремнезема и ЗУ ТЭС «Вунг Анг» за счет их высокой пуццоланической активности позволяет снизить на 1,27–3,29 % содержание портландита в цементном камне в возрасте 28 сут нормального твердения по сравнению с контрольным составом № 1, что будет способствовать повышению коррозионной стойкости цементного камня мелкозернистого бетона при эксплуатации в агрессивных средах.

Рис. 6. Кривые термического анализа цементного камня цементно-песчаных образцов состава № 1

Рис. 7. Кривые термического анализа цементного камня цементно-песчаных образцов состава № 2

Рис. 8. Кривые термического анализа цементного камня цементно-песчаных образцов состава № 3

Рис. 9. Кривые термического анализа цементного камня цементно-песчаных образцов состава № 4

Рис. 10. Кривые термического анализа цементного камня цементно-песчаных образцов состава № 5

Рис. 11. Кривые термического анализа цементного камня цементно-песчаных образцов состава № 6

Табл. 6. Результаты термического анализа цементного камня цементно-песчаных образцов

Номер состава	Первый эндо-эффект		Второй эндо-эффект		Третий эндо-эффект	
	Температура, °С	Потеря массы, %	Температура, °С	Потеря массы, %	Температура, °С	Потеря массы, %
1	119	10,42	498	3,87	733	0,78
2	120	9,65	505	3,56	740	0,83
3	125	9,43	505	3,41	735	0,80
4	130	9,0	507	3,07	745	0,80
5	125	9,21	499	3,24	749	0,80
6	130	9,12	500	3,22	745	0,81

ВЫВОДЫ

Согласно полученным результатам испытаний, можно сделать следующие выводы.

Применение комплексных органоминеральных добавок разработанных составов, состоящих в процентах от массы цемента из 1,1–1,45 % водоредуцирующего поликарбоксилатного суперпластификатора SF 5000F, 10–15 % микрокремнезема SF-90 и 30 % низкокальцевой ЗУ ТЭС «Вунг Анг», обладающих высокой пуццоланической активностью, приводит к повышению в 1,4–1,9 раза прочности на сжатие и растяжение при изгибе образцами из цементно-песчаных растворов на основе сульфатостойкого цемента по сравнению с контрольными образцами как в раннем возрасте, так и к 28 сут нормального твердения.

Введение разработанных комплексных добавок в цементно-песчаный раствор приводит к формированию более плотной структуры цементного камня

Табл. 7. Потери массы при разложении портландита и содержание портландита в цементном камне исследованных образцов в возрасте 28 сут нормального твердения

Номер состава	1	2	3	4	5	6
Потери массы при разложении Ca(OH)_2 , %	3,87	3,56	3,41	3,07	3,24	3,22
Содержание портландита в цементном камне, %	15,91	14,64	14,02	12,62	13,32	13,24

с низкой общей и открытой пористостью из-за снижения водо-вяжущего отношения и заполнения порового пространства тонкодисперсными активными минеральными наполнителями, связывающими портландит в менее растворимые низкоосновные гидросиликаты кальция.

Включение в состав модифицирующей добавки микрокремнезема и ЗУ ТЭС «Вунг Анг» благодаря их высокой пуццоланической активности позволяет снизить на 1,27–3,29 % содержание портландита в цементном камне в возрасте 28 сут нормального твердения по сравнению с контрольным составом, что будет способствовать повышению коррозионной стойкости цементного камня мелкозернистого бетона.

Применение разработанных комплексных органоминеральных добавок способствует повышению стойкости цементно-песчаных составов к сульфатной коррозии, что позволит использовать их для бетонов морских гидротехнических сооружений в прибрежной зоне Вьетнама.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гергичны З. Зола уноса в составе цемента и бетона // Золошлаки ТЭС — удаление, транспорт, переработка, складирование : V Международная конференция, 24–25.04.2014. 41 с.
2. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерно-строительный журнал. 2011. № 4 (22). С. 16–21.
3. Bui Danh Dai. Influence of ash of rice husk on the properties of mortar and concrete // Joint International Scientific Symposium «Scientific achievements in research on new modern building materials». Hanoi, 2006. Pp. 32–38.
4. Танг Ван Лам, Булгаков Б.И., Александрова О.В., Ларсен О.А. Возможность использования зольных остатков для производства материалов строительного назначения во Вьетнаме // Вестник БГТУ им.
- В.Г. Шухова. 2017. № 6. С. 6–12. DOI: 10.12737/article_5926a059214ca0.89600468
5. Sathawane S.H., Vairagade V.S., Kene K.S. Combine effect of rice husk ash and fly ash on concrete by 30 % cement replacement // Procedia Engineering. 2013. Vol. 51. Pp. 35–44. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.01.009
6. Ивашина М.А., Кривобородов Ю.Р. Использование отходов промышленности в технологии сульфаталюминатного клинкера // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 1 (182). С. 22–24.
7. Баженова С.И., Алимов Л.А. Высококачественные бетоны с использованием отходов промышленности // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2010. № 1. С. 226–230.
8. Ngo Van Toan. Research on the production of high-strength concrete using fine sand and mineral

additives mixed with activated blast-furnace slag and rice husk ash // *Journal Building Materials — Environment*. 2012. No. 4. Pp. 36–45.

9. Ануфриева Е.В. Коррозионностойкий бетон для гидротехнического строительства // Градостроительные аспекты устойчивого развития крупных городов. 2009. № 93. С. 537–541.

10. Лесовик В.С., Федюк Р.С. Повышение непроницаемости фибробетонов на композиционном вяжущем : моногр. Белгород : Изд-во БГТУ, 2016. 164 с.

11. Федюк Р.С. Проектирование цементных композитов повышенной непроницаемости // Вестник МГСУ. 2016. № 5. С. 72–81.

12. Хоанг Минь Дык, Нгуен Туан Нам. Снижение проницаемости бетона и возможность защиты стальной арматуры в морской среде с помощью микрокремнезема // 50-я научная конференция Института науки и технологии строительства. Ханой, 2013. С. 100–109.

13. Lam Van Tang, Hung Xuan Ngo, Dien Vu Kim, Bulgakov B.I., Aleksandrova O.V. Effect of Complex Organo-Mineral Modifier on the Properties of Corrosion-Resistant Concrete // *MATEC Web of Conferences*. 2018. Vol. 251. P. 01005. DOI: 10.1051/mateconf/201825101005

14. Lam Van Tang, Bulgakov B., Bazhenov Y., Aleksandrova O., Anh Ngoc Pham. Effect of rice husk ash on hydrotechnical concrete behavior // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 365. P. 032007. DOI: 10.1088/1757-899X/365/3/032007

15. Сафаров К.Б., Степанова В.Ф., Фаликман В.Р. Влияние механоактивированной низкокальциевой

золы-уноса на коррозионную стойкость гидротехнических бетонов Рогунской ГЭС // *Строительные материалы*. 2017. № 9. С. 20–24.

16. Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Талисман Л.С. Влияние добавки микрокремнезема на гидратацию алита и сульфатостойкость цементного камня // *Цемент*. 1989. № 6. С. 14–7.

17. Кирсанова А.А. Влияние комплексных добавок с метакатионом на сульфатостойкость цементного камня // *Наука ЮУрГУ*. 2014. С. 929–934.

18. Галкин Ю.Ю., Удодов С. А. Фазовый анализ структуры цементного камня, изолированного при его раннем нагружении // *Транспортные сооружения*. 2018. Т. 5. № 1. С. 20. DOI: 10.15862/21SAT5118

19. Мчедлов-Петросян О.П., Ушеров-Маршак А.В., Урженко А.М. Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетонов. М. : Стройиздат, 1984. 225 с.

20. Ушеров-Маршак А.В. Общие закономерности процессов твердения неорганических вяжущих веществ // Докл. АН СССР. 1984. Т. 256. № 2. С. 417–420.

21. Иванов И.М., Матвеев Д.В., Орлов А.А., Крамар Л.Я. Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента // Вестник ЮУрГУ. Серия: Строительство и архитектура. 2017. Т. 17. № 2. С. 42–49. DOI: 10.14529/build170206

22. Зырянов М.С., Ахметжанов А.М., Манушина А.С., Потапова Е.Н. Определение пуццолановой активности метакатиона // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30. № 7 (176). С. 44–46.

Поступила в редакцию 18 ноября 2019 г.

Принята в доработанном виде 26 декабря 2019 г.

Одобрена для публикации 26 февраля 2020 г.

О Б АВТОРАХ: Нго Суан Хунг — аспирант кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ);** 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; ORCID: 0000-0003-2868-6342; xuanhung1610@mgssu.ru;

Танг Ван Лам — кандидат технических наук факультета гражданского строительства; **Ханойский горно-геологический университет;** Вьетнам, Ханой, Бак Ту Лиен, 18 Фо Виен, Дык Тханг; ID РИНЦ: 3214-6263, Scopus: 57201185702, WoSResearcher: G-2948-2018, ORCID: 0000-0002-4857-835X; lamvantang@gmail.co;

Борис Игоревич Булгаков — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ);** 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; ORCID: 0000-0002-4737-8524, ResearcherID: H-1884-2018; BulgakovBI@mgssu.ru;

Ольга Владимировна Александрова — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ);** 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; ORCID: 0000-0003-1791-8515; AleksandrovaOV@mgssu.ru;

Оксана Александровна Ларсен — кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов; **Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ);** 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26; ORCID: 0000-0002-9612-7190; Researcher ID: S-7860-2017; LarsenOA@mgssu.ru.

INTRODUCTION

The addition of multi-component modifying compositions, including additives that contain technogenic waste, to concretes in an effort to make them strong and durable, is the most technology-intensive, economically expedient and universal method of improving properties of concretes having different applications in the present-day construction industry [1–8]. Sulfate corrosion resistance is one of the main durability factors demonstrated by hydraulic concretes [9–13].

The media of reinforced concrete structures may turn severe in case of their exposure to other effects, such as freeze-thaw temperatures both above and below the water level and hydro-abrasive wear caused by small solids in the sea water. This fact makes it harder to choose raw materials for concretes to be used in the construction of hydraulic facilities [14, 15].

The sulfate corrosion resistance of concrete structures depends on (1) the density and porosity of concretes, and (2) the composition of hydration phases of cement stones [16, 17]. The mission of this research is to study the effect, produced by newly developed multi-component additives, comprising low-calcium fly ash, SF-90 and super-plasticizer, on cement stone properties, and their ability to improve the cement stone's density, strength and corrosion resistance for new concretes to be usable in the construction of offshore hydraulic structures.

Therefore, the following tasks must be completed:

- a study of the effect produced by multi-component additives on mortar mobility;
- a study of the effect produced by newly developed multi-component additives on the formation of the cement stone structure and the kinetics of its strength development;
- an assessment of the effect produced by organo-mineral additives on the cement stone deformation in a liquid sulfate media.

MATERIALS AND METHODS

Materials. The following raw materials were applied in the course of the research:

1. Sulfate resistant Portland cement (SC) CEM I CC 42.5 N, produced by Tam Diep (Vietnam), having the true density of 3.15 g/m³, whose composition and properties comply with GOST 22266-2013¹⁴ и TCVN 6067:2004¹⁵. X-ray phase analysis was applied and XDA-D8 Advance, an x-ray powder diffractometer, produced by Bruker (Germany), was employed to identify the mineral composition of the SC (Fig. 1, Table 1).

The mineral composition of the Portland cement and its physico-mechanical characteristics are provided

in Table 1, while its chemical composition and the chemical compositions of fly ash of TPP “Vung Ang” and silica fume are available in Table 2.

2. Class F low calcium fly ash of TPP “Vung Ang” (Vietnam), complying with the GOST 25818-2017¹⁶ requirements, and silica fume SF-90 produced by Vina Pacific (Vietnam), whose characteristics are similar to Technical specifications 743-048-02495332-96¹⁷.

Laser granulometry methods were used at the Institute of civil engineering science and technology (Vietnam) to identify the granulometric compositions of low calcium fly ash of TPP “Vung Ang”, silica fume SF-90 and sulfate-resistant Portland cement (Fig. 2).

3. Quartz sand brought from the Lo river (Vietnam), having fineness modulus $M_f = 2.95$, true density = 2.62 g/cm³ and the bulk density in the compacted state = 1,540 kg/m³. This is class I sand, it meets the specifications of GOST 8736-2014¹⁸ и TCVN 7570:2006¹⁹.

4. Polycarboxylate super-plasticizer SR 5000F produced by Silk Road (Korea); its water solution has the density of 1.1 g/cm³ at the temperature of 20 ± 5°C pursuant to GOST 24211-2008²⁰.

5. City water used as mixing water for concrete mixes, complying with the requirements of GOST 23732-2011²¹.

Methods. The methodology contemplated:

- the use of BT-9300z (China) to study the shapes and sizes of component particles by the method of laser granulometry;
- the use of diffractometer XDA-D8 Advance (Bruker, Germany) to study the mineral composition of sulfate resistant Portland cement by the method of x-ray phase analysis at the Institute of civil engineering science and technology;
- All-Russian state standard GOST 30744-2001²² was applied to develop the composition of a cement and sand mix having organo-mineral additives;
- All-Russian state standard GOST 12730.4-78²³ was applied to identify the effective porosity and entire volume of a cement stone in a series of specimens;

¹⁶ GOST 25818-2017. Fly ashes of thermal power stations designated for concretes. Technical specifications. Moscow, Standarty Publ., 2017; 23. (rus.).

¹⁷ Technical specifications 5743-048-02495332-96. Condensed silica fume. Moscow, 1996; 23. (rus.).

¹⁸ GOST 8736-2014. Sand for construction works. Technical specifications. Moscow, Standarty Publ., 2014; 7. (rus.).

¹⁹ TCVN 7570:2006. Cốt liệu cho bê tông và vữa — Yêu cầu kỹ thuật. Hanoi, Vietnam, 2006; 11..

²⁰ GOST 24211-2008. Additives for concretes and building mortars. General technical specifications. Moscow, Standarty Publ., 2012; 15. (rus.).

²¹ GOST 23732-2011. Water for concretes and building mortars. Moscow, Standarty Publ., 2012; 35. (rus.).

²² GOST 30744-2001. Cements. Testing methods using polyfraction sand. Moscow, GUP TsPP Publ., 2001. 30 p.

²³ GOST 12730.4-78. Concretes. Porosity indices identification methods. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 7 p.

¹⁴ GOST 22266-2013. Sulfate resistant cements. Technical specifications. Moscow, Standarty Publ., 2014; 12. (rus.).

¹⁵ TCVN 6067:2004. Xi măng poóc lăng bền sun phát — Yêu cầu kỹ thuật. Hanoi, Vietnam, 2004; 4. (rus.).

Fig. 1. X-ray spectrum of sulfate-resistant Portland cement CEM I CC 42.5 N produced by “Tam Diep”

Table 1. Mineral composition and physico-mechanical characteristics of Portland cement CEM I CC 42.5 N

Mineral composition, mass percentage					Surface area, cm ² /g	Standard consistency, %	Setting time, min		Compressive strength, MPa	
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	other			Beginning	End	2 days	28 days
57.2	24.4	3.2	12.4	2.8	3,680	29.3	120	254	18.4	51.5

Table 2. Chemical compositions of sulfate-resistant Portland cement, fly ash of TPP “Vung Ang”, and silica fume SF-90

Materials	Average chemical composition, mass percentage									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Ignition loss
Sulfate resistant Portland cement	20.4	4.4	5.4	3.5	0.5	1.3	2.5	59.5	–	2.5
Fly ash of TPP “Vung Ang”	54.62	24.17	6.15	2.81	1.28	1.25	1.57	1.48	1.63	5.04
Silica fume SF-90	91.65	2.25	2.47	–	–	0.58	–	0.51	–	2.54

All-Russian state standard GOST 5802-86²⁴ was applied to identify the average density of the mortar stone using cubes having the following dimensions: 70.7 × 70.7 × 70.7 mm;

- All-Russian state standard GOST 30744-2001 was applied to identify the bending tensile strength of specimen, made of cement and sand mortars and having the dimensions of 40 × 40 × 160 mm; later their halves were applied to identify the compressive strength value;

- All-Russian state standard GOST 56687-2015²⁵ was applied to identify the deformation of a cement stone in a liquid sulfate media; specimens, having the dimensions of 25 × 25 × 254 mm, were used for this purpose;

²⁴ GOST 5802-86. Building mortars. Testing methods. Moscow, Standartinform Publ., 1986; 19. (rus.).

²⁵ GOST P 56687-2015. Corrosion prevention in concrete and reinforced concrete structures. Concrete resistance identification method. Moscow, Standartinform Publ., 2015; 8. (rus.).

The use of derivatograph Labsys Evo S60/58988 (Setaram, France) to study the effect of multi-component organo-mineral modifying additives on features of the phase composition of a cement stone by the method of thermal gravimetric analysis.

Experimental specimens were made of mortar mixes in compliance with the following ratios:

- when polycarboxylate super-plasticizer SR 5000F (hereinafter – SP) was used, the water/binder ratio was equal to 0.3, if the binder was composed of sulfate resistant Portland cement + SF-90 + silica fume [17–19], but if polycarboxylate super-plasticizer SR 5000F was not added, the water/binder ratio was equal to 0.5;
- the sand/cement ratio was equal to 3/1;
- the use of low calcium fly ash was acceptable to replace the weight per centage (30 %) of Portland cement pursuant to ACI 211.4R-2008²⁶;

²⁶ ACI 211.4R-2008. Guide for selecting proportions for high-strength concrete with Portland cement and fly ash. 2010; 13.

Fig. 2. Granulometric compositions of low-calcium fly ash of TPP "Vung Ang", silica fume SF-90, and sulfate resistant Portland cement: *a* — cumulative distribution curve; *b* — differential distribution curve

Table 3. Compositions of mortar mixes

Composition No.	Fly ash SC	Water Binder	SP Binder	SF SC	Consumption of materials per one sq. meter of the mortar mix, kg					
					SC	Fly ash	SF	Sand	SP	Water
1	0.3	0.5	0	0	444	133	0	1,333	0	289
2	0.3	0.3	0.01	0	501	150	0	1,502	6.51	195
3	0	0.3	0.01	0.1	539	0	54	1,618	5.93	178
4	0	0.3	0.01	0.15	528	0	79	1,585	6.07	182
5	0.3	0.3	0.01	0.1	482	145	48	1,446	6.75	202
6	0.3	0.3	0.01	0.15	473	142	71	1,420	6.86	206

- the amount of polycarboxylate super-plasticizer SR 5000F as part of the organo-mineral additive equal to 1% of the binder weight, was chosen with reference to [13, 14];

- the content of silica fume varied from 10 to 15 % of the cement weight pursuant to ACI 211.4R-2008.

Compositions of mortar mixes, calculated using the absolute volume method, are provided in Table 3.

RESULTS

1. The effect of multi-component organo-mineral additives on physical properties and performance of newly developed mortars.

Cement stone density and porosity testing results and the value of the relative deformation of the mortar stone, obtained in the liquid sulfate medium, are provided in Table 4 and Fig. 3, 4.

The study of the cement stone porosity has enabled the co-authors to find out that newly developed multi-component organo-mineral additives reduce effective and total porosities of the cement stone. Therefore, they boost its density by (1) filling the intergranular space with finely dispersed particles of silica fume and fly ash, (2) reducing the water/binder ratio from 0.5 to 0.3 and (3) generating hydrate phases, or less soluble low-basic calcium silicate hydrates, thanks to the high pozzolanic activity of SF-90 and fly ash (Fig. 3).

Sulfate corrosion is caused by interaction between sulfate ions and aluminum-containing phases of the cement stone in the presence of calcium hydroxide that causes formation of low soluble hydrated calcium sulfoaluminates, primarily ettringite and gypsum, whose molar volume is bigger [17, 18]. Cement-sand specimens having the size of 25 × 25 × 254 mm were manufactured for the purpose of sulfate resistance testing. They were tested in the 5 % water solution of sodium sulfate. Testing results are available in Table 4 and Fig. 4.

According to the findings, provided in Fig. 4, the average relative deformation of specimens containing modifying additives and exposed to the aggressive liquid sulfate medium, were lower than those of the benchmark specimens: they went down from 0.035 to 0.022 % and from 0.045 to 0.025 %, if tested on the 14th and 28th day of exposure. Therefore, the use of fly ash of TPP "Vung Ang" and silica fume SF-90 (SF-90) in the amounts equal to 30 % and 10–15 % of the cement weight boosts the sulfate resistance of a cement-sand matrix.

2. The effect of multi-component organo-mineral additives on the strength of cement-sand specimens.

Experimental results, demonstrating the compressive and bending tensile strength of cement-sand specimens, are provided in Table 5.

Moreover, the findings of the research into adding the fly ash of TPP "Vung Ang", silica fume, and

Table 4. Average density, porosity of the cement stone; relative deformation of the mortar stone in the liquid sulfate medium containing newly developed compositions

Composition No.	Average density, kg/m ³	Cement stone porosity, %		Relative deformation in the liquid sulfate medium, %	
		Effective porosity	Total porosity	In 14 days	In 28 days
1 (benchmark specimen)	2,189	8.7	21.5	0.035	0.045
2	2,341	6.6	16.8	0.034	0.042
3	2,363	5.8	12.4	0.028	0.036
4	2,355	4.3	11.6	0.022	0.025
5	2,308	5.5	12.3	0.033	0.04
6	2,300	5.0	12.1	0.029	0.038

superplasticizer SR 5000F into the small-grain mortar mix to study the kinetics of strength development by cement-sand mixes in a regular hardening medium are provided in Fig. 5.

Table 5 and Fig. 5 show that the compressive strength of cement-sand specimens № 2–6, having multi-component organo-mineral additives, goes up from 1.5 to 1.8 times at the age of 28 days if compared to unmodified benchmark specimen № 1. Indeed, the strength goes up along with the increase of the silica fume content in the composition of the additive from 10 to 15 % of the Portland cement weight, and compressive strength is maximal in the specimens that have a 15 % SF content.

The reason for this is (a) the rise in the content of finely dispersed mineral additives, namely, SF and low calcium fly ash of TPP “Vung Ang”, whose dispersive capacity exceeds the one of cement and (b) the use of water reducing polycarboxylate super-plasticizer SR 5000F that boosts the packing characteristic of particles in the cement stone.

3. Thermogravimetric analysis of the cement stone of cement-sand specimens.

A thermogravimetric analysis was performed using derivatograph Labsys Evo S60/58988 (Setaram, France) by the laboratories of the civil engineering faculty of the Hanoi university of mining and geology to study the effect of newly developed organo-mineral additives on the phase composition of the cement stone of cement-sand specimens. Specimens, selected for the studies, were pre-treated by ethanol and dried at 50 °C in the laboratory furnace; they were stored at the same temperature before testing to prevent further hydration and carbonization of the cement stone [19, 20].

According to [20–22], a thermogram, made in the process of regular Portland cement stone hardening, shows three principal endothermic effects, caused by (1) removal of adsorption water from jellylike hydration products and crystallization water from hydrated

Table 5. Compressive and bending tensile strength of cement-sand specimens

Composition No.	Average compressive strength values at different hardening ages, MPa					Bending tensile strength at the age of 28 days, MPa
	1 day	3 days	7 days	14 days	28 days	
1 (benchmark)	9.5	18.3	27.7	36.8	38.6	4.1
2	16.2	28.3	45	57.1	61.7	6.8
3	17.1	30.2	48.6	62.7	67.3	7.4
4	17.8	30.9	51.3	65.9	70.4	7.6
5	14.3	26.1	44.4	56.6	59.1	6.3
6	15.5	28.4	45.9	59.1	63.5	7.0

calcium sulfoaluminates (100 to 150 °C), (2) dehydration of Portlandite — Ca(OH)_2 (430 to 580 °C) and (3) dissociation of CaCO_3 admixtures (720 to 800 °C).

Pursuant to [21, 22], the Portlandite content in the cement stone can be calculated according to the formula:

$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{a \cdot 74}{18}, \% \quad (1)$$

where $m_{\text{Ca(OH)}_2}$ is the Ca(OH)_2 content in the cement stone of cement-sand specimens, %; a is the weight losses, %, caused by water removal in the course of decomposition of Ca(OH)_2 , identified by the method of thermal gravimetric analysis; 74 и 18 are the values of the molecular weight of Ca(OH)_2 and H_2O .

The results of the research into the effect of newly developed multi-component organo-mineral additives on the weight loss in the course of heating 28-days old cement-sand specimens are shown in Fig. 6–11 and in Table 6.

The results of the thermogravimetric analysis of 28-day specimens demonstrated their first endo-effect at 119–130 °C: it was the removal of the slightly bonded adsorption water and the water from hydrated crystalline calcium sulfoaluminates. Further, the second endo-effect dealt with the decomposition of Portlandite at 498–507 °C, and the final third endo-effect caused the dissociation of CaCO_3 , or a sand admixture, at 733–749 °C.

According to Fig. 6–11, if the specimens are heated up to 750 °C, their weight loss reaches 13–15 %. Table 7 shows the weight losses, caused by dehydration in the process of Portlandite decomposition and identified by the method of thermal gravimetric analysis, as well as the Portlandite content in the cement stone of the specimens, calculated pursuant to formula (1).

The results of the thermal gravimetric analysis of cement-sand specimens having compositions 1–6, pro-

Fig. 3. Porosity structure of the cement stone

Fig. 4. Relative deformation of cement-sand specimens following 14 and 28 days of exposure to the liquid sulfate medium

Fig. 5. The kinetics of compressive strength development by cement-sand specimens having newly developed compositions

vided in Table 7, enable the co-authors to make the conclusion that the presence of such modifying additives as silica fume and fly ash of TTP “Vung Ang” reduces the Portlandite content by 1.27–3.29 % in the normally hardened 28 days old cement stone if compared with benchmark specimen № 1 due to the high pozzolanic activity of these additives, which boost the corrosion resistance of the cement stone of small-grain concrete used in aggressive media.

CONCLUSIONS

The following conclusions can be derived from the testing results obtained by the co-authors. The application of newly developed multi-component organo-mineral additives, composed of 1.1–1.45 % of water reducing polycarboxylate super-plasticizer SF 5000F, 10–15 %

of silica fume SF-90, and 30 % of low calcium fly ash of TPP “Vung Ang”, each value representing a percentage of the cement weight and having high pozzolanic activity, causes a 1.4–1.9-fold rise in compressive and bending tensile strengths of cement-sand specimens made of sulfate-resistant cement, if compared with benchmark specimens both in terms of early age and 28 days old specimens.

Newly developed multi-component additives, if added to cement-sand mortars, turn the cement stone structure denser and reduce their total and effective porosities due to the reduction in the water/binder ratio and the packing of the pore space with active mineral fine-dispersion fillers that convert Portlandite into less soluble low-basic hydrated calcium silicates.

The use of a modifying additive, composed of silica fume and fly ash of TPP “Vung Ang”, reduces the Portland-

Table 6. Results of the thermal analysis of the cement stone of cement-sand specimens

Com-position No.	Endo-effect 1		Endo-effect 2		Endo-effect 3	
	Tem-perature, °C	Weight loss, %	Tem-perature, °C	Weight loss, %	Tem-perature, °C	Weight loss, %
1	119	10.42	498	3.87	733	0.78
2	120	9.65	505	3.56	740	0.83
3	125	9.43	505	3.41	735	0.80
4	130	9.0	507	3.07	745	0.80
5	125	9.21	499	3.24	749	0.80
6	130	9.12	500	3.22	745	0.81

Table 7. Weight losses caused by Portlandite decomposition, and Portlandite content in the cement stone of 28 days old specimens

Composi-tion No.	1	2	3	4	5	6
Weight loss caused by decomposition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, %	3.87	3.56	3.41	3.07	3.24	3.22
Portlandite content in the cement stone, %	15.91	14.64	14.02	12.62	13.32	13.24

Fig. 6. Cement stone thermal analysis curves. Composition 1 of cement-sand specimens

Fig. 7. Cement stone thermal analysis curves. Composition 2 of cement-sand specimens

Fig. 8. Cement stone thermal analysis curves. Composition 3 of cement-sand specimens

Fig. 9. Cement stone thermal analysis curves. Composition 4 of cement-sand specimens

Fig. 10. Cement stone thermal analysis curves. Composition 5 of cement-sand specimens

Fig. 11. Cement stone thermal analysis curves. Composition 6 of cement-sand specimens

ite content in the 28 days old cement stone by 1.27–3.29 % if compared to the benchmark composition due to its high pozzolanic activity, and this reduction will boost the corrosion resistance of cement stones of small-grain concretes.

The application of new multi-component organo-mineral additives improves the sulfate corrosion resistance of cement-sand compositions and makes them usable for marine concretes in the coastal area of Vietnam.

REFERENCES

1. Gergichny Z. Fly ash in the composition of cement and concrete. *Ash and Slag TPP — Removal, Transport, Processing, Warehousing : V International Conference, April 24—25, 2014*. Moscow, 41 p. (rus.).
2. Vatin N.I., Petrosov D.V., Kalachev A.I., Lakhtinen P. The use of ashes and ash and slag waste in construction. *Engineering and Construction Journal*. 2011; 4(22):16-21. (rus.).
3. Bui Danh Dai. Influence of ash of rice husk on the properties of mortar and concrete. *Scientific achievements in research on new modern building materials : Joint International Scientific Symposium*. Hanoi, 2006; 32-38.
4. Tang Van Lam, Bulgakov B.I., Aleksandrova O.V., Larsen O.A. Possibility of using bottom ash for manufacturing building materials in Vietnam. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2017; 6:6-12. DOI: 10.12737/article_5926a059214ca0.89600468
5. Sathawane S.H., Vairagade V.S., Kene K.S. Combine effect of rice husk ash and fly ash on concrete by 30 % cement replacement. *Procedia Engineering*. 2013; 51:35-44. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.01.009
6. Ivashina M.A., Krivoborodov Y.R. Use of waste industry in technology sulfoaluminate clinker. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2017; 31(1):(182):22-24. (rus.).
7. Bazhenova S.I., Alimov L.A. High-quality concrete using industrial waste. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2010; 1:226-230. (rus.).
8. Ngo Van Toan. Research on the production of high-strength concrete using fine sand and mineral additives mixed with activated blast-furnace slag and rice husk ash. *Journal Building Materials — Environment*. 2012; 4:36-45.
9. Anufriyeva Ye.V. Corrosion Resistant Concrete for Hydraulic Engineering. *Urban Planning Aspects of the Sustainable Development of Large Cities*. 2009; 93:537-541. (rus.).
10. Lesovik V.S., Fedyuk R.S. *Increasing the tightness of fiber concrete on a composite binder : monograph*. Belgorod, BGTU Publ., 2016; 165. (rus.).
11. Fedyuk R.S. Designing cement composites of increased impermeability. *Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]*. 2016; 5:72-81. (rus.).
12. Hoang Minh Duc, Nguyen Tuan Nam. Reducing the permeability of concrete and the ability to protect steel reinforcement in the marine environment with silica fume. *50th Scientific Conference of the Institute of Science and Technology of Construction*. Hanoi, 2013; 100-109. (rus.).
13. Lam Van Tang, Hung Xuan Ngo, Dien Vu Kim, Bulgakov B.I., Aleksandrova O.V. Effect of Complex Organo-Mineral Modifier on the Properties of Corrosion-Resistant Concrete. *MATEC Web of Conferences*. 2018; 251:01005. DOI: 10.1051/matec-conf/201825101005
14. Lam Van Tang, Bulgakov B., Bazhenov Y., Aleksandrova O., Anh Ngoc Pham. Effect of rice husk ash on hydrotechnical concrete behavior. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 365:032007. DOI: 10.1088/1757-899X/365/3/032007
15. Safarov K.B., Stepanova V.F., Falikman V.R. The effect of mechanically activated low-calcium fly ash on the corrosion resistance of hydrotechnical concrete of the Rogun HPP. *Building Materials*. 2017; 9:20-24. (rus.).
16. Kramar L.Ya., Trofimov B.Ya., Talisman L.S. Effect of silica fume addition on alite hydration and sulfate resistance of cement stone. *Cement*. 1989; 6:14-17. (rus.).
17. Kirsanova A.A. The effect of complex additives with metakaolin on the sulfate resistance of cement stone. *Science SUSU*. 2014; 929-934. (rus.).
18. Galkin Yu.Yu., Udodov S.A. Phase analysis of the structure of cement stone isolated during its early loading. *Transport facilities*. 2018; 5(1):20. DOI: 10.15862/21SATS118 (rus.).
19. Mchedlov-Petrosyan O.P., Ushero-Marshak A.V., Urzhenko A.M. *Heat release during hardening of binders and concrete*. Moscow, Stroyizdat, 1984; 224. (rus.).
20. Ushero-Marshak A.V. General patterns of hardening of inorganic binders. *Report of Academy of Sciences of the Soviet Union*. 1984; 256(2):417-420. (rus.).
21. Ivanov I.M., Matveev D.V., Orlov A.A., Kramar L.Ya. The effect of water-cement ratio and superplasticizers on the processes of heat release, hydration and hardening of cement. *Bulletin of SUSU. Series: Construction and Architecture*. 2017; 17(2):42-49. DOI: 10.14529/build170206 (rus.).
22. Zyryanov M.S., Akhmetzhanov A.M., Manushina A.S., Potapova Ye.N. Determination of pozzolanic activity of metakaolins. *Advances in chemistry and chemical technology*. 2016; 30(7):44-46. (rus.).

Received November 18, 2019.

Adopted in a revised form on December 26, 2019.

Approved for publication February 26, 2020.

B I O N O T E S : **Ngo Xuan Hung** — postgraduate of the Department of Technology of Binders and Concretes; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; ORCID: 0000-0003-2868-6342; xuanhung1610@mgsu.ru;

Tang Van Lam — Candidate of Engineering of Faculty of Civil Engineering; **Hanoi University of Mining and Geology**; 18 Pho Vien, Duc Thang, Bac Tu Liem, Ha Noi, Vietnam; ID PИHЦ: 3214-6263, ID Scopus: 57201185702, WoS Researcher: G-2948-2018, ORCID: 0000-0002-4857-835X; lamvantang@gmail.com;

Boris I. Bulgakov — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of Department of Technology of Binders and Concretes; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; ORCID: 0000-0002-4737-8524, ResearcherID: H-1884-2018; BulgakovBI@mgsu.ru;

Olga V. Aleksandrova — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of Department of Technology of Binders and Concretes; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; ORCID: 0000-0003-1791-8515; AleksandrovaOV@mgsu.ru;

Oksana A. Larsen — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of Department of Technology of Binders and Concretes; **Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU)**; 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; ORCID: 0000-0002-9612-7190; Researcher ID: S-7860-2017; LarsenOA@mgsu.ru.