Строительные материалы и изделия

DOI: https://doi.org/10.24866/2227-6858/2021-3-10 УДК 666.972.16

М.А. Шведова, О.В. Артамонова, И.В. Останкова

ШВЕДОВА МАРИЯ АЛЕКСАНДРОВНА – инженер (автор, ответственный за переписку), SPIN: 1489-0867, ResearcherID: V-1901-2018, ORCID: 0000-0002-6484-8719, marishwedowa@mail.ru APTAMOHOBA ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА – д.т.н., профессор кафедры, SPIN: 9258-7432, ResearcherID: X-8963-2018, ORCID: 0000-0001-9157-527X, ScopusID: 6603872707, ol_artam@rambler.ru Bopoнежский государственный технический университет OCTAHKOBA ИРИНА ВАЛЕРЬЕВНА – ведущий инженер, ORCID: 0000-0002-0314-1402, sharcky7819@mail.ru Bopoнежский государственный университет Bopoнеж, Россия

Эффективность модифицирования цементных систем нанодобавкой на основе SiO₂ и суперпластификатора

Аннотация: Осуществлен синтез и исследование комплексной наноразмерной добавки состава диоксид кремния–суперпластификатор (СП) марки SikaViscoCrete T100. Установлена оптимальная дозировка СП (0,2% от массы цемента), позволяющая получить частицы диоксида кремния размером 4–12 нм, устойчивые в течение 7 сут от начала синтеза. Изучено влияние полученной комплексной наноразмерной добавки на процессы схватывания, гидратации, структурообразование и набор прочности цементной системы. Установлено, что в наномодифицированной цементной системе достигается максимальное значение пластической прочности (580 кПа) при минимальном времени начала схватывания (210 мин). При этом происходит интенсификация процесса гидратации – после 28 сут твердения значение степени гидратации в данной системе составляет 93%, что в 1,4 раза больше, чем в эталонной системе цемент–вода. Высокие прочностные характеристики наномодифицированного цементного камня (62 и 93 МПа в 1-е и 28-е сутки твердения соответственно) обусловлены формированием в его структуре преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция.

Ключевые слова: золь-гель синтез, комплексная добавка, наноразмерные частицы SiO₂, суперпластификатор, цементные системы, модифицирование, структурообразование

Введение

Принятые в статье сокращения: КНД – комплексная наноразмерная добавка, СП – суперпластификатор, Ц – цемент, В – вода.

Создание высокоэффективных композиционных материалов на основе цемента зависит от многих технологических факторов, в том числе от наличия в составе смеси специальных добавок. В настоящее время особое внимание в нашей стране и за рубежом уделяется исследованиям цементных композитов, модифицированных различными наночастицами [7, 12–14], уникальные свойства которых определяются их размерами. Так, наночастицы обладают высокой химической активностью и могут оказывать существенное влияние на формирование

[©] Шведова М.А., Артамонова О.В., Останкова И.В., 2021

Статья: поступила: 05.07.2021; рецензия: 09.07.2021. Экспериментальные исследования проводились с использованием специализированного оборудования Центра коллективного пользования им. профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета, который частично поддерживается Министерством науки и образования Российской Федерации, проект № 2021-2296-512-0001-060.

структуры и, соответственно, на физико-механические показатели композитов даже при небольших (до 0,1%) дозировках. В то же время использование наночастиц в качестве добавок для цементных систем твердения может быть затруднено, поскольку высокие значения поверхностной энергии приводят к агломерации частиц между собой и их неравномерному распределению в объеме системы [1, 3].

Наиболее часто для модифицирования композиционных материалов на основе цемента используют наночастицы SiO₂, при этом их оптимальная дозировка в работах различных исследователей составляет от 0,1 до 5% [5, 10, 11, 15]. Например, в [5] установлено, что наночастицы SiO₂ при их оптимальной дозировке 3% способны ускорять сроки схватывания цементного теста, а также повышать прочностные характеристики цементного композита за счет связывания свободного гидроксида кальция в C–S–H-гель и формирования плотной структуры с минимальным количеством пор. Те же самые эффекты достигаются при дозировке наночастиц SiO₂ 1 и 2% в работах [10] и [8] соответственно.

Ранее нами [1, 4] было установлено, что для модифицирования цементного камня целесообразно использовать комплексную нанодобавку (КНД), представляющую собой водную дисперсию, состоящую из наноразмерных частиц SiO₂ ($\omega = 0,01\%$ от массы цемента), и суперпластификатор, который, во-первых, обеспечит устойчивость наночастиц и предотвратит их агломерацию, во-вторых, будет способствовать равномерному их распределению в объеме цементной системы при введении. В [4] установлено, что устойчивые во времени наночастицы размером 5–10 нм формируются в присутствии суперпластификатора на основе поликарбоксилатных эфиров при его дозировке 0,2% (в расчете от массы цемента).

К настоящему времени существует широкая номенклатура суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных эфиров, применяемых в технологии композиционных материалов на основе цемента. Их многообразие обусловлено различным химическим составом и структурой (вид и длина основной цепи, длина и частота расположения боковых цепей и функциональных групп, распределение плотности заряда в молекуле), которые определяют такие важные показатели, как плотность, молекулярная масса и pH, влияющие не только на способность суперпластификатора к адсорбции на поверхности зерен цемента и, соответственно, на его диспергирующие свойства, но и на агрегативную устойчивость наночастиц SiO₂. При этом каждый раз возникает необходимость в экспериментальном изучении влияния конкретной марки суперпластификатора на формирование наноразмерных частиц SiO₂ во времени при синтезе КНД, а также влияния самой КНД на структурообразование и свойства цементной системы твердения.

Таким образом, цель данной работы – анализ влияния комплексной нанодобавки на основе наноразмерных частиц SiO₂, полученной в присутствии суперпластификатора марки Sika[®] ViscoCrete[®] T100, на структурообразование и прочностные характеристики цементной системы твердения.

Прежде всего нам необходимо решить следующие задачи:

- оценить влияние суперпластификатора марки Sika[®] ViscoCrete[®] T100 на процесс роста наноразмерных частиц SiO₂ и их устойчивость во времени;

- исследовать процессы схватывания и гидратации наномодифицированной цементной системы;

- изучить фазовый состав, микроструктуру и прочностные свойства цементного камня, модифицированного полученной КНД.

Материалы и методы

В качестве исходных химических веществ для получения КНД использовали силикат натрия (Na₂SiO₃·5H₂O, марки XЧ, ГОСТ 50418-992), соляную кислоту (HCl, марки XЧ, ГОСТ 3118-77), дистиллированную воду (ГОСТ 6709) и суперпластификатор марки Sika[®] ViscoCrete[®] T100 (водный раствор модифицированных поликарбоксилатов), примерная структурная формула которого представлена на рис. 1.

ВЕСТНИК ИНЖЕНЕРНОЙ ШКОЛЫ ДВФУ. 2021. № 3(48)

Комплексную наноразмерную добавку с содержанием наноразмерных частиц SiO₂ 0.01% (в расчете от массы цемента) получали золь-гель синтезом, который осуществляли путем обратного титрования исходного раствора силиката натрия соляной кислотой [4]. Одновременно с силикатом натрия в получаемую систему при постоянном перемешивании по каплям вводили суперпластификатор, массовая доля которого составляла 0,2, 0,4 и 0,8% (в расчете от массы цемента). Содержание суперпластификатора варьировали для установления его минимального количества, при котором наночастицы SiO₂ являются агрегативно устойчивыми в течение времени, технологически необходимого для приготовления цементной смеси. Синтез осуществляли при температуре окружающей среды 20 °C. Таким образом, в ходе зольгель синтеза выпадение осадка не наблюдалось, все полученные КНД представляли собой бесцветные, прозрачные жидкости с pH = 4,2-4,8.



Рис. 1. Примерная схема структурной формулы СП на основе поликарбоксилатных эфиров. Здесь и далее рисунки авторов

Для полученных в ходе золь-гель синтеза добавок проводили исследование кинетики роста и агломерации наноразмерных частиц SiO₂ методом динамического рассеяния света (ДРС) на спектрометре Photocor Complex в течение 14 сут при постоянном термостатировании. Погрешность измерения составляет 10%.

Исследование процессов гидратации, структурообразования и прочностных свойств наномодифицированной цементной системы твердения (Ц–КНД) проводили в сравнении с эталонной цементной системой без добавок (Ц–В) и цементной системой, содержащей суперпластификатор (Ц–В–СП). Водоцементное отношение во всех полученных системах составляло 0,25. Для получения указанных систем использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108-2016), техническую воду (ГОСТ 23732-2011), суперпластификатор марки Sika[®] ViscoCrete[®] T100 и синтезированную КНД с оптимальным содержанием суперпластификатора. Цементные системы получали путем перемешивания портландцемента с жидкими компонентами в смесителе в течение 3 мин. Полученную цементную пасту укладывали в формы и уплотняли при помощи вибрации в течение 1,5 мин. Далее отформованные образцы выдерживали в камере нормального твердения до достижения проектного возраста (1, 3, 7, 14 и 28 сут). Далее производили испытания.

Кинетику схватывания вязкопластичных систем оценивали по показателю пластической прочности P_{nn} , полученному пенетрометрическим методом [2]. Для этого пенетрометр марки Geopocket S068 со стандартным плунжером (d = 6,4 мм) погружали до заданной отметки в 5 мм в свежеприготовленную смесь, уложенную в кольцо диаметром 150 мм и высотой 55 мм. Измерения производили от момента получения готовой смеси до момента начала ее схватывания, соответствующего времени, определенному по прибору Вика. Значение P_{nn} рассчитывали как приведенную величину сопротивления пенетрации:

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

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). Обработку полученных данных осуществляли на персональном компьютере при помощи комплекса компьютерных программ PDWin 4.0 [9]. Значение степени гидратации цементных систем рассчитывали по содержанию фазы алита (3CaO·SiO₂ (C₃S)) путем сравнения их дифрактограмм с дифрактограммой образца чистого цементного клинкера [6]:

$$C_{\Gamma}(C_{3}S) = (1 - \frac{I_{MOD}}{I_{0}}) \times 100\%$$

где I_{MOQ} – интенсивность дифракционного максимума при d = 2.75 Å фазы C₃S образцов разного состава по видам добавки и срокам гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при d = 2.75 Å фазы C₃S исходного цемента.

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

Предел прочности при сжатии цементных систем определяли путем разрушения образцов-кубов размером 5 × 5 × 5 см на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. Погрешность измерения составляла 0,5%.

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов показал, что во всех синтезированных добавках через 4 ч от начала синтеза формируются частицы размером 4–8 нм. Далее происходит постепенное увеличение размеров частиц до 7–12 нм (рис. 2, *a*), а на 9 сут во всех исследуемых системах происходит резкий рост размеров частиц до 15–30 нм, который продолжается до конца исследования, и к 14 сут размер частиц составляет 77–96 нм (рис. 2, *б*).



при различной концентрации СП: ■ – 0,8%; ♦ – 0,4%; □ – 0,2%

Таким образом, во всех исследуемых КНД происходит образование наноразмерных частиц (4–12 нм) SiO₂, устойчивых к агломерации в течение 7 сут от момента синтеза. Такое поведение полученных систем, вероятно, обусловлено большим размером частиц суперпластификатора, который, согласно методу ДРС, составляет ~ 150 мкм (рис. 3). Такие частицы фиксируются во всех синтезированных КНД на протяжении всего времени исследования. Это дает основание полагать, что суперпластификатор обладает достаточно длинными боковыми цепями, которые, адсорбируясь на частицах SiO₂, препятствуют их сближению, тем самым обеспечивая их агрегативную устойчивость. Стоит отметить, что в системе с содержанием суперпластификатора 0,2% (в расчете от массы цемента) происходит образование наночастиц SiO₂ с минимальными размерами (4–7 нм), поэтому такая система была принята оптимальной, и дальнейшее модифицирование цементных систем производили КНД с $\omega_{\rm CH} = 0,2\%$.



Рис. 3. Распределение частиц по размерам для СП марки Sika® ViscoCrete® T100 (данные Photocor Complex)

На рис. 4 представлены результаты исследования раннего структурообразования наномодифицированной и эталонных цементных систем твердения. Согласно полученным данным, в наномодифицированной цементной системе твердения процесс начала схватывания протекает наиболее быстро – значение $P_{nn.} = 580$ кПа, соответствующее началу процесса схватывания, достигается в системе Ц–КНД по прошествии 210 мин. В эталонной системе Ц–В значение пластической прочности, соответствующее началу схватывания (550 кПа), фиксируется через 225 мин, а в системе Ц–В–СП по прошествии того же времени значение пластической прочности составляет всего лишь 435 кПа. Таким образом, СП марки Sika[®] ViscoCrete[®] T100 увеличивает пластичность цементного теста и способствует замедлению процессов его схватывания. КНД, напротив, ускоряет схватывание цементного теста. Это обусловлено входящими в состав КНД наноразмерными частицами SiO₂, которые повышают плотность упаковки частиц цементной системы и уменьшают ее пористость за счет увеличения объема адсорбционно и хемосорбционно связываемой воды. При этом происходит уменьшение объема капиллярно-связанной и свободной воды, что приводит к повышению вязкости и пластической прочности цементного теста.





Рис. 4. Кривые зависимости пластической прочности исследуемых цементных систем от времени: ○ – Ц–В; ● – Ц–В–СП; ▲ Ц–КНД

Согласно данным рентгенодифрактометрического анализа (см. таблицу и рис. 5), после 28 сут твердения максимальное значение степени гидратации (93%) достигается в системе Ц–КНД. Это в 1,3–1,4 раза больше, чем в системах Ц–В–СП и Ц–В, для которых значения степени гидратации составляют 73 и 65% соответственно.

Фазовый состав и степень гидратации исследуемых цементных сис	тем
(продолжительность твердения 28 сут)	

№ п/п	Система	Фазовый состав / морфология гидратных новообразований	С _Г ,%
1	Ц–В	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O / аморфно-кристаллические пластинки; CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / иглообразные кристаллы; 6CaO·4SiO ₂ ·3H ₂ O / волокна; Ca(OH) ₂ / пластинчато-призматические кристаллы; 3CaO·SiO ₂	65
2	Ц–В–СП	xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O / аморфно-кристаллические пластинки; 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / волокна, пучки волокон; Ca(OH) ₂ / пластинчато-призматические кристаллы; 3CaO·SiO ₂	73
3	ц–кнд	(CaO) _x ·SiO ₂ ·zH ₂ O / аморфно-кристаллические пластинки; xCaO·SiO ₂ ·zH ₂ O / аморфно-кристаллические пластинки; CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / иглообразные кристаллы; 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O / волокна, пучки волокон; 3CaO·SiO ₂	93



Рис. 5. Дифрактограммы исследуемых цементных систем: а – Ц–В; б – Ц–В–СП; в – Ц–КНД (продолжительность твердения 28 сут): *x*CaO·SiO₂·zH₂O (*d* = 3.06, 2.80, 2.65, 2.14, 2.06); (CaO)_x·SiO₂·zH₂O (*d* = 3.05, 2.93, 2.31, 1.67, 1.62); CaO·SiO₂·H₂O (*d* = 4.24, 3.01, 2.78, 2.50, 1.89); 2CaO·SiO₂·H₂O (*d* = 2.92, 2.75, 1.93, 1.86, 1.75); 6CaO·4SiO₂·3H₂O (*d* = 4.31, 3.11, 2.65, 2.26, 2.07); Ca(OH)₂ (*d* = 3.11, 2.63, 1.93, 1.79, 1.49); 3CaO·SiO₂ (*d* = 2.75, 2.61, 2.18, 1.76, 1.48) [14] При этом фазовый состав исследуемых цементных систем твердения представлен различными низко- и высокоосновными гидросиликатами кальция, а также непрореагировавшими зернами цементного клинкера в виде алитовой фазы.

Стоит отметить, что наномодифицированная цементная система характеризуется значительным количеством тоберморитоподобных фаз (xCaO·SiO₂·zH₂O, (CaO)_x·SiO₂·zH₂O), а также отсутствием малопрочной фазы портландита (Ca(OH)₂). Это, вероятно, связано с действием наноразмерных частиц SiO₂, которые, во-первых, за счет родственной кристаллохимической природы к минералам цементного клинкера могут вступать с ними в непосредственное химическое взаимодействие, снижая основность образующихся гидросиликатов кальция, вовторых, способны проявлять пуццолановую активность, связывая свободный Ca(OH)₂ с образованием тоберморитоподобного C–S–H геля.

Данные рентгенодифрактометрических исследований хорошо коррелируют с данными СЭМ (рис. 6).





Рис. 6. Микрофотографии исследуемых цементных систем (данные СЭМ, продолжительность твердения 28 сут): а – Ц–В; б – Ц–В–СП; в – Ц–КНД Для всех исследуемых систем характерно значительное количество аморфно-кристаллического геля, по-видимому, сформированного тоберморитоподобными фазами $xCaO\cdot SiO_2\cdot zH_2O$ и $(CaO)_x\cdot SiO_2\cdot zH_2O$. В системе Ц–В также заметны примыкающие друг к другу пластинчато-призматические кристаллы портландита, которые, несмотря на большое количество С–S–H – геля, заметно снижают прочностные свойства эталонной системы. В системах Ц–В–СП и Ц–КНД можно отметить наличие волокнистых кристаллов, характерных для высокоосновных гидросиликатов кальция. При этом в наномодифицированной системе (рис. 6, в) формируется более плотная и мелкозернистая структура с большим количеством контактов срастания и прорастания, что обеспечивает высокие прочностные показатели данной системе уже на ранних сроках твердения (рис. 7).

Физико-механические испытания показали, что система Ц–КНД обладает наибольшими прочностными показателями на протяжении всего времени твердения, причем уже в 1-е сутки значение R_{сж.} данной системы составляет 62 МПа, а в 28-е сут – 93 МПа, что в 1,7 раза больше, чем в эталонной системе Ц–В. Стоит отметить, что на кинетической кривой набора прочности системы Ц–КНД наблюдается спад прочности на 7-е сутки твердения, что, вероятно, связано с перекристаллизацией первичных гидратных образований. Система Ц–В–СП характеризуется плавным набором прочности и относительно небольшими показателями R_{сж.} на ранних сроках твердения (до 7 сут). К 14-м и 28-м суткам твердения в данной системе достигаются достаточно высокие показатели прочности – 61 и 68 МПа соответственно.



Рис. 7. Кинетические кривые набора прочности исследуемых цементных систем: ○ - Ц-В; • - Ц-В-СП; ▲ Ц-КНД

Комплексная наноразмерная добавка состава диоксид кремния–суперпластификатор Sika[®] ViscoCrete[®] T100 является эффективной при модифицировании цементных систем. При этом действие данной добавки главным образом обусловлено входящими в её состав наноразмерными частицами SiO₂, которые на ранних стадиях структурообразования, во-первых, увеличивают плотность упаковки системы сложения дисперсных частиц и меняют структуру пористости цементной системы (что приводит к изменению её реологических характеристик), во-вторых, выполняют каталитическую роль и выступают в качестве готовых центров кристаллизации, принимая непосредственное участие в процессах образования гидратных фаз цементного камня. При этом происходит изменение энергетического состояния цементной системы, что приводит к ускорению её схватывания и гидратации с формированием плотной, мелкокристаллической структуры. Это обеспечивает значительные прочностные показатели цементного камня уже на ранних сроках его твердения.

Заключение

1. Итак, нами произведена оценка влияния суперпластификатора на основе поликарбоксилатных эфиров марки Sika[®] ViscoCrete[®] T100 на процесс роста и агломерации наноразмерных частиц SiO₂ во время золь-гель синтеза. Установлено, что ввиду своей химической природы суперпластификатор способствует формированию наночастиц диоксида кремния (4–12 нм), агрегативно устойчивых в течение 7 сут от момента синтеза. При этом оптимальной является система с дозировкой суперпластификатора 0,2% от массы цемента.

2. Анализ влияния полученной КНД на схватывание и гидратацию цементной системы позволил установить, что в наномодифицированной цементной системе происходит ускорение схватывания цементного теста и гидратации портландцемента. Начало схватывания в системе Ц–КНД наступает после 210 мин твердения, при этом значение Р_{пл.} составляет 577 кПа. Согласно рентгенодифрактометрическим данным, после 28 сут твердения в системе Ц–КНД достигается высокое значение С_г (93%), что в 1,3 раза больше, чем в эталонной системе Ц–В.

3. Изучены фазовый состав, микроструктура и кинетика набора прочности наномодифицированного цементного камня. Установлено, что в системе Ц–КНД присутствует достаточное количество фаз низкоосновных гидросиликатов кальция, которые способны к образованию плотной структуры с минимальным содержанием пор и пустот, что обеспечивает наномодифицированной цементной системе прочность 62 МПа уже в 1-е сутки твердения. На 28-е сут твердения значение R_{сж.} в данной системе составляет 93 МПа, что в 1,7 раза больше, чем в эталонной системе Ц–В.

Заявленный вклад авторов: М.А. Шведова – проведение экспериментальных исследований, систематизация и описание их результатов; О.В. Артамонова – постановка цели и задач исследования, анализ и обобщение результатов экспериментов; И.В. Останкова – проведение экспериментальных исследований.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Артамонова О.В., Шведова М.А., Останкова И.В. и др. Исследование влияния типа и дозировки суперпластификатора на устойчивость комплексной нанодобавки на основе SiO₂ // Химия, физика и механика материалов. 2018. № 1(16). С. 45–55. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_32794804_22480142.pdf (дата обращения: 01.06.2021).
- 2. Славчева Г.С., Бритвина Е.А., Ибряева А.И. Строительная 3D-печать: оперативный метод контроля реологических характеристик смесей // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерал. ун-та. 2019. № 4(41). С. 134–143. DOI: 10.24866/2227-6858/2019-4-14
- 3. Толчков Ю.Н., Михалева З.А., Ткачев А.Г. Модифицирование композитов строительного назначения углеродными наноструктурами // Вестник Тамбовского гос. техн. ун-та. 2019. № 1(25). С. 161–172. DOI: 10.17277/vestnik.2019.01.pp.161–172
- 4. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems. Inorganic Materials. 2017;53(10):1080–1085. DOI: 10.1134/S0020168517100028
- 5. Bhatta D.P., Singla S., Garg R. Microstructural and strength parameters of Nano-SiO₂ based cement composites. Materials Today, Proceedings. Elsevier, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.276
- 6. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. Mechanisms of Cement Hydration. Cement Concrete Research. 2011;41:1208–1223. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011
- 7. Ghosal M., Chakraborty A.K. Engineering the properties of nanomaterials for its use in cement concrete. Materials Today. Proceedings. Elsevier, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.206
- 8. Hongjian Du, Sze Dai Pang. High performance cement composites with colloidal nano-silica. Construction and Building Materials. 2019;224:317–325. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.045
- 9. International Centre for Diffraction Data. URL: https://www.icdd.com/-05.06.2021
- Kong Deyu, Pan Haiwen, Wang Linhai et al. Effect and mechanism of colloidal silica sol on properties and microstructure of the hardened cement-based materials as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale. Cement and Concrete Composites. 2019;98:137–149. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.02.015

- 11. Lavergne F., Belhadi R., Carriat J. et al. Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and thestrength development of a blended cement paste. Cement and Concrete Composites. 2019;95:42–55. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.10.007
- Paul S.C., van Rooyen A.S., Petrik L.F. et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. Construction and Building Materials. 2018;189:1019–1034. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062
- 13. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. Construction and Building Materials. 2018;175:483–495. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214
- 14. Singh N.B., Meenu K., Saxena S.K. Nanoscience of Cement and Concrete. Materials Today. Proceedings, Elsevier, 2017;4:5478–5487. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.003
- 15. Zhang Peng, Wan Jinyi, Wang Kejin et al. Influence of nano-SiO₂ on properties of fresh and hardened high performance concrete: A state-of-the-art review. Construction and Building Materials. 2017;148:648–658. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.059

FEFU: SCHOOL of ENGINEERING BULLETIN. 2021. N 3/48 *Building Materials and Products*

www.dvfu.ru/en/vestnikis

DOI: https://doi.org/10.24866/2227-6858/2021-3-10

Shvedova M., Artamonova O., Ostankova I.

MARIA SHVEDOVA, Engineer (Corresponding Author), ResearcherID: V-1901-2018, ORCID: 0000-0002-6484-8719, marishwedowa@mail.ru OLGA ARTAMONOVA, Doctor of Engineering Sciences, Professor, ResearcherID: X-8963-2018, ORCID: 0000-0001-9157-527X, ScopusID: 6603872707, ol_artam@rambler.ru *Voronezh State Technical University* IRINA OSTANKOVA, Leading Engineer, ORCID: 0000-0002-0314-1402, sharcky7819@mail.ru *Voronezh State University* Voronezh, Russia

Efficiency of modifying cement hardening systems with nanoadditive based on SiO₂ and superplasticizer

Abstract: The synthesis and research of a complex nanoscale additive based on silica and superplasticizer of the Sika ViscoCrete T100 brand was carried out. The optimal dosage of superplasticizer (0.2% by weight of cement) was established, which allows to obtain silica particles with a size of 4–12 nm, stable for 7 days from the start of synthesis. The influence of the obtained complex nanoscale additive on the processes of setting, hydration, structure formation and strength gain of the cement hardening system is studied. It is determined that the maximum value of plastic strength (580 kPa) in the nanomodified cement hardening system is achieved with a minimum setting start time (210 minutes). At the same time, the hydration process is intensified – after 28 days of hardening, the value of the degree of hydration in this system is 93%, which is 1.4 times more than in the reference cement – water system. The high strength characteristics of the nanomodified cement stone (62 and 93 MPa on the 1st and 28th day of hardening, respectively) are due to the formation of mainly low-base calcium hydrosilicates in its structure.

Keywords: sol-gel synthesis, complex additive, nanoscale silica, superplasticizer, cement hardening systems, modification, structure formation

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

REFERENCES

- 1. Artamonova O.V., Shvedova M.A., Ostankova I.V. et al. Investigation of the effect of the type and dosage of the superplasticizer on the stability of a complex SiO₂-based nanoadditive. Chemistry, Physics and Mechanics of Materials. 2018(16):45–55. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_32794804_22480142.pdf 01.06.2021.
- Slavcheva G.S., Britvina E.A., Ibraeva A.I. Construction 3D printing: an operational method for controlling the rheological characteristics of mixtures. FEFU: School of Engineering Bulletin. 2019(4):134–143. DOI: 10.24866/2227-6858/2019-4-14
- Tolchkov Yu.N., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G. Modification of construction composites with carbon nanostructures. Bulletin of the Tambov State Technical Univ. 2019(25):161–172. DOI: 10.17277/vestnik.2019.01.pp.161-172
- 4. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems. Inorganic Materials. 2017;53(10):1080–1085. DOI: 10.1134/S0020168517100028
- 5. Bhatta D.P., Singla S., Garg R. Microstructural and strength parameters of Nano-SiO₂ based cement composites. Materials Today, Proceedings. Elsevier, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.276
- 6. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. Mechanisms of Cement Hydration. Cement Concrete Research. 2011;41:1208–1223. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011
- 7. Ghosal M., Chakraborty A.K. Engineering the properties of nanomaterials for its use in cement concrete. Materials Today. Proceedings. Elsevier, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.01.206
- 8. Hongjian Du, Sze Dai Pang. High performance cement composites with colloidal nano-silica. Construction and Building Materials. 2019;224:317–325. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.045
- 9. International Centre for Diffraction Data. URL: https://www.icdd.com/-05.06.2021.
- Kong Deyu, Pan Haiwen, Wang Linhai et al. Effect and mechanism of colloidal silica sol on properties and microstructure of the hardened cement-based materials as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale. Cement and Concrete Composites. 2019;98:137–149. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.02.015
- 11. Lavergne F., Belhadi R., Carriat J. et al. Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and thestrength development of a blended cement paste. Cement and Concrete Composites. 2019;95:42–55. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.10.007
- Paul S.C., van Rooyen A.S., Petrik L.F. et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. Construction and Building Materials. 2018;189:1019–1034. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062
- 13. Reches Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. Construction and Building Materials. 2018;175:483–495. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.214
- 14. Singh N.B., Meenu K., Saxena S.K. Nanoscience of Cement and Concrete. Materials Today. Proceedings, Elsevier, 2017;4:5478–5487. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.003
- 15. Zhang Peng, Wan Jinyi, Wang Kejin et al. Influence of nano-SiO₂ on properties of fresh and hardened high performance concrete: A state-of-the-art review. Construction and Building Materials. 2017;148:648–658. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.059