

УДК 666.941:539.4

Пшеничный Г.Н. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: pgn46@mail.ru

Кубанский государственный технологический университет

Адрес организации: 350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2

Направленная технология бетона и железобетона¹

Аннотация

Постановка задачи. Целью работы явилось теоретическое и экспериментальное обоснование стадийно-поверхностного механизма гидратации цемента.

Результаты. Представлена схема стадийного («скачкообразного» по В.А. Кинду) твердения клинкерных вяжущих веществ (портландцемента и его разновидностей) с определяющей ролью электроповерхностных процессов, что является базовым принципом кинетики гетерогенных реакций.

Выводы. Установлено что, гидратационные преобразования включают стадийное формирование на границе раздела фаз «клинкерное зерно – вода» переходной метастабильной энергетической композиции с ее развитием (накоплением собственной энергии), достижением критического уровня и распадом (появлением активных элементов и химизмом явления); структурообразующие – стадийное стяжение под действием развивающегося в системе вакуума цементных зерен, уплотнение и упрочнение контактных зон посредством поверхностно «разрастающегося» аморфного C-S-H. Уточнена морфология затвердевшего цементного камня (микробетона), особенностью которого является наличие на гидратированной поверхности цементных частиц локально рассредоточенных остаточных поверхностно-активных зон, требующих непереносного учета в теории бетоноведения и строительной практике. Приведен ряд технологических приемов, обеспечивающих повышение физико-технических свойств, структурной стабильности и эксплуатационной надежности бетона и железобетона.

Ключевые слова: бетон, железобетон, гидратация, стадийность процесса, микробетон, поверхностно-активные зоны, сбросы прочности, надежность бетонов.

В 60-х годах прошлого столетия сформулирован кардинальный путь развития технологии бетона – «направленный», согласованный с кинетикой твердения портландцемента технологический процесс, обеспечивающий получение конечного продукта «с наперед заданными свойствами». Можно ли сказать, что данная тенденция реализована на практике и ныне существующая технология бетона и железобетона действительно осмысленна и направлена?

Причин для оптимизма не очень много. До сих пор не ясен путь (сквозьрастворный, топохимический или их симбиоз) превращения пластичной цементной массы в камень. Соответствие применяемой и неоднократно подвергаемой критике [1-2] трехстадийной кристаллизационной «теории твердения» цемента реально протекающему процессу сомнительно. В этом отношении показательны исследования, выполненные в составе программы NASA с применением метода квазиупругого рассеивания нейтронов (QENS), позволившие заключить об аморфной структуре C-S-H [3], что позже было подтверждено специалистами Массачусетского технологического института [4].

¹Работа выполнена в ФБГОУ ВО КубГТУ в составе руководимых автором фундаментальных НИР: «Исследование взаимосвязей «внешние факторы – стадийность процесса» и разработка новых методов синтеза прочности цементных композиций» (номер государственной регистрации в ЦИТиС: 1200962639, 2007-2009 гг.), «Исследование механизма деструкции цементных композиций на всех этапах твердения и разработка теоретических основ «синтеза прочности» бетонов с повышенной эксплуатационной надежностью» (номер государственной регистрации: 1200962636, 2009-2010 гг.; 1201170376, 2011 г.), «Исследование природы и взаимосвязи гидратационного твердения и деструкции цементных систем и разработка теоретических основ повышения структурной стабильности и надежности бетона (железобетона) в обычных условиях эксплуатации и при воздействии природных и техногенных факторов» (номер государственной регистрации: 1201274283, 2012-2014 гг.).

Таким образом, массово используемые сквозьрастворная схема гидратации цементных минералов и кристаллогидратная морфология новообразований не находят экспериментального подтверждения.

Как следствие, масса до сих пор существующих в бетоне «белых пятен». Не понятна природа и физическая сущность индукционного периода, причин и механизма гидролиза силикатов кальция, «движущей силы» структурообразования и формирования микробетона, его морфологического устройства, живучести, непредсказуемости, чрезвычайной чувствительности и адаптационной способности к внешним природным и техногенным факторам. Технологическим совершенством, к примеру, считается полное превращение цементных зерен в гидратированные соединения, что откровенно противоречит эксперименту, указывающему на неизменность их габаритов при любых температурно-влажностных условиях и сроках твердения (более того, объем зерен даже увеличивается за счет выдавливания в поровое пространство поверхностного высокопористого аморфного гидрата). В последние годы интенсивно тиражируются высокопрочные самоуплотняющиеся бетоны, способ получения которых (снижение расхода воды, применение гиперпластификаторов) вызывает справедливое опасение [5]. Научно-техническое прогнозирование повсеместно заменено кубико-прочностным подходом (высокая прочность считается основополагающим параметром, едва ли не синонимом долговечности и надежности бетонов). На протяжении десятилетий так и не раскрыта природа обладающих самоподобием торообразных «мелких зерен Хэдли» [6] (рис. 1).

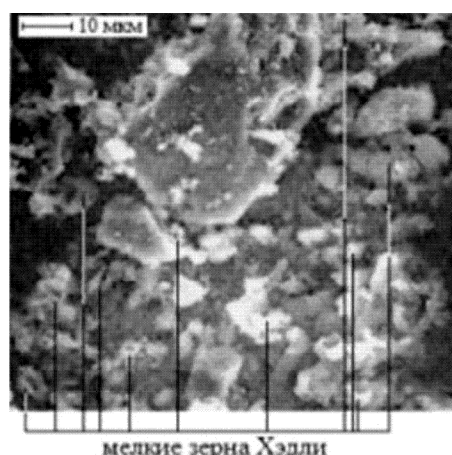


Рис. 1. Электронная микроскопия дисперсного состава цемента (по Д. Хэдли)

В последние годы появились уж совершенно невероятные с традиционных подходов экспериментальные данные. С помощью атомно-силовой микроскопии показано, что «гидросиликат кальция C-S-H выглядит как сферические частицы размером примерно 40 нанометров» [7]. Слоисто-бугорчатое строение гидросиликата (без всяких «признаков кристаллических образований») представлено в работе М.Я. Бикбау [8] (рис. 2); как видно из рисунка, элементарный сгусток новообразований (хорошо просматриваемый в темных структурных участках), действительно, близок к вышеуказанному размеру. Наконец авторы [9] отметили сложно воспринимаемый результат – постоянство толщины гидратной оболочки («гидратного обода») на поверхности различных (мелких, средних, крупных) цементных зерен, составляющей 1,3 мкм. И хотя опыты проведены на C-A-фазе, нет оснований считать данный параметр иным для других цементных минералов.

Образно говоря, сложившаяся теоретическая база отечественного бетоноведения напоминает ком постоянно накручивающихся проблем и нестыковок, что и определяет наметившуюся тенденцию развития отечественной строительной отрасли, как малопривлекательный «путь преследования или копирования» [2] не всегда праведных зарубежных аналогов. Отсюда очевиден ответ на поставленный в конце первого абзаца вопрос.

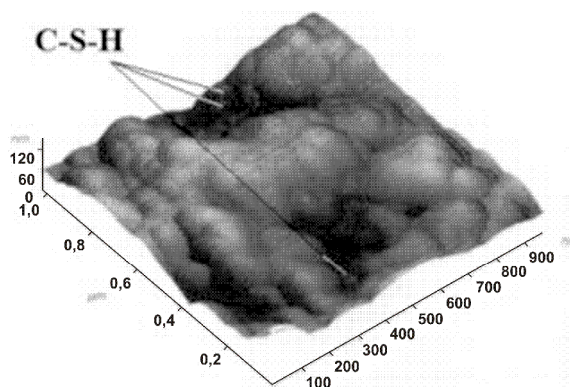


Рис. 2. Силовая зонная микроскопия скола цементного камня в возрасте одного года (по М.Я. Бикбау)

Между тем, гидратационная проблема решается достаточно просто при несколько отличном от традиционной трактовки подходе. У всех теоретических позиций (Ле-Шателье, В. Михаэлис, А.А. Байков) есть общий признак – момент контакта химически активных реагентов, являющийся определяющим в процессе, требующим особого внимания. Взаимодействие цемента с водой осуществляется на границе раздела фаз, однако, не за счет вторичных и зависимых (растворительных, гидролизных, хемосорбционных) действий, а путем определяющей роли электростатических взаимодействий. При соприкосновении реагентов происходит «гашение» свободной CaO со слабо выраженной (особенно для лежалых цементов) начальной экзотермией. На поверхности цементных зерен мгновенно формируется двойной электрический слой (ДЭС) не плоской (с равномерно размазанным гельмгольцевским слоем зарядов) конфигурации, а в виде локально рассредоточенных пористых (доменных) полимолекулярных водных скоплений (рис. 3 А) диаметром около 0,5 мкм, обнаруженных американскими исследователями в 50-х годах прошлого столетия [10, с. 234].

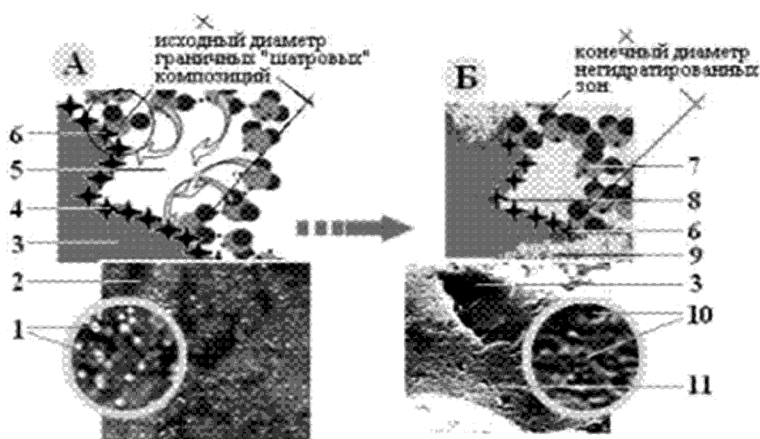


Рис. 3. Схема и общий вид начального (А) и конечного (Б) состояний, взаимодействующей цементной системы: 1 – переходные энергетические комплексы; 2 – поверхность клинкерного зерна; 3 – массив зерна; 4 – активный центр; 5 – дипольный свод; 6 – адсорбционный центр; 7 – молекулы воды; 8 – остаточный активный центр; 9 – гидратный продукт; 10 – остаточные негидратированные зоны; 11 – экранная гидратная оболочка

Метастабильность комплексов обусловлена избытком несбалансированных под полимолекулярными сводами зарядов минеральной подложки и динамизмом (тепловым колебательным, вращательным движением) диполей. Электромагнитное воздействие энергетически не насыщенных активных центров твердой фазы вызывает ослабление, эстафетное разрушение водородных связей кластеров, постепенную концентрацию диполей у адсорбционных центров (показано стрелками на рис. 3 А), накопление на

поверхности цементных зерен «свободных носителей заряда» (по М.М. Сычеву) [11]. Повышающийся поверхностный заряд (ξ – потенциал пространственного двойного электрического слоя) является причиной возбуждения энергетической системы «адсорбат – адсорбент», достигающей критического уровня, разрушающего водородные и химические связи комплекса. Часть ионов кальция из структуры минералов выталкивается в жидкую среду, определяя начало основного экзотермического эффекта; появившиеся высокорреакционные продукты распада молекул воды (гидроксоний, модификации гидратов протона) взаимодействуют с кремнекислородными гидролизными остатками твердой фазы. Образовавшийся гидрат в виде локально рассредоточенных аморфных скоплений покрывает поверхность клинкерных частиц. Контракционный эффект, наряду с интенсивным потреблением зернами порции диполей (для формирования очередного энергетического комплекса), вызывает развитие в межзерновых пустотах «движущей силы» отвердевания – вакуума [12], организующего цементную систему, что фиксируется первым «скачком» структурной прочности спустя 90 ± 10 мин с момента затворения цемента водой (рис. 4).

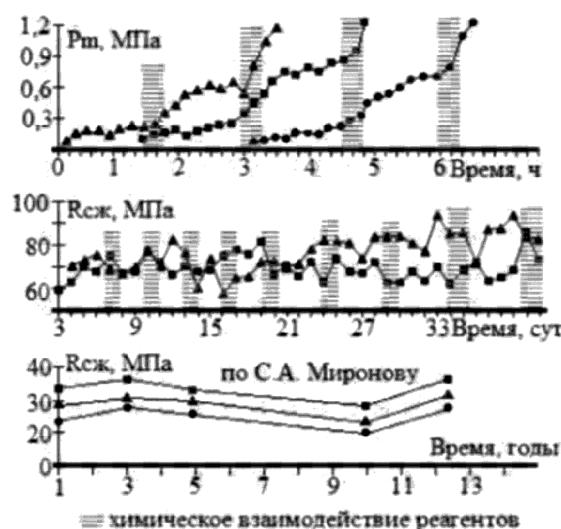


Рис. 4. Схема твердения цементных систем

Появление очередного комплекса с соответствующим его смещением на гидратационный шаг и вышеотмеченной последовательностью процесса приводит к образованию гидратного продукта в районе 180 ± 10 минут. Гидратация цементных минералов и структурообразование цементного камня, таким образом – стадийный процесс, включающий чередование относительно продолжительных подготовительных (индукционных) периодов и быстротечных (взрывообразных) моментов химизма явления, что полностью соответствует фундаментальному положению химической кинетики гетерогенных реакций, предусматривающему переход системы из исходного состояния в конечный вид посредством переходного активированного комплекса [13]. Развивающийся в системе вакуум обеспечивает стяжение цементных зерен до появления вначале малопрочных гидросиликатных контактов с последующим уплотнением и упрочнением контактных зон. По мере химического связывания воды, гидратации активных центров, снижения размеров комплексов и поверхностной энергии зерен, соответственно, повышения энергии водородных связей адсорбированных диполей индукционные интервалы закономерно увеличиваются, превращаясь со временем в часы, сутки, месяцы (рис. 4). Как логическое завершение процесса – формирование на гидратированной поверхности цементных частиц локально рассредоточенных относительно стабильных остаточных поверхностно-активных зон, легко обнаруживаемых электронной микроскопией в виде сферических пор и каналов в гидросиликатной массе диаметром $0,3$ мкм и менее (рис. 3 Б и 5). Именно наличие этих негидратированных зон со сгущением высокоорганизованных кластеров и их подпиткой

диполями окружающей среды обязан неисчерпаемый во времени гидратационный процесс с закономерными и неизбежными периодическими сбросами прочности.

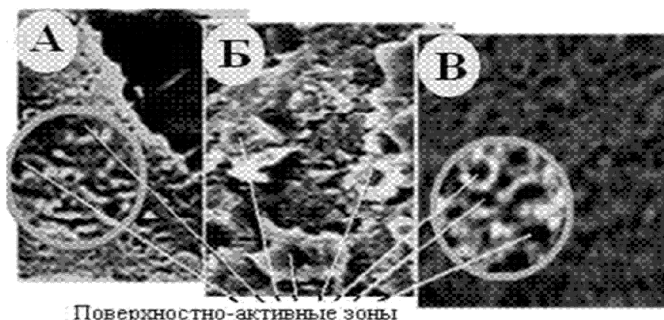


Рис. 5. Фрагменты поверхности гидратированного цементного зерна трехмесячного (А), 31-летнего (Б) и 105-летнего (В) возраста

С позиций стадийноповерхностного механизма становятся очевидными ранее отмеченные и многие не упомянутые «белые пятна» бетоноведения:

1. Взаимодействие цемента и воды имеет, действительно, скачкообразный или стадийный вид. Весь период существования цементных систем (растворов, бетонов) – чередование достаточно продолжительных индукционных (подготовительных) интервалов и быстротечных моментов химизма процесса.

2. Сущность отвердевания не сквозьрастворная, не топохимическая (в известном смысле) и не их симбиоз, а стадийноповерхностная, заключающаяся в стадийном формировании в межфазной зоне переходного энергетического комплекса, его развитии (аккумулировании собственной энергии) и распаде.

3. Стадийное быстротечное потребление диполей приводит в пластичной стадии к появлению в межзерновых пустотах «движущей силы» процесса – вакуума, организующего зерна вяжущего, формирующего и упрочняющего цементный камень и бетон.

4. Взаимодействие реагентов протекает в плотной области ДЭС (обведено на рис. 3 А), в связи с чем, водоцементный фактор и присутствие заполнителей не оказывает влияния на качественный ход процесса. Характерные переломные точки кинетических кривых многих (реологических, термохимических, электрофизических) свойств наблюдаются в одно время в тесте и смесях, т.е. являются постоянной характеристикой конкретного вяжущего вещества. Время наступления переломных точек может служить надежным ориентиром для количественной и качественной оценки действия на твердение бетонов различных факторов, в том числе, химических добавок.

5. Гидратационный процесс осуществляется путем последовательного заполнения гидросиликатом подшатровых клинкерных микроповерхностей. Т.е. это исключительно поверхностный процесс, что подтверждается отсутствием «габаритных метаморфоз» цементных зерен после месяцев (рис. 6), десятилетий (рис. 7-8) твердения, многолетнего водного выдерживания (рис. 9), а также полной потери гидравлической активности в результате семикратного затворения, пропаривания и помола продукта (рис. 10).

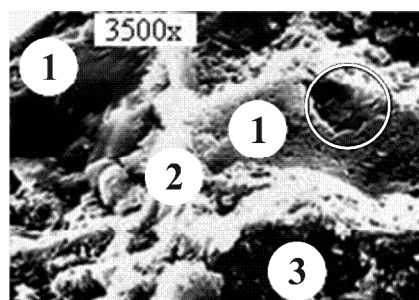


Рис. 6. Строение трехмесячного цементного камня:
1 – цементные зерна; 2 – гидратный продукт; 3 – межзерновая пустота

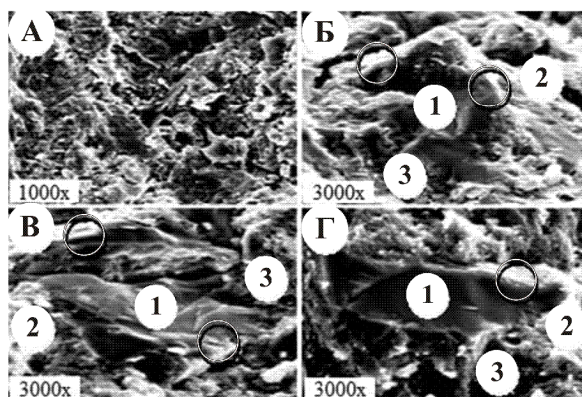


Рис. 7. Строение 31-летнего цементного камня (здесь и на рис. 11 обозначения те же, что и на рис. 7)

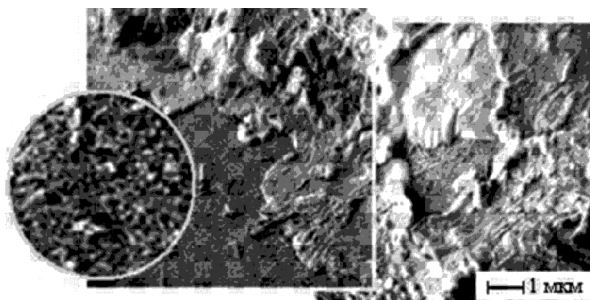


Рис. 8. Общий вид цементного зерна 105-летнего возраста

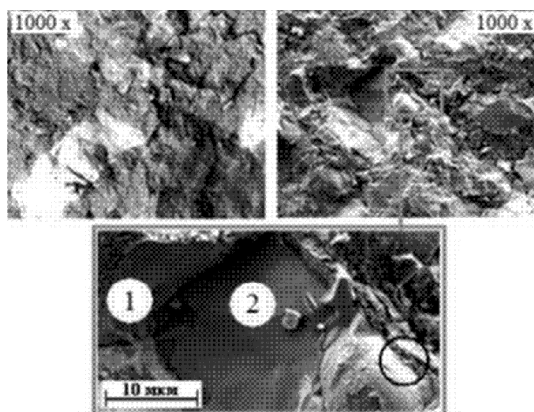


Рис. 9. Строение цементного камня 38-месячного водного твердения:
1 – фрагмент гидратной оболочки; 2 – массив зерна

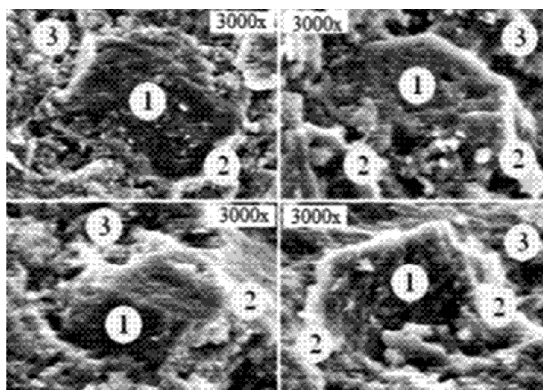


Рис. 10. Строение цементного камня на основе полностью гидратированных цементных зерен

6. Как следствие предыдущей позиции, гидратированный продукт на всем протяжении отвердевания и существования цементного композита характеризуется практически постоянной и мизерной толщиной, не превышающей 1,5 мкм, что наглядно иллюстрируется обведенными на рис. 6-7, 9 структурными элементами. Учитывая высокую пористость гидратированного слоя можно заключить о проникновении гидратационного фронта в плотный клинкерный массив на доли микрона. Отсюда тенденция взаимосвязи предельного использования потенциальных возможностей цемента с его полным растворением лишена оснований.

7. Кажущееся противоречие между постоянством толщины гидратированного слоя и неуклонным повышением во времени степени гидратации вяжущего достаточно просто решается с учетом «конструктивного устройства», динамики развития переходных энергетических комплексов и структурных особенностей остаточных поверхностно-активных зон (рис. 3 Б и 6). Непрекращающаяся энергетическая деятельность последних, неисчерпаемый запас молекулярно-дисперсной влаги окружающей среды и массообменные явления определяют неиссякаемый во времени гидратационный процесс, приводящий к последовательной гидратации остаточных активных центров на протяжении неопределенно продолжительного времени. Во всяком случае, негидратированные зоны (диаметром 0,1 мкм и менее) отчетливо просматриваются на 105-летнем цементном зерне (увеличено на рис. 8), что указывает на вполне реальную его гидратационную активность.

8. Целесообразно уточнить отдельные положения известного термина В.Н. Юнга – «микробетон». Бесспорно, цементный камень – крайне неоднородный продукт, содержащий наряду с другими объектами большое количество «не полностью разложившихся цементных зерен». Однако эти зерна не то что не «перестали играть активную роль в твердении», а являются определяющим фактором – «крупным заполнителем», носителем прочности и прочих свойств композита. Оптимизация его свойств обеспечивается фракционированием – рациональным дисперсным составом цементного порошка, а также применением структурно совместимого минерального наполнителя.

9. Обычно строение C-S-H рассматривают в виде лепестковых, чешуйчатых и подобных структур, либо результатом свертывания тонких тоберморитовых пластинок с формированием каналов для подвода воды к внутренним сферам цементных зерен и выноса растворенных продуктов во внешнюю среду [14]. И хотя внешне данная картина соответствует реальности (рис. 5 Б и 7 А) – лепестковые элементы окаймляют цилиндрические каналы, вызывает недоверие кристаллизационный путь их появления. На наш взгляд, в результате взаимодействия реагентов происходит выдавливание в поровое пространство поверхностно образуемого и увеличивающегося в объеме гидросиликата сквозь зазоры своеобразных прочносвязанных «дипольных фильер». Подобный механизм и определяет формирование волокнисто-полых трубчатых гидросиликатных структур (рис. 11), одновременно являющимися клеевым продуктом микробетона. Кстати, данная иллюстрация позволяет оценить толщину гидратной оболочки, находящуюся в отмеченных в п. 6 пределах.

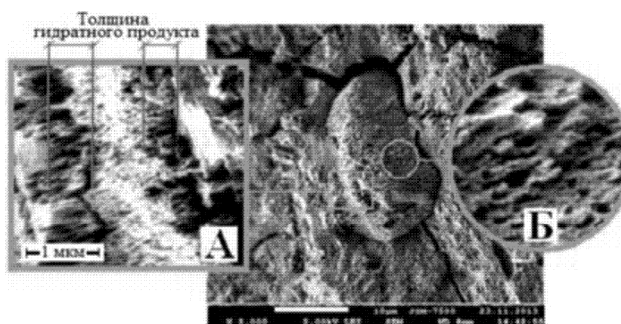


Рис. 11. Общий вид и фрагменты поверхности цементного зерна водного твердения

10. Гидратационное твердение портландцемента и материалов на его основе (растворов, бетонов) – одновременное, неразрывное и взаимосвязанное протекание позитивных (структурообразующих) и негативных (деструктивных) явлений. Развивающийся на начальном (пластичном) этапе в системе вакуум является

организующим частицы, формирующим и упрочняющим контактные зоны микробетона фактором. Появление же с увеличением объема твердой фазы гидрата на поздних этапах, в условиях сложившейся структуры композита – причина внутренних напряжений, ослабления структурных связей и сброса прочности. При благоприятных обстоятельствах новые порции клеевого гидросиликата «залечивают» микродефекты, повышают плотность и прочность камня, определяя тем самым «пилообразный» характер твердения.

11. Прочность цементных бетонов – динамичное, постоянно меняющееся свойство, конкретный уровень которой периодически поддерживается достаточно продолжительное время (рис. 4). В этой связи, использование данного показателя в качестве критерия осуществления тех или иных воздействий (например, нагружения колонн монолитных зданий путем удаления поддерживающих опор перекрытия) должно осуществляться с определенной осторожностью. Нагружать конструкции следует в периоды роста или пиковых значений прочности, и весьма нежелательные результаты можно получить при осуществлении этой операции в деструктивных временных интервалах.

12. Контактная зона бетона и железобетона является наиболее слабым, уязвимым для агрессивных сред структурным элементом. Усадочная вяжущая система не обжимает, а отслаивается от инертного объекта (крупного и мелкого заполнителя, арматуры, закладных деталей), что становится понятным, учитывая смещение контактирующих с инертной поверхностью цементных зерен в межзерновую пустоту, т.е. от поверхности химически инертного объекта в область максимального развития вакуума. Отсюда очевидна необходимость силового воздействия (вибрирования, прессования, трамбования) на твердеющий бетон в рациональные сроки – моменты стяжения системы.

13. Живучесть и адаптационная способность бетонов обязаны выше отмеченным остаточным поверхностно-активным зонам клинкерных частиц. Естественное развитие этих зон приводит к периодической поздней гидратации цемента с неизбежной деструкцией. Т.е. бетону, как и живому организму, свойственна своеобразная температурная и структурная пульсация (отсутствие массовых аварийных ситуаций не опровержение сказанного, а подтверждение асинхронности деструктивного явления в объеме бетона). Опасны внешние особые (силовые, вибрационные, температурные, электромагнитные и др.) нагрузки, активизирующие адсорбционно-связанную в микробетоне воду, способные синхронизировать гидратационный и деструктивный процессы на цементных зернах в массиве железобетонной конструкции со сложно прогнозируемыми последствиями.

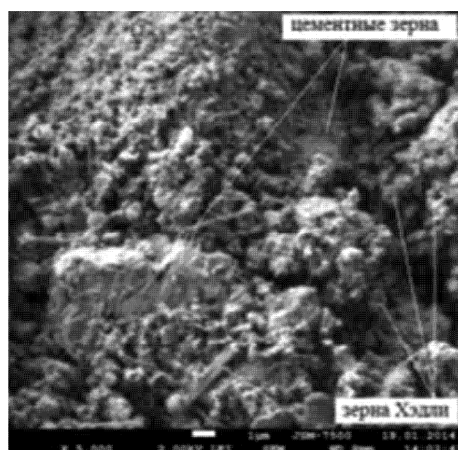


Рис. 12. Дисперсный состав гидратированного цемента

14. Основополагающим критерием качества цементных бетонов является не прочность, а эксплуатационная надежность, которая достигается путем использования комплекса технологических приемов, благоприятствующих отвердеванию, способствующих полноте и завершенности гидратационного процесса, структурной стабильности микробетона. Это: достаточное количество воды затворения, ее активация (термохимическим, электрофизическим, акустическим методами), использование

структурно-совместимого заполнителя и высокодисперсного минерального наполнителя, ограничение применения синтезированных, полимерных пластификаторов и противоморозных добавок-электролитов, виброактивационное сопровождение (оптимальное время укладки смесей, повторное и циклическое вибрирование), влажностные условия твердения, предохранение бетона от пересушивания и отмеченных в п. 13 внешних воздействий.

15. Анализируя рис. 11, понятно происхождение выше упомянутых «мелких зерен Хэдли» (рис. 1), которые были получены в огромном количестве опытным путем (рис. 12). С этой целью обеспечили предельно полный гидратационный процесс суточным кипячением перемешиваемого цементно-водного состава с последующей сушкой и помолом продукта. Эти зерна – не что иное, как обломки волокнисто-трубчатого гидросиликата с размером от 1,0 мкм. Нельзя не согласиться с Д. Хэдли относительно абсолютной совместимости этого микронаполнителя с цементным композитом.

Список библиографических ссылок

1. Гладких Ю. П., Завражина В. И. О конденсационной природе твердения неорганических вяжущих // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. № 10. С. 59–61.
2. Ущеров-Маршак А. В. Об уровнях развития бетоноведения и технологии бетона : Материалы международного конгресса Наука и инновации в строительстве SIB / ВГАСУ, Воронеж, 2008. С. 569–573.
3. Bordallo H. N., Desmedt A., Herwig K. W., Oldridge L. Quasi-elastic neutron scattering study of constrained water in hydrated cement pastes // NASA : Astrophysics Data System (ADS). 2003. URL: <http://www.science.gov/topicpages/h/hydrating+cement+pastes.html>.
4. Ученым удалось определить структуру застывшего цемента // Технологии бетонов. 2009. № 11-12. С. 5.
5. Бабков В. В., Полак А. Ф., Комохов П. Г. Аспекты долговечности цементного камня // Цемент. 1988. № 3. С. 14–16.
6. Hadley D. W. The nature of the paste-aggregate interface / Ph D. Thesis, Purdue University, 1972. 208 p.
7. Новости нанотехнологий // Популярное бетоноведение. 2011. № 1/2 (38). С. 45–53.
8. Бикбау М. Я. Наноцементы – будущее мировой цементной промышленности и технологии бетонов // Технологии бетонов. 2016. № 3-4. С. 38–42.
9. Klaus S. P., Neubauer J., Goetz-Neunhoffer F. How to increase the hydration degree of CA- The influence of CA particle fineness / Cement and Concrete Research. 2015. v. 67. P. 11–20.
10. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона. М. : Госстройиздат, 1961. 645 с.
11. Сычев М. М. Твердение вяжущих веществ. Л. : Стройиздат, 1974. 80 с.
12. Скрамтаев Б. Г., Панфилова Л. И. Исследование влияния вакуума в твердеющих цементах // Труды НИИЦемент. М. : Промстройиздат, 1949, вып. 2.
13. Кузнецова Т. В., Кудряшев И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов. М. : Высшая школа, 1989. 384 с.
14. Шмийко Е. И., Крылова А. В., Шаталова В. В. Химия цемента и вяжущих веществ. Воронеж : Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2005. 164 с.

Pshenichnyy G.N. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: pgn46@mail.ru

Kuban State Technological University

The organization address: 350072, Russia, Krasnodar, Moskovskaya st., 2

The directed technology of concrete and reinforced concrete

Abstract

Problem statement. The aim of the work was theoretical and experimental study of stage-surface mechanism of cement hydration.

Results. The scheme of stage («hopping» after V.A. Kindu) hardening of clinker binders (Portland cement and its varieties) with the role electrical surface processes that is the basic principle of the kinetics of heterogeneous reactions.

Conclusions. Hydration conversions include staging formation at the interface of «clinker grain – water» phase of transitional metastable energy composition with its development (accumulation of private power), reaching a critical level and decay (the appearance of the active elements and the chemistry of the phenomenon); textural – phasic contraction under the influence of the developing vacuum system cement grains, sealing and hardening of the contact surface areas by means of «sprawling» amorphous C-S-H. Specification of the morphology of the hardened cement paste (microconcrete) feature of which is the presence on the surface of the hydrated cement particles dispersed locally residual surfactants areas requiring indispensable accounting in concrete science theory and practice of construction. Given a number of technological methods, providing increase of physical and technical properties, structural stability and operational reliability of concrete and reinforced concrete.

Keywords: concrete, reinforced concrete, hydration, staging process, microconcrete, surface-active area, discharges of strength, reliability and concrete.

References

1. Gladkikh Yu. P., Zavrzhin V. I. On the condensation nature of hardening of inorganic binders // Vestnik BGTU im. V. G. Shukhov. № 10. 2005. P. 59–61.
2. Usherov-Marshak A. V. About the levels of development of concrete Sciences and technology of concrete // Proceedings of the international Congress of Science and innovation in the construction of SIB-2008, vol. 1-2. Voronezh : VGASU, 2008. P. 569–573.
3. Bordallo H. N., Desmedt A., Herwig K. W., Oldridge L. Quasi-elastic neutron scattering study of constrained water in hydrated cement pastes // NASA : Astrophysics Data System (ADS). 2003. URL: <http://www.science.gov/topicpages/h/hydrating+cement+pastes.html>.
4. Scientists were able to determine the structure of hardened cement // Technology of concrete. 2009. № 11-12. P. 5.
5. Babkov V. V., Polak A. F., Komokhov P. G. The Aspects of durability of a cement stone // Cement. 1988. № 3. P. 14–16.
6. Hadley D. W. The nature of the paste-aggregate interface / Ph D. Thesis, Purdue University, 1972. 208 p.
7. News nanotechnology // Popular concrete science. 2011. № 1/2 (38). P. 45–53.
8. Bikbau M. Ya. Nano cements – the future of the global cement industry and concrete technology // Technology of concrete. 2016. № 3-4. P. 38–42.
9. Klaus S. P., Neubauer J., Goetz-Neunhoffer F. How to increase the hydration degree of CA- The influence of CA particle fineness / Cement and Concrete Research. 2015. v. 67. P. 11–20.
10. Li F. M. The Chemistry of cement and concrete. M. : Gosstroizdat, 1961. 645 p.
11. Sychev M. M. The hardening of the binders. L. : Stroyizdat, 1974. 80 p.
12. Skramtaev B. G., Panfilova L. I. Study of the influence of the vacuum in hardening cement // Proceedings of Nicamente. M. : Promstroyaudit, 1949, vol. 2.
13. Kuznetsova T. V., Kudryashov I. V., Timashev V. V. Physical chemistry of binders. M. : Higher school, 1989. 384 p.
14. Shmit'ko E. I., Krylov A. C., Shatalov V. V. Chemistry of cement and binders. Voronezh : Voronezh. GOS. Arkh.-builds. Univ, 2005. 164 p.