УДК 620.179.152:696

DOI 10.23968/1999-5571-2021-18-6-105-114

© М. А. Шведова, инженер
© О. В. Артамонова, д-р техн. наук, профессор
© А. Ю. Ракитянская, студентка
(Воронежский государственный технический
университет, Воронеж, Россия)
E-mail: marishwedowa@mail.ru

© М. А. Shvedova, engineer
© O. V. Artamonova, Dr. Sci. Tech., Professor
© A. Yu. Rakityanskaya, student
(Voronezh State Technical University,
Voronezh, Russia)
E-mail: marishwedowa@mail.ru

НАНО- И МИКРОМОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ КОМПЛЕКСНЫМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ SiO_2

NANO- AND MICRO-MODIFICATION OF CEMENT STONE WITH COMPLEX ADDITIVES BASED ON SiO_2

Рассматриваются особенности влияния нано-, ультра- и микродобавок на основе SiO_2 на процессы гидратации, схватывания, структурообразования и набора прочности цементных систем твердения. В качестве добавок использовались комплексная наноразмерная добавка (КНД) на основе диоксида кремния, натриевое жидкое стекло и метакраун. Установлено, что используемые добавки ускоряют процессы схватывания и гидратации цементных систем твердения. Время начала схватывания всех модифицированных цементных систем составляет 210 мин при соответствующих значениях пластической прочности 577–582 кПа. При этом для цементной системы, модифицированной КНД на основе оксида кремния, после 28 суток твердения характерно наибольшее значение степени гидратации (93 %), а также высокие прочностные показатели на протяжении всего времени твердения (65 и 93 МПа в 1-е и 28-е сутки соответственно), что обусловлено формированием низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различной морфологии, способных к образованию плотной аморфно-кристаллической структуры.

Ключевые слова: микромодифицирование, наномодифицирование, цементные системы твердения, диоксид кремния, комплексные добавки, структурообразование, прочность на сжатие.

The research considers the features of the influence of nano-, ultra- and micro-additives based on SiO_2 on the processes of hydration, setting, structure formation and strength gain of cement hardening systems. There was used a complex nano-scale additive based on silicon dioxide, sodium liquid glass and metakaolin. It is established that the additives used accelerate the processes of setting and hydration of cement hardening systems. The start time of setting of all modified cement systems is 210 minutes with the corresponding values of plastic strength of 577–582 kPa. Concurrently, the cement system, modified with a complex nano-scale additive based on silicon oxide after 28 days of hardening is characterized with the highest value of the hydration degree (93 %), as well as it has the high strength indicators throughout the entire hardening time (65 and 93 MPa on the 1-st and 28-th day, respectively), which is due to the formation of low- and high-base calcium hydro-silicates of various morphologies capable of forming a dense, amorphous-crystalline structure.

Keywords: micro-modification, nano-modification, cement hardening systems, complex additives, silicon dioxide, structure formation, compressive strength.

Введение

С появлением новых и усовершенствованных существующих строительных технологий (строительство высотных зданий и специальных сооружений, 3D-печать и т. д.) возникает необходимость создания и разработки композитов на основе цемента с заданными и улучшенными свойствами, которые определяются струк-

турой формирующейся цементной матрицы, состоящей из элементов различного масштаба (от наноразмерных гидратных новообразований цементного камня до микрометровых пор и включений). В связи с этим в настоящее время создаются различные технологические методы и подходы, позволяющие управлять формирова-

нием структуры цементного камня на всех его масштабных уровнях [1, 2].

Одним из универсальных и доступных технологических приемов управления структурообразованием цементного камня является введение в исходную сырьевую смесь химических добавок, которые исходя из механизма действия (по В. Б. Ратинову) можно разделить на четыре класса: 1 — добавки, изменяющие растворимость системы твердения и не вступающие с ней в химическое взаимодействие; 2 — добавки, реагирующие с системой твердения с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений; 3 — добавки — готовые центры кристаллизации; 4 — поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на зернах твердого вещества [3].

Наряду с традиционными химическими добавками все чаще используются микро- и наномодификаторы [4–7], а также комплексные добавки [8–10], сочетающие в составе неорганический и органический компонент, что значительно расширяет диапазон механизмов их влияния. Микромодифицирование цементных композитов, как правило, производится тонкодисперсными активными минеральными добавками природного или техногенного происхождения, а их дозировки могут составлять до 30 % и более от массы вяжущего [2]. Существенное отличие наномодифицирующих добавок состоит в том, что, обладая высокими показателями поверхностной энергии, они способны изменять энергетическое состояние цементной системы твердения даже при небольших дозировках (0,00001–0,1 % от массы вяжущего), что приводит к интенсификации процессов ее гидратации и набора прочности.

Анализ литературных данных [11–14] и собственные экспериментальные исследования [15, 16] позволили установить, что для получения композиционных материалов с заданными улучшенными свойствами необходимо использовать комплексные полифункциональные добавки, вещественный состав которых подобран так, чтобы каждый из компонентов дополнял свойства предыдущего, а их аддитивное действие позволяло улучшать структуру композита на всех масштабных уровнях.

С этой точки зрения наиболее перспективными представляются комплексные добавки, состоящие из активных частиц SiO_2 и суперпластификатора. Эффективность таких добавок определяется кристаллохимическим родством частиц диоксида кремния к минералам цементного клинкера, что способствует ускорению процесса его гидратации и формированию в цементном камне стабильных, плотных и прочных структур из низкоосновных гидросиликатов кальция. При этом частицы SiO_2 , входящие в состав добавки, в зависимости от размера могут оказывать различное модифицирующее влияние на каждом из структурных уровней цементной системы твердения, которое будет определяться механизмом их действия. Так, микродисперсные частицы способны повышать плотность упаковки системы твердения, а также зонировать ее структуру. Ультрадисперсные частицы некоторых добавок, например микрокремнезема, способны выступать в качестве готовых центров кристаллизации, а также частично могут принимать непосредственное химическое участие в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений цементного камня. Наноразмерные частицы SiO_2 в силу своей высокой химической активности оказывают каталитическое действие на процесс формирования гидратных новообразований цементного камня, выступая при этом в качестве готовых центров кристаллизации и принимая непосредственное участие в данном процессе [17].

Суперпластификатор, входящий в состав комплексной добавки, адсорбируется на поверхности частиц SiO_2 , при этом создавая сольватный слой и снижая их избыточную поверхностную энергию, способен стабилизировать размер частиц SiO_2 и предотвращать их агломерацию. Кроме того, суперпластификатор позволяет равномерно распределить частицы добавки в объеме цементной системы, а также снизить В/Ц-отношение с сохранением необходимых реологических характеристик цементного теста [15].

Цель данной работы состояла в изучении влияния комплексных добавок на основе SiO_2 различной дисперсности (метакаолин, натриевое жидкое стекло, наноразмерные частицы диоксида кремния) в сочетании с суперпластификатором на процессы схватывания, гидратации,

структурообразования и набора прочности цементных систем твердения.

Материалы и методы исследования

Исходными материалами для получения цементных систем твердения являлись:

- портландцемент (Ц) марки ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108–2016 «Цементы общестроительные. Технические условия»);
- техническая вода (В) (ГОСТ 23732–2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия»);
- суперпластификатор (СП) Sika® ViscoCrete® T100 (на основе поликарбоксилатных эфиров);
- модификаторы:
 - метакраолин (МКЛ) ($d = 1\text{--}2$ мкм) марки ВМК-45 (ТУ 23.99.19-004-34556001–2017);
 - натриевое жидкое стекло (ЖС) ($d \approx 50\text{--}150$ нм) марки «тех.» (ГОСТ 13078–81 «Стекло натриевое жидкое. Технические условия»);
 - комплексная наноразмерная добавка (КНД) на основе наноразмерных частиц SiO_2 ($d = 5\text{--}10$ нм), полученная золь-гель-методом, подробно изложенным в работе [18].

Для проведения экспериментальных исследований были получены цементные системы, обозначенные следующим образом: Ц–В–СП–МКЛ, Ц–В–СП–ЖС и Ц–В–СП–КНД. В качестве эталонной была принята система Ц–В–СП.

Кинетику схватывания указанных вязкопластичных систем изучали пенетрометрическим методом [19]. Значение пластической прочности ($P_{\text{пл}}$) рассчитывали как приведенную величину сопротивления пенетрации:

$$P_{\text{пл}} = \frac{4N}{\pi d^2},$$

где N — сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН; d — диаметр плунжера, м². Погрешность данного метода составляет 10 %.

Фазовый состав цементного камня определяли методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X'TRA, медная рентгеновская трубка с длиной волны 1,541788 Å). Полученные данные обрабатывали при помощи комплекса компьютерных программ PDWin 4.0¹. Значение степени гидратации модифицирован-

ных цементных систем твердения рассчитывали по содержанию фазы алита ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S)) путем сравнения их рентгенограмм с рентгенограммой исходного цементного клинкера [20]:

$$C_{\text{r}}(\text{C}_3\text{S}) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \times 100 \%,$$

где $I_{\text{мод}}$ — интенсивность дифракционного максимума при $d = 2,75$ Å фазы C_3S образцов разного состава по видам добавки и срокам гидратации цемента; I_0 — интенсивность дифракционного максимума при $d = 2,75$ Å фазы C_3S исходного цемента.

Оценку микроструктуры цементного камня проводили с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM–7001F).

Кинетику набора прочности исследуемых цементных систем твердения определяли путем разрушения образцов-кубов размером 5×5×5 см на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. Для обеспечения статистической достоверности результатов физико-механических испытаний число образцов в сериях составляло шесть. Внутрисерийный коэффициент изменчивости результатов испытаний не превышал 7–10 %.

Обсуждение результатов

Анализ результатов исследования процессов раннего структурообразования модифицированных цементных систем твердения (рис. 1) позволил установить, что в системах с кремнеземсодержащими добавками процесс схватывания протекает более интенсивно, чем в эталонной системе.

Так, время начала схватывания в модифицированных цементных системах составляет 210 мин, при этом значения пластической прочности составили 577–582 кПа. Для эталонной системы Ц–В–СП даже по прошествии 225 мин схватывание не наблюдается, а значение $P_{\text{пл}}$ составляет всего лишь 435 кПа.

Согласно результатам рентгенодифрактометрических исследований (рис. 2, таблица) во всех модифицированных цементных системах твердения наблюдается ускорение процессов гидратации. Так, через 28 суток твердения все исследуемые системы характеризуются достаточно высокими значениями C_{r} , при этом наибольшее значение $C_{\text{r}} = 93$ % характерно для цементной

¹ JCPDS — International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. © 1987–1995. JCPDS — ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA.

Рис. 1. Кинетические кривые зависимости пластической прочности модифицированных цементных систем от времени:
 ○ — Ц-В-СП; ▲ — Ц-В-СП-КНД; ■ — Ц-В-СП-МКЛ; ● — Ц-В-СП-ЖС

**Результаты рентгенодифрактометрических исследований цементных систем,
модифицированных добавками на основе SiO_2**

№ п/п	Система	C_p , %	Фазовый состав / морфология гидратных новообразований
1	Ц-В-СП	73	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокна, пучки волокон; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
2	Ц-В-СП-КНД	93	$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокна, пучки волокон; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
3	Ц-В-СП-МКЛ	77	$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки; $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ / прямоугольные удлиненные кристаллы или гексагональные пластинки; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / игольчатые кристаллы; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
4	Ц-В-СП-ЖС	75	$(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ / аморфно-кристаллические пластинки; $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / волокна, пучки волокон; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / игольчатые кристаллы; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / пластинчато-призматические кристаллы; $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Рис. 2. Дифрактограммы модифицированных цементных систем (продолжительность твердения 28 суток):
а — Ц-В-СП; б — Ц-В-СП-КНД; в — Ц-В-СП-МКЛ; г — Ц-В-СП-ЖС

системы твердения с добавкой КНД (в эталонной системе Ц-В-СП — 73 %).

При этом фазовый состав всех исследуемых цементных систем твердения представлен характерными фазами низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция различного состава и морфологии ($x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CaO})_x \times \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а также непрореагировавшими зернами цементного клинкера в виде фазы алита ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$).

Стоит отметить, что в системе Ц-В-СП-МКЛ дополнительно фиксируется фаза гидроалюмината кальция состава $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, что, вероятно, обусловлено взаимодействием минералов цементного клинкера с метакеолином.

$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3,06, 2,80, 2,65, 2,14, 2,06$);
 $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3,05, 2,93, 2,31, 1,67, 1,62$);
 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 4,24, 3,01, 2,78, 2,50, 1,89$);
 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d = 2,92, 2,75, 1,93, 1,86, 1,75$);
 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($d = 3,90, 2,69, 2,23, 1,93, 1,66$);
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 3,11, 2,63, 1,93, 1,79, 1,49$);
 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d = 2,75, 2,61, 2,18, 1,76, 1,48$)

Небольшое количество фазы портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) фиксируется во всех исследуемых системах, кроме системы Ц-В-КНД. Это связано с тем, что, в отличие от метакеолина и жидкого натриевого стекла, частицы SiO_2 в составе КНД являются наноразмерными, т. е. обладают большой удельной поверхностью, что определяет их высокую пуццолановую активность.

Результаты рентгенодифрактометрических исследований коррелируют с данными СЭМ (рис. 3).

Для эталонной системы Ц-В-СП характерно формирование неоднородной аморфно-кристаллической структуры с большим количеством пор и пустот (рис. 3, а). Стоит отметить, что в системах с КНД и натриевым жидким стеклом можно наблюдать некоторое количество аморфно-кристаллической фазы, однако для всех систем с добавками (рис. 3, б, в, г) характерно формирование более плотной, упорядоченной кристаллической структуры, сформированной кристаллитами различной морфологии с более мелким размером зерна и большим количеством

Рис. 3. Микрофотографии модифицированных цементных систем (данные СЭМ, продолжительность твердения 28 суток): а — Ц-В-СП; б — Ц-В-СП-КНД; в — Ц-В-СП-МКЛ; г — Ц-В-СП-ЖС

Рис. 4. Кинетические кривые набора прочности модифицированных цементных систем:
○ — Ц-В-СП; ▲ — Ц-В-КНД; ■ — Ц-В-СП-МКЛ; ● — Ц-В-СП-ЖС

контактов срастания и прорастания. Образование такой микроструктуры обеспечивает модифицированным цементным системам твердения высокие прочностные свойства (рис. 4).

Испытания исследуемых систем на прочность позволили установить, что в наномодифицированной цементной системе уже в 1-е сутки твердения предел прочности при сжатии составляет 65 МПа, характерный для 28 суток твердения эталонной системы Ц–В–СП. В системах с добавками метаксаолина и натриевого жидкого стекла близкие значения $R_{сж.}$ (65 и 62 МПа соответственно) достигаются к 3-м суткам твердения. К 28-м суткам твердения значения предела прочности при сжатии для модифицированных цементных систем твердения лежат в диапазоне 74–93 МПа, что в 1,1–1,4 раза больше, чем в эталонной системе Ц–В–СП. При этом наибольшее значение (93 МПа) характерно для системы с КНД. Стоит отметить, что для систем Ц–В–СП и Ц–В–СП–ЖС характерен плавный набор прочности на протяжении всего времени твердения. В системах Ц–В–СП–КНД и Ц–В–СП–МКЛ характерно небольшое падение прочности на 7-е и 14-е сутки твердения для каждой из систем соответственно, что, вероятно, связано с перекристаллизацией фаз первичных гидросиликатов кальция.

Таким образом, используемые комплексные микро-, ультра- и нанодобавки на основе SiO_2 оказывают положительное влияние на процессы схватывания цементного теста, а также на структурообразование, гидратацию и набор прочности цементного камня. Их комплексное действие на цементную систему твердения можно проследить на каждом масштабном уровне.

Воздействие КНД ($d = 5\text{--}10$ нм) на цементную систему твердения начинается на стадии зарождения фазы и проявляется опосредованно на последующей стадии роста частиц. Таким образом, эффект от введения КНД проявляется на нано- и ультрамикроуровнях. Это обусловлено тем, что наноразмерные частицы SiO_2 , входящие в состав КНД, ввиду своих размеров обладают высокими значениями поверхностной энергии и являются очень активными. В связи с этим они способны выполнять каталитическую роль в процессах кристаллизации новообразований, а также принимать непосредственное участие в гетеро-

генных процессах фазообразования, понижая основность гидратных соединений цементного камня. Эти факторы способствуют ускорению процессов схватывания, гидратации и твердения цементной системы, а также ее существенному упрочнению.

Натриевое жидкое стекло со средним размером частиц $\approx 50\text{--}150$ нм начинает воздействовать на цементную систему твердения на стадии роста частиц, в связи с чем эффект от его введения проявляется на субмикро- и микроуровнях. При этом механизм действия натриевого жидкого стекла заключается в том, что частицы данной добавки представляют собой готовые центры кристаллизации, а также участвуют в процессах формирования гидратных новообразований. Следствием этого является быстрое схватывание и последующий набор прочности цементной системой твердения.

Частицы метаксаолина имеют средний размер 1–2 мкм и оказывают влияние на цементную систему твердения на стадиях агломерации частиц и самопроизвольного структурообразования (микроуровень) за счет повышения плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц и изменения структуры пористости материала. При этом результатом микромодифицирования является ускорение сроков схватывания цементного теста, а также быстрый набор прочности цементной системой твердения.

Влияние суперпластификатора, входящего в состав всех используемых добавок, на цементную систему твердения происходит на стадии агломерации частиц (микроуровень). Механизм действия суперпластификатора заключается в том, что, адсорбируясь на поверхности зерен цементного клинкера и образующихся гидратных фаз, он способствует уменьшению их межфазной энергии и последующему диспергированию. При этом высвобождается некоторое количество иммобилизованной воды, что приводит к повышению пластичности и снижению пластической прочности цементной системы.

Выводы

Исследовано влияние комплексных добавок на основе частиц SiO_2 различной дисперсности в сочетании с суперпластификатором на процессы схватывания, гидратации, структурообразования и набора прочности цементных систем твердения.

Установлено, что используемые комплексные добавки способствуют ускорению процессов схватывания и гидратации модифицированных цементных систем твердения. Показано, что в цементных системах с комплексными добавками происходит образование плотной структуры, сформированной низко- и высокоосновными гидросиликатами кальция различного состава. При этом система с добавкой КНД характеризуется большим количеством низкоосновных тоберморитоподобных фаз и отсутствием фазы портландита, что обеспечивает ей высокие прочностные показатели на протяжении всего времени твердения. Причем уже в 1-е сутки твердения предел прочности при сжатии наномодифицированной цементной системы составляет 65 МПа, что характерно для 28 суток твердения эталонной системы.

Таким образом, КНД является перспективным модификатором для современных многокомпонентных композиционных материалов на основе цемента, например микробетонов.

Благодарности. Экспериментальные исследования проводились с использованием специализированного оборудования Центра коллективного пользования им. проф. Ю. М. Борисова Воронежского государственного технического университета, который частично поддерживается Министерством науки и образования Российской Федерации, проект № 2021-2296-512-0001-060.

Библиографический список

1. Артамонова О. В., Чернышов Е. М. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Ч. 1. Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строит. материалы. 2013. № 9. С. 82–90.
2. Низина Т. А., Селяев В. П., Балыков А. С. и др. Оптимизация составов многокомпонентных мелкозернистых фибробетонов, модифицированных на различных масштабных уровнях // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2017. Т. 9, № 2. С. 43–65. DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-2-43-65.
3. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И. Добавки в бетон. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1989. 188 с.
4. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives // Constr. Build. Mater. 2018. Vol. 175. Pp. 483–495. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214.
5. Paul S. C., van Rooyen A. S., van Zijl G. P. A. G. et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review // Constr. Build. Mater. 2018. Vol. 189. Pp. 1019–1034. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062.
6. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Никитин В. А. и др. Модифицирование цементных композитов смешанным нанокремнеземом фуллереноидного типа // Технологии бетонов. 2013. № 12 (89). С. 13–15.
7. Tolchkov Yu. N., Mikhaleva Z. A., Tkachev A. G. et al. The Effect of a Carbon Nanotubes-Based Modifier on the Formation of the Cement Stone Structure // Advanced Materials & Technologies. 2018. No. 3. Pp. 49–56. DOI: 10.17277/amt.2018.03.pp.049-056.
8. Sun J., Xu K., Shi C. et al. Influence of core/shell $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanoparticles on cement hydration // Constr. Build. Mater. 2017. Vol. 156. Pp. 114–122. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.124.
9. Wang D., Yang P., Hou P. et al. Cement-based composites endowed with novel functions through controlling interface microstructure from $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles / J. Cem. Concr. Compos. 2017. Vol. 80. Pp. 268–276. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.03.017.
10. Яковлев Г. И., Полянских И. С., Первушин Г. Н. и др. Структурная модификация новообразований в цементной матрице дисперсиями углеродных нанотрубок и нанокремнеземом // Строит. материалы. 2016. № 1–2. С. 16–20.
11. Zapata L. E., Portela G., Carrasquillo O. et al. Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano- SiO_2 additions // Constr. Build. Mater. 2013. Vol. 41. Pp. 708–716. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.12.025.
12. Калашиников В. И., Тараканов О. В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения // Строит. материалы. 2017. № 1–2. С. 62–67.
13. Каприелов С. С., Шейнфельд А. В., Дондуков В. Г. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов // Строит. материалы. 2017. № 11. С. 4–10.
14. Zhiyi Xie, Han Zhou, Qingchao Li et al. Effects of colloidal nanosilica/polycarboxylate ether superplasticizer nanocomposite and graphene oxide on properties of fly ash blended cement // Constr. Build. Mater. 2020. Vol. 262. Pp. 120767. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120767.
15. Артамонова О. В., Славчева Г. С., Чернышов Е. М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем // Неорган. материалы. 2017. Т. 53, № 10. С. 1105–1110. DOI: 10.7868/S0002337X1710013X.
16. Закуражнов М. С., Артамонова О. В., Шведова М. А. и др. Механохимическая активация комплексной добавки на основе микрокремнезема для модифицирования структуры цементного камня // Вестник

гражданских инженеров. 2019. № 1 (72). С. 125–131. DOI: 10.23968/1999-5571-2019-16-1-125-131.

17. Коротких Д. Н., Артамонова О. В., Чернышов Е. М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве. 2009. Т. 1, № 2. С. 42–49.

18. Артамонова О. В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных компози- тов. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.

19. Lootens D., Jousset O., Matin L., Roussel N., Flatt R. J. Yield stress during setting of cement pastes from penetration test // J. Cem. Concr. Res. 2009. Vol. 39. Pp. 401–408. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.01.012.

20. Bullard J. W., Jennings H. M., Livingston R. A. Mechanisms of Cement Hydration // J. Cem. Concr. Res. 2011. Vol. 41. Pp. 1208–1223. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011.

References

1. Artamonova O. V., Chernyshov E. M. *Kontseptsii i osnovaniya tekhnologiy nanomodifitsirovaniya struktur stroitel'nykh kompozitov. Ch. 1. Obshchie problemy fundamental'nosti, osnovnye napravleniya issledovaniy i razrabotok* [Concepts and basics of nano-modification technologies for structures of building composites. Part 1. General problems of fundamentality, main directions of research and development]. *Stroitelnye materialy – Building materials*, 2013, no. 9, pp. 82–90.

2. Nizina T. A., et al. *Optimizatsiya sostavov mnogokomponentnykh melkozernistykh fibrobetonov, modifitsirovannykh na razlichnykh masshtabnykh urovnyakh* [Optimization of compositions of multi-component fine-grained fiber-reinforced concrete modified at various scale levels]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy internet-zhurnal – Nanotechnologies in Construction: Scientific Electronic Journal*, 2017, vol. 9, no. 2, pp. 43–65. DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-2-43-65

3. Ratnikov V. B., Rozenberg T. I. *Dobavki v beton* [Additives in concrete]. 2-nd ed., revised. Moscow, Stroyizdat Publ., 1989, 188 p.

4. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Constr. Build. Mater.*, 2018, vol. 175, pp. 483–495. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214

5. Paul S. C., et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. *Constr. Build. Mater.*, 2018, vol. 189, pp. 1019–1034. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062

6. Pukharensko Yu. V., et al. *Modifitsirovanie tsementnykh kompozitov smeshannym nanouglerodnym materialom fulleroidnogo tipa* [Modification of cement composites with a mixed nano-carbon material of fulleroid type]. *Tekhnologii betonov – Technologies of concrete*, 2013, no. 12 (89), pp. 13–15.

7. Tolchikov Yu. N., et al. The effect of a carbon nano-tubes-based modifier on the formation of the cement stone structure. *Advanced Materials & Technologies*, 2018, no. 3, pp. 49–56. DOI: 10.17277/amt.2018.03.pp.049-056

8. Sun J., et al. Influence of core/shell $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nano-particles on cement hydration. *Constr. Build. Mater.*, 2017, vol. 156, pp. 114–122. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.124

9. Wang D., Yang P., Hou P. et al. Cement-based composites endowed with novel functions through controlling interface microstructure from $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nano-particles. *J. Cem. Concr. Compos.*, 2017, vol. 80, pp. 268–276. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.03.017

10. Yakovlev G. I., et al. *Strukturnaya modifikatsiya novoobrazovaniy v tsementnoy matritse dispersiyami uglerodnykh nanotrubok i nanokremnezemom* [Structural modification of new formations in the cement matrix by dispersions of carbon nano-tubes and nano-silicon]. *Stroitelnye materialy – Building materials*, 2016, no. 1–2, pp. 16–20.

11. Zapata L. E., et al. Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/nano- SiO_2 additions. *Constr. Build. Mater.*, 2013, vol. 41, pp. 708–716. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.12.025

12. Kalashnikov V. I., Tarakanov O. V. *O primenenii kompleksnykh dobavok v betonakh novogo pokoleniya* [Regarding the use of complex additives in new generation concrete]. *Stroitelnye materialy – Building materials*, 2017, no. 1–2, pp. 62–67.

13. Kaprielov S. S., Sheynfel'd A. V., Dondukov V. G. *Tsementy i dobavki dlya proizvodstva vysokoprochnykh betonov* [Cements and additives for production of high-strength concrete]. *Stroitelnye materialy – Building materials*, 2017, no. 11, pp. 4–10.

14. Zhiyi Xie, et al. Effects of colloidal nano-silica/polycarboxylate ether superplasticizer nano-composite and graphene oxide on properties of fly ash blended cement. *Constr. Build. Mater.*, 2020, vol. 262, pp. 120767. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120767

15. Artamonova O. V., Slavcheva G. S., Chernyshov E. M. *Effektivnost' primeneniya kompleksnykh nanorazmernykh dobavok dlya tsementnykh sistem* [Efficiency of applying complex nano-scale additives for cement systems]. *Neorgan. materialy – Inorganic materials*, 2017, vol. 53, no. 10, pp. 1105–1110. DOI: 10.7868/S0002337X1710013X

16. Zakurazhnov M. S., Artamonova O. V., Shvedova M. A., Makushina Yu. V. *Mekhanokhimicheskaya aktivatsiya kompleksnoy dobavki na osnove mikrokremsizema dlya modifitsirovaniya struktury tsementnogo kamnya* [Mechanochemical activation of the complex additive based on microsilica for modifying the cement stone structure]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov –*

Bulletin of Civil Engineers, 2019, no. 1 (72), pp. 125–131. DOI: 10.23968/1999-5571-2019-16-1-125-131

17. Korotkikh D. N., Artamonova O. V., Chernyshov E. M. *O trebovaniyakh k nanomodifitsiruyushchim dobavkam dlya vysokoprochnykh tsementnykh betonov* [About the requirements for nano-modifying additives for high-strength cement concrete]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve – Nano-Technologies in Construction*, 2009, vol. 1, no. 2, pp. 42–49.

18. Artamonova O. V. *Sintez nanomodifitsiruyushchikh dobavok dlya tekhnologii stroitel'nykh kompozitov*

[Synthesis of nano-modifying additives for the technology of construction composites]. Voronezh: Voronezhskiy GASU Publ., 2016, 100 p.

19. Lootens D., et al. Yield stress during setting of cement pastes from penetration test. *J. Cem. Concr. Res.*, 2009, vol. 39, pp. 401–408. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.01.012

20. Bullard J. W., Jennings H. M., Livingston R. A. Mechanisms of Cement Hydration. *J. Cem. Concr. Res.*, 2011, vol. 41, pp. 1208–1223. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011