**Строительные материалы и изделия**

DOI: https://doi.org/10.24866/2227-6858/2021-3-11
УДК 666.972.16

В.В. Потапов, Е.В. Гордеева, Е.С. Шитиков, А.А. Сердан

ПОТАПОВ ВАДИМ ВЛАДИМИРОВИЧ – д.т.н., профессор, главный научный сотрудник (автор, ответственный за переписку), SPIN: 4270-6947, ResearcherID: AAO-4320-2020, ORCID: 0000-0001-6959-3324, vadim p@inbox.ru
*Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН*
Петропавловск-Камчатский, Россия
ГОРДЕЕВА ЕЛЕНА ВИКТОРОВНА – инженер, gordeevaev@mail.ru
ШИТИКОВ ЕВГЕНИЙ СЕРГЕЕВИЧ – к.т.н., старший научный сотрудник, esh 45@mail.ru
*Центральный научно-исследовательский институт транспортного строительства*
Москва, Россия
СЕРДАН АНХЕЛЬ АНХЕЛЕВИЧ – д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник Химического факультета, SPIN: 3569-1206, cerdan@mail.ru
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
Москва, Россия

# Модифицирование цементных материалов малыми дозами гидротермального нанокремнезема и пластифицирующими добавками

**Аннотация**: Выполнены эксперименты по модифицированию портландцементных материалов пластифицирующими добавками в комбинации с гидротермальными наночастицами диоксида кремния с применением гидродинамической активации воды затворения. Для цементного камня и мелкозернистого бетона при использовании активации воды затворения достигнуто эффективное снижение количества вводимых пластифицирующих добавок в виде смеси формальдегидного суперпластификатора и фракционированного и окисленного лигносульфоната – до 0,1% относительно массы цемента вместо 0,2–0,5%, без потери прочности при сжатии и при изгибе. При использовании гидротермальных наночастиц диоксида кремния и фракционированного, окисленного и наномодифицированного лигносульфоната возможно снижение расхода полиакрилатных гиперпластификаторов в 1,5–4,5 раза. При этом применение активированной воды для затворения цементных композитов и мелкозернистых бетонов оказывается дополнительным фактором, повышающим прочность твердых образцов. Малые концентрации комплекса гиперпластификаторов с модифицированными окислением техническими лигносульфонатами и/или с гидротермальными наночастицами диоксида кремния могут обеспечить снижение расхода цемента в тяжелом бетоне или повышение прочности бетона до уровня, соответствующего классу бетона на две единицы выше, без изменения исходного состава бетона, что подтверждено испытаниями в производственных условиях.
*Ключевые слова:* портландцемент, пластификатор, гидротермальные наночастицы, гидродинамическая активация воды, прочность бетона при сжатии и при изгибе

## Введение

Ультрадисперсные наноразмерные материалы (порошки, золи, суспензии) различного химического состава, как следует из данных многочисленных экспериментов [11, 12, 14–19], имеют перспективу широкого внедрения в промышленность строительных материалов, например стекла [10] или бетона [4, 13, 20], так как способствуют значительному повышению

© Потапов В.В., Е.В. Гордеева, Шитиков Е.С., Сердан А.А., 2021
Статья: поступила: 26.07.2021; рецензия: 16.08.2021. Экспериментальные исследования проводились с использованием специализированного оборудования Научно-исследовательского центра ДВО РАН и Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

прочности. Применение гидротермального нанокремнезёма в бетонах теснейшим образом связано с использованием пластифицирующих водоредуцирующих добавок, поскольку нанокремнезём, как и большинство кремнезёмсодержащих материалов, вызывает повышенный расход воды затворения бетонных смесей, что, в свою очередь, может отрицательно сказываться на прочности и морозостойкости, соответственно – на долговечности бетонов [6, 8].

Пластификаторы можно разделить на три группы:

- на основе отходов промышленных производств, среди которых большая доля отходов целлюлозы целлюлозно-бумажных комбинатов – технических лигносульфонатов – пластификаторы ЛСТ;
- на основе продуктов конденсации нафталинсульфокислоты с формальдегидом либо меламинсульфокислоты с формальдегидом – суперпластификаторы типа С-3;
- на основе эфиров поликарбоновых (полиакриловых) кислот – гиперпластификаторы.

Общепринятый диапазон удельных расходов таких добавок (по сухому веществу) в бетонных смесях следующий:

- пластификаторы на основе ЛСТ – 0,2–0,4% от массы цемента в бетонной смеси;
- суперпластификаторы типа С-3 – 0,4–0,7%;
- гиперпластификаторы (ПК) – 0,07–0,15%.

Чаще всего суперпластификаторы и гиперпластификаторы применяются в комбинациях с пластификаторами ЛСТ, что, как правило, ещё больше повышает удельный расход добавок.

Наименее эффективными с точки зрения снижения водопотребности бетонных смесей, темпов роста и конечных величин прочности бетонов являются пластификаторы на основе ЛСТ. Наиболее эффективны – полиакриловые гиперпластификаторы. Они всё активнее используются в производствах бетонов, хотя имеют и недостатки – повышенное водоотделение. Поскольку цены на указанные виды пластификаторов бетонов отличаются практически на порядок, то нетрудно оценить, что применение ПК-гиперпластификаторов в бетонных смесях существенно увеличивает вклад пластифицирующей добавки в себестоимость единицы объёма бетонной смеси (бетона).

Это обстоятельство обусловливает актуальность выполненной нами работы. Основная ее цель – оценка возможности снижения удельного расхода супер-гиперпластификаторов с помощью:

1) применения гидротермального нанокремнезёма в качестве наномодификатора бетонной смеси [4, 12, 14–18];

2) комбинирования с техническими лигносульфонатами ЛСТ, предварительно фракционированными, окисленными, карбоксилированными и наномодифицированными [1], т.е. ЛСТ с изменённым химическим составом и структурой полимеров;

3) применения гидродинамически активированной воды для приготовления бетонных смесей [9].

Снижение расхода пластифицирующих добавок при одновременном повышении прочности бетона при сжатии дает перспективу снижения удельного расхода цемента как самого дорогостоящего компонента из основных составляющих бетонных смесей.

## Материалы и методы

Эксперименты по получению гидротермальных золей и нанопорошков $SiO_2$ и определению их физико-химических характеристик выполнены нами на базе НИГТЦ ДВО РАН и Химического факультета МГУ. Испытания цементных композитов, модифицированных наночастицами и пластифицирующими добавками, на прочность при сжатии и при изгибе сделаны на базе ЦНИИТС. Испытания в производственных условиях проведены на предприятии «Спецстройбетон – ЖБИ № 17».

В экспериментах использованы:

- портландцементы марок ПЦ 500 Д0 (CEM-1 42,5) и ПЦ 400 Д0 (CEM-1 32,5) от производителей: заводов ЗАО «Белгородский цемент», «Вольскцемент», «Воскресенскцемент»,

«Горнозаводскцемент», «Мальцовский портландцемент», «Новоросцемент», «Осколцемент», «Спасскцемент», «Якутцемент», а также ООО «Холсим (Рус) СМ»;

- тампонажные цементы Сухоложского завода «Сухоложскцемремонт» марок ПЦТ-1-50 и G;

- песок кварцевый речной по ГОСТ 8736-2014, ГОСТ 26633-2015, Мкр 2,1-2,5 Орешкинского комбината нерудных материалов, Мансуровского и из других карьеров;

- щебень гранитный по ГОСТ 8267-93, ГОСТ 2663-2015 ОАО «Павловскгранит», ОАО «ГранитКузнечное», Каменноугольного и из других карьеров;

- технический лигносульфонат ЛСТ-Е от Сокольского ЦБК;

- суперпластификатор С-3 от Первоуральского завода объединения «Полипласт»;

- гиперпластификаторы полиакрилатные компании SIKA [1];

- гидротермальный нанокремнезём в виде золя или нанопорошка, полученного по технологии, разработанной в [14–16]; содержание $SiO_2$ в золе – 125 г/дм$^3$, pH=9.0, средний диаметр наночастиц $SiO_2$ (определенный методом динамического светорассеяния) – 5 нм, дзета-потенциал (определенный методом электрофоретического рассеяния света) – (-30) мВ; БЭТ-площадь нанопорошка – 410 м$^2$/г;

- нанопорошки оксидов металлов: алюминия и комбинации алюминия и магния, а также вольфрама (производитель ИМет РАН);

- ультрадисперсный порошок наноалмазов (производитель ИПХЭТ РАН);

- зола-уноса Каширской ГРЭС.

Предварительная обработка партий технического лигносульфоната Сокольского ЛСТ-Е, т.е. фракционирование, окисление (карбоксилирование) и в ряде испытаний – наномодификация с использованием золы-уноса ТЭС по известному методу «золь-гель»-перехода проводились в аппарате роторного типа РА-2-15 [5, 7]. Активация воды затворения перед её введением в бетонную смесь осуществлялась в проточных кавитационно-гидродинамических устройствах с рабочим элементом специальной конструкции [2, 3].

Образцы портландцементных бетонов приготавливали в соответствии с ГОСТ 7473-94 «Смеси бетонные. Технические условия» и после затвердевания и набора прочности испытывали на сертифицированном оборудовании в соответствии с ГОСТ 18105-2018 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» и ГОСТ 10181-2000 «Смеси бетонные. Методы испытаний». После затвердевания в стандартных формах образцы помещались в камеру нормального хранения.

Первые две серии экспериментов проводили на системах «цемент–вода» (цементное тесто, ЦТ) и «цемент–песок–вода» (мелкозернистый бетон, МЗБ) при соотношении количеств песка и цемента в смеси П:Ц= (1,5–2):1, т.е. при соотношениях, дающих максимум прочности образцов МЗБ-бетона по Баженову. Водоцементное отношение в контрольных замесах без добавок равно 0,4 – для цементного теста и 0,55 – для МЗБ. В смесях с добавками водоцементное отношение подбиралось таким, чтобы бетонные смеси были равноподвижными с контрольными по величине расплыва стандартного конуса. В третьей серии экспериментов испытывали образцы тяжелого бетона с малыми дозами добавки гидротермального нанокремнезема в диапазоне 0,001–0,01 масс.% относительно расхода цемента.

### Результаты испытаний: серии 1, 2, 3

*Серия 1.* В первой серии экспериментов мы исследовали влияние на прочность цементных образцов при сжатии (в возрасте 2 и 28 сут) и изгибе в раннем возрасте (2 сут) малых концентраций комплекса пластифицирующих добавок, состоящих из суперпластификатора С-3 и окисленного ЛСТ при соотношениях ЛСТок: С-3 = (1,5–4):1 и суммарной концентрации менее 0,1% от массы цемента в смеси. Смеси затворяли активированной водой.

На рис. 1 представлены зависимости осреднённых величин прочности образцов исследованных составов (в виде отношения к прочности контрольных образцов) от суммарной концентрации комплексной добавки С-3 + ЛСТок. Ряд 1 отвечает данным по прочности при

изгибе, ряд 2 – прочности при сжатии (ряд 1 и 2 для образцов возраста 2 сут), ряд 3 – прочности при сжатии образцов после 28 сут твердения. Для сравнения на рис. 1 представлена также зависимость относительных величин прочности при сжатии в 28 сут возрасте образцов ЦТ с добавками гидротермального нанокремнезёма в зависимости от концентрации добавки, в процентах от массы цемента (ряд 4).

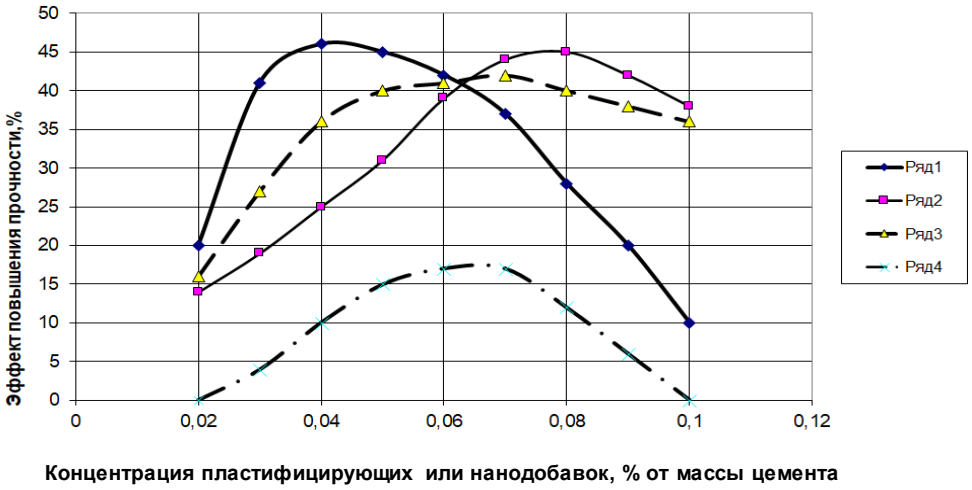


**Рис. 1. Зависимость относительной величины повышения прочности образцов бетона при сжатии и при изгибе от концентрации добавок**

С теми же материалами проводили замесы бетонных смесей с пластифицирующими добавками С-3 и ЛСТок (вместе и раздельно) при введении их в бетонную смесь в количествах, обычно применяющихся в практике приготовления бетонных смесей на предприятиях – производителях стройматериалов. Использовали портландцементы марки ПЦ500Д0: Старооскольский – прочность при сжатии контрольных бездобавочных образцов бетонов через 28 сут твердения 47,0 МПа, Горнозаводский – прочность контрольных образцов 48,0 МПа и Новороссийский – прочность контрольных образцов 58,0 МПа. В качестве дополнительных факторов воздействия применяли: гидротермальный нанокремнезём в малых концентрациях и активированную воду. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты экспериментов по применению пластифицирующих добавок и гидротермального нанокремнезема. Серия 1**

| Цемент | Кол-во добавки С-3, % относительно массы цемента | Кол-во добавки ЛСТок, % к цементу | Кол-во добавки нанокрем-незём, % к цементу | Активация воды затворения | Изменение прочности при сжатии через 28 сут, % |
|---|---|---|---|---|---|
| Старооскольский | 0,50 | - | - | Нет | + 30 |
| | - | 0,33 | - | Нет | + 18 |
| | 0,16 | 0,33 | - | Нет | + 22 |
| | - | 0,33 | - | Есть | + 40 |
| | 0,16 | 0,33 | - | Есть | + 42 |
| | - | 0,33 | 0,005 | Нет | + 44 |
| | - | 0,33 | 0,005 | Есть | + 66 |
| Горнозаводский | 0,50 | - | - | Нет | + 33 |
| | 0,50 | - | 0,002 | Нет | + 69 |
| Новороссийский | 0,50 | - | - | Нет | + 34 |
| | 0,50 | - | 0,002 | Нет | + 54 |

*Серия 2.* Во второй серии экспериментов проводили испытания бетонов с гиперпластификаторами марки Sika Viscokrete 5Neu как наиболее эффективными (по опубликованным нами данным сравнительных исследований [1, 5]). Использовали портландцементы с прочностью контрольных образцов:

- марка ПЦ500Д0: Новороссийский – 38,0 МПа (при сжатии контрольных образцов бездобавочных бетонов через 28 сут твердения);
- два образца Старооскольского портландцемента: Старооскольский-1 – 57,0 МПа, Старооскольский-2 – 47,0 МПа;
- производитель ООО «Холсим (Рус) СМ» – 56,0 МПа.

Полученные результаты измерений величин прочности образцов бетонов при сжатии приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты экспериментов. Серия 2**

| Цемент | Количество добавки гиперпластификатора, % к массе цемента | Количество ЛСТок, % к массе цемента | Количество добавки нанокремнезёма, % к массе цемента | Активация воды затворения | Относительное изменение прочности при сжатии в возрасте 28 сут, % |
|---|---|---|---|---|---|
| Новороссийский | 0,090 | - | - | Нет | + 60 |
| | 0,090 | - | 0,0020 | Нет | + 70 |
| | 0,050 | - | - | Нет | + 48 |
| | 0,050 | - | 0,0045 | Нет | + 70 |
| | 0,050 | 0,04 | 0,0050 | Есть | + 116 |
| | - | 0,04 | 0,0060 | Есть | + 55 |
| | 0.025 | 0,18 | 0,0045 | Нет | + 82 |
| | 0,020 | 0,08 | - | Нет | + 55 |
| Старооскольский-1 | 0,060 | 0,29 | - | Нет | + 26 |
| | 0,060 | 0,29 | - | Есть | + 36 |
| Старооскольский-2 | 0,025 | 0,28 | - | Нет | + 24 |
| | 0,025 | 0,24 | 0,040 | Нет | + 34 |
| «Холсим (Рус) СМ» | 0,090 | - | - | Нет | + 36 |
| | 0,050 | 0,18 | - | Есть | + 39 |

*Серия 3.* Третью серию экспериментов проводили на системе «цемент–песок–щебень–вода» (тяжелые бетоны) в условиях строительных лабораторий (табл. 3). Начальная подвижность бетонных смесей составляла 10–12 см осадки стандартного конуса.

Таблица 3

**Результаты экспериментов с тяжелым бетоном. Серия 3**

| Марка цемента | Удельный расход цемента, кг/м$^3$ | Соотношение цемента, песка и щебня, Ц:П:Щ | Кол-во суперпластификатора, % от массы цемента | Кол-во гиперпластификатора, % от массы цемента | Кол-во ЛСТ окисленного, % от массы цемента | Кол-во нанокремнезёма, % от массы цемента | Прочность при сжатии 28 сут, МПа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ПЦ500 Д0 (42,5) | 350 | 1:2,6:2,9 | 0,50 | - | - | - | 30,0 |
| | 350 | 1:2,6:2,9 | 0,30 | - | 0,15 | - | 36,0 |
| | 350 | 1:2,6:2,9 | 0,15 | - | 0,30 | - | 33,0 |
| | 450 | 1:1,7:2,4 | 0,50 | - | - | 0,002 | 53,0 |
| | 450 | 1:1,7:2,4 | 0,50 | - | - | - | 64,0 |
| ПЦ400 Д0 (32,5) | 480 | 1:1,5:2,3 | - | - | - | - | 34,6 |
| | 440 | 1:1,8:2,5 | - | 0,003 | 0,033 | 0,006 | 38,6 |
| | 430 | 1:1,8:2,6 | - | 0,030 | 0,330 | 0,060 | 45,5 |

Отдельно были проведены промышленные испытания бетонных смесей транспортного назначения с применением малых концентраций гидротермального нанокремнезёма. Испытания проводили на предприятии «Спецстройбетон – ЖБИ № 17».

Объём каждой партии бетонной смеси 9 м$^3$. Использовали Белгородский портландцемент марки ПЦ500 Д0-Н (42.5). Начальная подвижность смеси 22–25 см осадки стандартного конуса, марка бетона по подвижности П5. Наномодификатор подавался в автомиксер после загрузки бетонной смеси в виде суспензии объёмом 8–10 л. Отбор проб бетона производили через 15–20 мин перемешивания смеси в автомиксере. Полученные данные испытаний образцов бетона на прочность при сжатии приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты испытания тяжелых бетонов транспортного назначения. Серия 3**

| Удельный расход цемента, кг/м$^3$ | Соотношение цемента, песка и щебня Ц:П:Щ | Количество гиперпластификатора, % от массы цемента | Количество нанокремнезёма, % от массы цемента | Прочность при сжатии через 28 сут твердения, МПа | Класс бетона по прочности |
|---|---|---|---|---|---|
| 310 | 1:2,8:3,2 | 0,09 | - | 37,1 | B25 |
| 310 | 1:2,8:3,2 | 0,09 | 0,002 | 46,3 | B35 |
| 380 | 1:2,1:2,7 | 0,09 | - | 46,2 | B35 |
| 380 | 1:2,1:2,7 | 0,09 | 0,002 | 59,2 | B45 |
| 450 | 1:1,8:2,3 | 0,09 | - | 61,9 | B45 |
| 450 | 1:1,8:2,3 | 0,09 | 0,005 | 75,1 | B55 |

Представлялось целесообразным провести оценку механизма действия гидротермального нанокремнезёма в водной среде с различными портландцементами производителей разных регионов Российской Федерации: Белгородского ПЦ500 Д0 (CEM-1 42,5), Якутского ПЦ 500Д0 и Спасского ПЦ400 Д0, а также двух тампонажных цементов Сухоложского предприятия – марок ПЦТ-1-50 и G. Эти оценки в виде зависимостей величин относительного изменения прочности при сжатии образцов бетонов после 28 сут твердения от количества вводимой нанодобавки в области малых концентраций представлены на рис. 2 и 3.

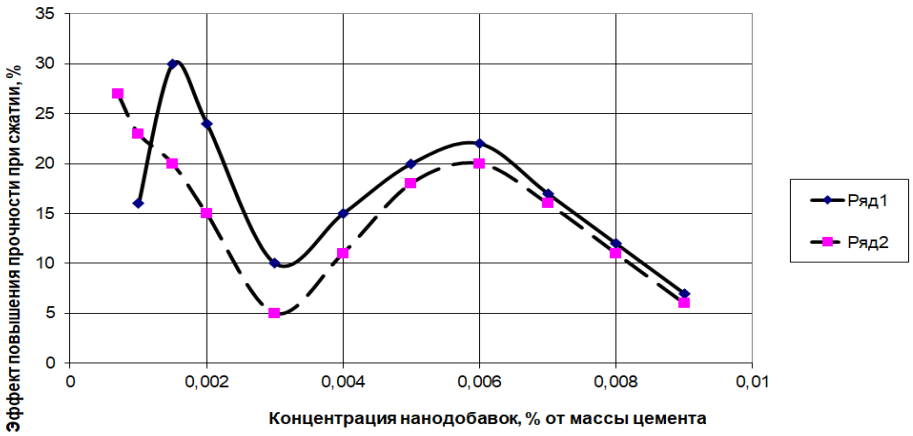


**Рис. 2. Зависимость относительного увеличения прочности при сжатии образцов бетона в возрасте 28 сут от концентрации нанодобавок. Цемент Белгородский ПЦ 500 Д0**

Водоцементное отношение было 0,4. На рис. 2 ряд 1 соответствует использованию Белгородского портландцемента и гидротермального нанокремнезёма, для сравнения (ряд 2) приведены осреднённые данные величин прочности при использовании нанодобавок оксида алюминия, комбинации оксидов алюминия и магния, а также нанопорошка вольфрама. На рис. 3 ряд 1 отвечает данным испытаний с Якутским цементом, а ряд 2 – со Спасским. Точка 3 (обозначена

ряд 3) соответствует результату измерений прочности образцов бетона на основе Якутского цемента с комплексной нанодобавкой, состоявшей из смеси порошков гидротермального нанокремнезёма и наноалмазов в отношении 1:1. На рис. 4 ряд 1 отвечает данным с тампонажным цементом марки ПЦТ-1-50, а ряд 2 – с тампонажным цементом марки G.

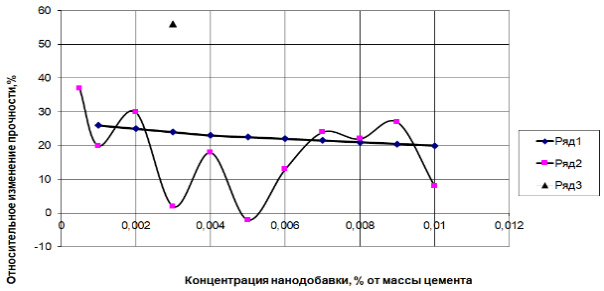


**Рис. 3. Зависимость относительного увеличения прочности образцов бетонов при сжатии в возрасте 28 сут от концентрации гидротермального нанокремнезёма. Ряд 1 и 3 – цемент Якутский ПЦ 500, ряд 2 – Спасский ПЦ 400, ряд 3 – нанодобавка в виде комбинации гидротермальный нанокремнезем–наноалмазы**

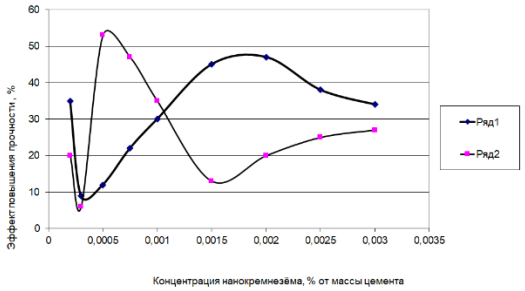


**Рис. 4. Зависимость относительного изменения прочности образцов бетона при сжатии в возрасте 28 сут от концентрации гидротермального нанокремнезёма. Ряд 1 – цемент ПЦТ-1-50, ряд 2 – цемент марки G**

## Выводы

1. Для цементного камня и мелкозернистого бетона при использовании активаторов воды затворения возможно эффективное снижение количества вводимых пластифицирующих добавок в виде смеси суперпластификатора С-3 и фракционированного и окисленного ЛСТ – до 0,1% относительно массы цемента вместо 0,2–0,5% без потери прочностных характеристик. Для тех же водоцементных систем при использовании гидротермального нанокремнезёма и фракционированного, окисленного и наномодифицированного ЛСТ возможно снижение расхода полиакрилатных гиперпластификаторов в 1,5–4,5 раза. При этом применение активированной воды для затворения цементных растворов и смесей мелкозернистого бетона оказывается дополнительным фактором, повышающим прочности образцов при сжатии и при изгибе.

2. Малые концентрации комплекса гиперпластификаторов с модифицированными окислением техническими лигносульфонатами и/или с гидротермальным нанокремнезёмом могут способствовать снижению расхода цемента в смесях тяжелого бетона или повышать прочность образцов бетонов до уровня, позволяющего переходить к более высокому классу (марке) по прочности при сжатии без изменения исходного состава бетона, что подтверждается испытаниями в производственных условиях.

3. При внедрении гидротермального нанокремнезёма надо учитывать отличающийся результат взаимодействия его частиц с продуктами гидратации разных марок портландцементов различных производителей в поровой воде и в объеме гидратов. Различия могут быть связаны не только с валовым химическим и минералогическим составом, но и с химическом составом, структурой и распределением активных центров на поверхности частиц цемента.

Вместе с тем для одного типа портландцемента влияние нанодобавок различного химического состава (диоксид кремния – оксиды металлов) на прочность при сжатии образцов цементных композитов может иметь одинаковый характер. В дальнейшем планируется повысить эффективность нанодобавок за счет применения комбинации различных наноматериалов, в частности порошков гидротермального нанокремнезёма и наноалмазов, что позволит достичь в 2 раза большей прочности при сжатии бетона.

Заявленный вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордеева Е.В., Шитиков Е.С., Заикин С.А. Сравнительные исследования некоторых свойств бетонов для транспортного строительства с новыми поликарбоксилатными пластификаторами // Научные труды ОАО ЦНИИС. Вып. 239. Технология, прочность и долговечность строительных материалов для транспортного строительства. М.: ЦНИИС, 2007. С. 127–135.

2. Пат. 2553861 Российская Федерация, МПК 51, B01F 3/04, B01F 3/08, B01F 5/06. Гидродинамический смеситель / С.И. Дворецкий, М.В. Червяков, В.М. Червяков, Е.С. Шитиков, Л.П. Вахрушев, Д.Е. Кобзев, В.В. Михайлов. № 2014109578/05, заявл. 12.03.14, опубл. 20.06.2015, Бюл. № 17.

3. Пат. 2587182 Российская Федерация, МПК 51, B01F 3/04, B01F 3/08, B01F 5/00, B01F 5/06, B01F 5/08. Устройство для физико-химической обработки жидкой среды / С.И. Дворецкий, М.В. Червяков, В.М. Червяков, Е.С. Шитиков, Л.П. Вахрушев. № 2015106521/05, заявл. 25.02.2015, опубл. 20.06.2016, Бюл. № 17.

4. Потапов В.В., Шитиков Е.С., Трутнев А.С., Горбач В.А., Портнягин Н.Н. Влияние наночастиц кремнезёма на прочностные характеристики цементных образцов // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, № 1. С. 98–105. DOI: http://dx.doi.org/ 10.1134/S1087659611010111

5. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа. Теория и практика. М.: Машиностроение, 2001. 128 с.

6. Пузач В.Г., Шустров Н.Н., Шитиков Е.С., Вахрушев Л.П., Шацкая В.А. О возможности повышения эффективности производств строительных материалов. Особенности действия добавок, пластифицирующих бетонные смеси // Экология промышленного производства. 2020. № 4. С. 6–14.

7. Червяков В.М., Однолько В.Г. Использование гидродинамических и кавитационных явлений в роторных аппаратах. М.: Машиностроение, 2008. 107 с.

8. Шестопёров С.В. Долговечность бетона транспортных сооружений. М.: Транспорт, 1966. 500 с.

9. Шитиков Е.С., Гордеева Е.В. Активированная вода – фактор повышения прочности бетонов // Транспортное строительство. 2019. № 3. С. 16–19.

10. Шустров Н.Н., Пузач В.Г., Игнатов С.А., Шитиков Е.С. Упрочнение изделий из стекла ультрадисперсными нанодобавками // Стекло и керамика. 2015. № 8. С. 8–11.

11. Abhilash P.P., Nayak D.K., Sangoju B., Kumar R., Kumar V. Effect of nano-silica in concrete; a review. Constr. Build. Mater. 2021(278):122347.
DOI: https:///doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122347

12. Liew K.M., Kai M.F., Zhang L.W. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview. Composites: Part A. 2016;91:301–323. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.020

13. Potapov V.V., Tumanov A.V., Zakurazhnov M.S., Shalaev K. S. Enhancement of concrete durability by introducing $SiO_2$ nanoparticles. Glass Physics and Chemistry. 2013;39(4):425–430. DOI: 10.1134/S1087659613040160

14. Potapov V., Fediuk R., Gorev D. Membrane cocentration of hydrothermal $SiO_2$ nanoparticles. Sep. Purif. Technol. 2020;251:117290. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117290

15. Potapov V., Fediuk R., Gorev D. Hydrothermal $SiO_2$ nanopowders: Obtaining them and their characteristics. Nanomaterials. 2020;10(4). DOI: https://doi.org/10.3390/nano10040624

16. Potapov V., Fediuk R., Gorev D. Obtaining sols, gels and mesoporous nanopowders of hydrothermal nanosilica. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020:94:681–694.
DOI: https://doi.org/10.1007/s10971-020-05216-z

17. Potapov V., Efimenko Y., Fediuk R., Gorev D. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete. Constr. Build. Mater. 2021;269(10):121307. DOI: https://doi.org/10.1016/j.con-buildmat. 2020.121307

18. Potapov V., Efimenko Y., Fediuk R.S, Gorev D.S., Kozin A.V., Liseitsev Y.L. Modification of cement composites with hydrothermal nano-$SiO_2$. J. Mater. Civ. Eng. 2021;33(11):124–139.
DOI: 10.1061/-(ASCE)MT.1943-5533.0003964

19. Zhang P., Wan J., Wang K., Li Q. Influence of nano-$SiO_2$ on properties of fresh and hardened high performance concrete: A state-of-the-art review. Constr. Build. Mater. 2017;148:648–658. DOI: https:///doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.059

20. Zhdanok S.A., Potapov V.V., Polonina E.N., Leonovich S.N. Modification of Cement Concrete by Admixtures Containing Nanosized Materials. J. of Engineering Physics and Thermophysics. 2020;93(1):648–652. DOI: 10.1007/S10891-020-02163-Y

FEFU: SCHOOL of ENGINEERING BULLETIN. 2021. N 3/48
***Building Materials and Products*** www.dvfu.ru/en/vestnikis

DOI: https://doi.org/10.24866/2227-6858/2021-3-11

Potapov V., Gordeeva E., Shitikov E., Cerdan A.

VADIM POTAPOV, Doctor of Engineering Science, Professor,
Chief Researcher (Corresponding Author), ResearcherID: AAO-4320-2020,
ORCID: 0000-0001-6959-3324, vadim p@inbox.ru
*Research Geotechnological Center of the Far Eastern Branch*
*of the Russian Academy of Sciences*
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia
ELENA GORDEEVA, Engineer, gordeevaev@mail.ru
*Central Research Institute of Transport Construction*
Moscow, Russia
EVGENY SHITIKOV, Candidate of Engineering Science , Senior Researcher, esh_45@mail.ru
ANGEL CERDAN, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Leading Researcher
of the Faculty of Chemistry, cerdan@mail.ru
*Lomonosov Moscow State University*
Moscow, Russia

# Modification of cement materials with small doses of hydrothermal nanosilica and plasticizing additives

**Abstract:** Experiments were performed on modifying Portland cement materials with plasticizing additives in combination with hydrothermal silicon dioxide nanoparticles using hydrodynamic activation of mixing water. For cement stone and fine-grained concrete, when using the activation of mixing water an effective reduction of the amount of plasticizing additives introduced in the form of a mixture of formaldehyde superplasticizer and fractionated and oxidized lignosulfonate was achieved – up to 0.1% against the total weight of cement instead of 0.2–0.5% without loss of compressive and bending strength. When using hydrothermal nanoparticles of silicon dioxide and fractionated, oxidized and nanomodified lignosulfonate, it is possible to reduce the consumption of polyacrylate hyperplasticizers in 1.5–4.5 times. At the same time, the use of activated water for hydration of cement composites and fine-grained concretes turns out to be an additional factor that increases the strength of solid samples. Small concentrations of a combination of hyperplasticizers with technical lignosulfonates modified by oxidation and / or with hydrothermal silicon dioxide nanoparticles can reduce cement consumption in heavyweight concrete or increase the mechanical strength of concrete to a level corresponding to the concrete class by two units higher, without changing the initial composition of concrete, which is confirmed by tests in concrete's production conditions.
*Keywords:* portland cement, plasticizer, hydrothermal nanoparticles, hydrodynamic activation of water, concrete compressive and bending strength

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

REFERENCES

1. Gordeeva E.V., Shitikov E.S., Zaikin S.A. Comparative studies of some properties of concrete for transport construction with new polycarboxylate plasticizers. Scientific works of JSC TSNIIS. Issue 239. Technology, strength and durability of building materials for transport construction. M., TSNIIS, 2007, p. 127–135.

2. Pat. 2553861 Russian Federation, IPC 51, B01F 3/04, B01F 3/08, B01F 5/06. Hydrodynamic mixer. S.I. Dvoretsky, M.V. Chervyakov, V.M. Chervyakov, E.S. Shitikov, L.P. Vakhrushev, D.E. Kobzev, V.V. Mikhailov. No. 2014109578/05. application 12.03.14. publ. 20.06.2015. Bull. N 17.

3. Pat. 2587182 Russian Federation, IPC 51, B01F 3/04, B01F 3/08, B01F 5/00, B01F 5/06, B01F 5/08. Device for physical and chemical treatment of a liquid medium. S.I. Dvoretsky, M.V. Chervyakov,

V.M. Chervyakov, E.S. Shitikov, L.P. Vakhrushev. N 2015106521/05. application N 25.02.2015, publ. 20.06.2016. Bull. N 17.

4. Potapov V.V., Shitikov E.S., Trutnev A.S., Gorbach V.A., Portnyagin N.N. The influence of silica nanoparticles on the strength characteristics of cement samples. Physics and Chemistry of glass. 2011;37(1):98–105. DOI: 10.1134/S1087659611010111

5. Promtov M.A. Pulsating devices of the rotary type. Theory and practice M., Mechanical Engineering, 2001. 128 p.

6. Puzach V.G., Shustrov N.N., Shitikov E.S., Vakhrushev L.P., Shatskaya V.A. About the possibility of improving the efficiency of production of building materials. Features of the action of additives that plasticize concrete mixtures. Ecology of Industrial Production. 2020;(4):6–14.

7. Chervyakov V.M., Odnolko V.G. The use of hydrodynamic and cavitation phenomena in rotary apparatuses. M., Mashinostroenie, 2008, 107 p.

8. Shestoperov S.V. Durability of concrete of transport structures. M., Transport, 1966, 500 p.

9. Shitikov E.S., Gordeeva E.V. Activated water – a factor of increasing the strength of concrete. Transport construction. 2019;(3):16–19.

10. Shustrov N.N., Puzach V.G., Ignatov S.A., Shitikov E.S. Hardening of glass products with ultradisperse nanoadditives. Glass and ceramics. 2015;(8):8–11.

11. Abhilash P.P., Nayak D.K., Sangoju B., Kumar R., Kumar V. Effect of nano-silica in concrete; a review. Constr. Build. Mater. 2021(278):122347.
DOI: https:///doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122347

12. Liew K.M., Kai M.F., Zhang L.W. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview. Composites: Part A. 2016;91:301–323. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.020

13. Potapov V.V., Tumanov A.V., Zakurazhnov M.S., Shalaev K. S. Enhancement of concrete durability by introducing $SiO_2$ nanoparticles. Glass Physics and Chemistry. 2013;39(4):425–430. DOI: 10.1134/S1087659613040160

14. Potapov V., Fediuk R., Gorev D. Membrane cocentration of hydrothermal $SiO_2$ nanoparticles. Sep. Purif. Technol. 2020;251:117290. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117290

15. Potapov V., Fediuk R., Gorev D. Hydrothermal $SiO_2$ nanopowders: Obtaining them and their characteristics. Nanomaterials. 2020;10(4). DOI: https://doi.org/10.3390/nano10040624

16. Potapov V., Fediuk R., Gorev D. Obtaining sols, gels and mesoporous nanopowders of hydrothermal nanosilica. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020:94:681–694.
DOI: https://doi.org/10.1007/s10971-020-05216-z

17. Potapov V., Efimenko Y., Fediuk R., Gorev D. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete. Constr. Build. Mater. 2021;269(10):121307. DOI: https://doi.org/10.1016/j.con-buildmat. 2020.121307

18. Potapov V., Efimenko Y., Fediuk R.S, Gorev D.S., Kozin A.V., Liseitsev Y.L. Modification of cement composites with hydrothermal nano-$SiO_2$. J. Mater. Civ. Eng. 2021;33(11):124–139.
DOI: 10.1061/-(ASCE)MT.1943-5533.0003964

19. Zhang P., Wan J., Wang K., Li Q. Influence of nano-$SiO_2$ on properties of fresh and hardened high performance concrete: A state-of-the-art review. Constr. Build. Mater. 2017;148:648–658. DOI: https:///doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.059

20. Zhdanok S.A., Potapov V.V., Polonina E.N., Leonovich S.N. Modification of Cement Concrete by Admixtures Containing Nanosized Materials. J. of Engineering Physics and Thermophysics. 2020;-93(1):648–652. DOI: 10.1007/S10891-020-02163-Y