

UDC 691.327

**Author:** CHERNISHOV Evgeny Mihalovich, Acad RAASN, Dr. of Tec., Professor, Director of the Academic Center, Voronezh State Technical University; 20-letiya Oktayabrya St., 84, Voronezh, 394006, e-mail: chem@vgasu.vrn.ru;

**Author:** ARTAMONOVA Olga Vladimirovna, Ph. D. in Chemistry, Assoc. Prof. of Department of Chemistry, Voronezh State Technical University; 20-letiya Oktayabrya St., 84, Voronezh, 394006, e-mail: ol\_artam@rambler.ru;

**Author:** SLAVCHEVA Galina Stanislavovna, Dr. of Tec. Sci., Professor of Department of Technology of Building Materials, Products and Construction, Voronezh State Technical University; 20-letiya Oktayabrya St., 84, Voronezh, 394006, e-mail: gslavcheva@yandex.ru

---

## APPLIED NANOTECHNOLOGICAL TASKS OF INCREASED EFFICIENCY IN THE HARDENING PROCESSES OF CEMENT CONCRETE

---

### EXTENDED ABSTRACT:

The scientific basis of the solution to the applied tasks of concrete technology through the use of «nano» tools, which provide the organization of the heterogeneous process of cement hydration and hardening, has been characterized. It is shown that the introduction of nanoadditives enables the direct regulation of the processes of structure formation in cement systems at the nanolevel.

The effectiveness of the use of «nano» tools has been proposed to evaluate by means of complex criteria characterizing quantitatively the change in the activation energy, the rate of the process and time of its completion  $\tau$ , the size and power consumption of the technology  $E$  while ensuring quality levels specified by  $R$ . According to the criteria, the monitoring of the results of the research has been made. Moreover, the most effective nanomodifying admixtures of two types have been identified. Type I is a compound nanoadditive based on nanoparticles  $\text{SiO}_2$  in combination with a superplasticizer, which mechanism of action is associated with the catalytic role in the processes of phase formation of nanoparticles of hydrated compounds. Type II is a nanoadditive based on chrysotile or carbon nanotubes providing the zoning of the structure of hardening and increase in the density of the system of dispersed particles addition. It is shown that the application of the given nanomodifiers in their optimal dosage makes the cement hydration process 10–30 times faster, which can be explained by the decrease in the activation energy of the process virtually 2–3 times. Furthermore, it also ensures the completion of the hardening process practically in the first twenty four hours. Besides, it is accompanied by the increase in the strength value by 45–65%



and also characterized by the increase in specific strength per unit measure the degree of cement hydration by 1.25–1.35 times.

Engineering problems have been formulated. Moreover, the solutions are indicated for increasing the energy efficiency of the factory production of reinforced concrete products and structures. These solutions predetermine the reduction in the value of the maximum temperature for the curing of concrete, the reduction of the duration of the achievement of the required degree of cement hydration while concrete hardens, the reduction of time of cement concrete hardening to reach the regulated values of its strength, the increase in concrete strength per unit of cement consumption per m<sup>3</sup> and energy efficiency of concrete hardening process in the preparation of reinforced concrete products.

**Key words:** cement hardening system, concrete nanotechnology, criteria of nanomodification efficiency.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41)

#### MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" property="dct:title">Nanotechnological applied tasks of the increase in the efficiency of the hardening processes of cement concrete</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 1, pp. 25–41. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-1-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-1-2017/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="ol_artam@rambler.ru" rel="cc:morePermissions">ol_artam@rambler.ru</a>.
```

#### References:

1. *Bazhenov Y.M.* Ispol'zovanie nanosistem v stroitel'nom materialovedenii [Using nanosystems in building materials]. Vestnik MGSU. 2009, № 3, pp. 10–13. (In Russian).
2. *Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S.* Concepts and technology base nanomodification of structures of building composites. Part 3: effective nanomodification of systems and structures of cement hardening cement stone (criteria and conditions). Stroitel'nye materialy [Building materials]. 2015, № 10, pp. 54–63. (In Russian).



3. *Quercia G., Hüskén G., Brouwers H.J.H.* Water demand of amorphous nanosilica and its impact on the workability of cement paste. *Cement and Concrete Research*. 2012, № 42, pp. 344–357.
4. *Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A., et. al.* Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011, № 41, pp. 1208–1223.
5. *Raki L., Beaudoin J., Alizadeh R., Makar J. & Sato T.* Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. *Materials*. 2010, № 3, pp. 918–942.
6. *Wu M., Johannesson B., Geiker M.* A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material. *Construction and Building Materials*. 2012, № 28, pp. 571–583.
7. *Singh L.P., Agarwal S.K., Bhattacharyya S.K.* Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials. *Nanomaterials, nanotechnology*. 2011, Vol. 1, № 1, p. 44–51.
8. *Koizumi K., Umemura Y., Tsuyuki N.* Effects of chemical admixtures on the silicate structure of hydrated portland cement. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*. Montreal, 2007, pp. 64–71.
9. *Lothenbach B., Winnefeld F., Figi R.* The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement*. Montreal, 2007, pp. 211–233.
10. *Chernyshov E.M.* Nanotechnology research building composites: general judgment, the main directions and results. *Nanotechnologies in construction: A Scientific Internet-Journal*. 2009, Vol. 1, № 1, pp. 45–59. Available at: [http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild\\_1\\_2009.pdf](http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_1_2009.pdf) (In Russian).
11. *Korotkikh D.N., Artamonova O.V., Chernyshov E.M.* O trebovaniyah k nanomodifitsiruyushhim dobavkam dlja vysokoprochnyh cementnyh betonov [On requirements to nanomodifying additives for high-strength cement concrete]. *Nanotechnologies in construction: A Scientific Internet-Journal*. 2009, Vol. 1, № 2, pp. 42–49. Available at [http://nanobuild.ru/ru\\_RU/journal/Nanobuild\\_2\\_2009\\_RUS.pdf](http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_2_2009_RUS.pdf) (In Russian).
12. *Artamonova O.V., Sergutkina O.R., Ostankova I.V., Shvedova M.A.* Sintez nanodispersnogomodifikatora na osnove SiO<sub>2</sub> dlja cementnyh kompozitov [Synthesis of nanosized SiO<sub>2</sub> based modifier for cement composites]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy [Condensed substance and phase boundary]*. 2014, Vol. 16, № 1, pp. 152–162. (In Russian).
13. *Artamonova O.V., Kukina O.B., Solokhin M.A.* Issledovanie struktury i svoystv cementnogokamnja, modificirovannogo kompleksnoj nanodobavkoj [Investigation of the structure and properties of cement paste, modified complex nanoadditive].



Deformacija i razrushenie materialov [Deformation and fracture of materials]. 2014, № 11, pp. 18–22. (In Russian).

14. *Korotkikh D.N., Sergutkina O.R., Artamonova O.V., Chernyshov E.M.* Zol'-gel' sintez nanorazmernykh chastic SiO<sub>2</sub> dlja modificirovaniya struktury cementnogo kamnja [Sol-gel synthesis of SiO<sub>2</sub> nanosized particles for cement stone structure modifying]. *Nanotechnologies in construction: A Scientific Internet-Journal*. 2010, V. 2, № 1, pp. 9–118. Available at: [http://nanobuild.ru/ru\\_RU/journal/Nanobuild\\_1\\_2010\\_RUS.pdf](http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_1_2010_RUS.pdf).
15. *Artamonova O.V.* Issledovanie processov strukturoobrazovaniya v cementnykh sistemah-modificirovannykh nanotrubkami hrizotila [The study of structure formation processes in the cement systems of modified nanotubes of chrysotile]. *Bulletin of the Central Territorial Branch of Russian Academy of Architecture and Building Sciences*. Lipetsk: Publishing House of the Lipetsk State Technical University. 2015, Issue 14. pp. 154–162.
16. *Chernishov E.M., Slavcheva G.S., Artamonova O.V.* Upravlenie reologicheskimi i konstrukcionnymi svojstvami cementnogo kamnya pri nanomodificirovanii [Control of rheological and structural properties cement stone at the nanomodification]. *Nanotechnologies in Construction*. 2016, Vol. 8, no. 6, pp. 87–101. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-6-87-101](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-6-87-101). (In Russian).
17. *Chernyshov E.M., Slavcheva G.S., Artamonova O.V.* K konceptual'nym modeljam upravleniya soprotivleniem razrusheniju nanomodificirovannykh struktur konglomeratnyhstroitel'nykh kompozitov [About resistance control conceptual model of fracture nanomodified structures of conglomerate building composites]. *News KGASU*. 2014, № 3 (29), pp. 156–161. (In Russian).
18. *Batrakov V.G.* Modified concrete. Theory and practice. Moscow, Stroyizdat, 1998, 768 p. (In Russian).
19. *Pascenco A.A.* Theory of cement. Kiev, Budivelnik, 1991, 168 p. (In Russian).
20. *Stuzman P.* Chemistry and structure of hydration products. *Cement Research Progress*. 1999, № 2, pp. 37–69.

### DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

*Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S.* Nanotechnological applied tasks of the increase in the efficiency of the hardening processes of cement concrete. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2017, Vol. 9, no. 1, pp. 25–41. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41). (In Russian).



УДК 691.327

**Автор:** ЧЕРНЫШОВ Евгений Михайлович, академик РААСН, д.т.н., профессор, директор академического центра «Архстройнаука», Воронежский государственный технический университет; ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006, e-mail: chem@vgasu.vrn.ru;

**Автор:** АРТАМОНОВА Ольга Владимировна, к.х.н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный технический университет; ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006, e-mail: ol\_artam@rambler.ru;

**Автор:** СЛАВЧЕВА Галина Станиславовна, д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный технический университет; ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006, e-mail: gslavcheva@yandex.ru

## ПРИКЛАДНЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

### АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

Охарактеризованы научные основания решения прикладных задач технологии бетонов через применение средств из арсенала «нано», обеспечивающих организацию гетерогенного процесса гидратации и твердения цемента. Показано, что введение нанодобавок обеспечивает возможность непосредственного регулирования процессов структурообразования в цементных системах на наноуровне.

Результативность применения средств из арсенала «нано» предложено оценивать по комплексным критериям, количественно характеризующим изменение энергии активации, скорости процесса и времени его завершения  $t$ , величину и энергоемкость технологии  $E$  при обеспечении задаваемого уровня качества  $R$ . По данным критериям произведен мониторинг результатов наших исследований и выявлены наиболее эффективные наномодифицирующие добавки двух типов. Тип I – комплексная нанодобавка на основе наночастиц  $\text{SiO}_2$  в сочетании с суперпластификатором, механизм действия которой связан с каталитической ролью наночастиц в процессах фазообразования гидратных соединений. Тип II – нанодобавка на основе хризотильных или углеродных нанотрубок, обеспечивающих зонирование структуры твердения и повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц. Показано, что применение данных наномодификаторов в оптимальной их дозировке ускоряет процесс гидратации цемента в 10–30 раз (что объясняется снижением энергии активации процесса практически в 2–3 раза), обеспечивает завершение процесса твердения практически в первые сутки,



сопровождается повышением величины прочности на 45–65% и одновременно характеризуется повышением удельной прочности в расчете на единицу измерения степени гидратации цемента в 1,25–1,35 раза.

Сформулированы инженерные задачи и обозначены решения по повышению энергоэффективности заводского производства железобетонных изделий и конструкций, предопределяющие снижение величины максимальной температуры тепловлажностной обработки бетона, сокращение продолжительности достижения необходимой степени гидратации цемента при твердении бетона, сокращение сроков твердения цементных бетонов до достижения регламентированных значений их прочности, повышение прочности бетона на единицу измерения расхода цемента на м<sup>3</sup>, повышение энергоэффективности процесса твердения бетонов при получении железобетонных изделий.

**Ключевые слова:** система твердения цементов, нанотехнологии бетонов, критерии эффективности наномодифицирования.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41)

#### Машиночитаемая информация о СС-лицензии в метаданных статьи (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" property="dct:title">Прикладные нанотехнологические задачи повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов</span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Лицензия Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>. Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-1-2017/">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-1-2017/</a>. Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="ol_artam@rambler.ru" rel="cc:morePermissions">ol_artam@rambler.ru</a>.
```

**Н**аноконцепция в приложении к проблемам технологии бетонов открывает новые возможности научного и прикладного прорыва, отвечает «остроте момента» реализации фундаментальных достижений современного строительного материаловедения науки при решении прикладных задач технологии строительных композитов [1–10].

Научно-обоснованные возможности решения прикладных задач производства опираются на «арсенал нано», построенный на двух принципах [2].



**Первый принцип «сверху–вниз»** включает:

- механохимическую активацию поверхности при диспергировании исходных компонентов;
- физико-химическую активацию при высокотемпературной обработке компонентов смеси;
- принудительное силовое компактирование частиц компонентов сырьевой смеси и др.

Эффективность принципа определяется не только нано-, микро-размером частиц, но и мерой аморфизации поверхностных их объемов. Аморфизация выражается мерой «насыщения» объема частиц структурными дефектами наноразмерного диапазона.

**Второй принцип «снизу–вверх»** включает:

- приемы изменения состояния поверхности твердых частиц при применении добавок поверхностно-активных веществ;
- средства регулирования растворимости компонентов сырьевой смеси и соответственно скорости и степени насыщения системы катионами и анионами;
- приемы изменения скорости конденсации и кристаллизации новой фазы посредством тепловых или других физических воздействий;
- приемы изменения пространственно-геометрической и энергетической обстановки в конденсационном объеме путем введения добавок наномодификаторов, например, наночастиц, как с родственным, так и не родственным кристаллохимическим строением, синтезируемым соединениям новой фазы и др.

Эффективность принципов определяется возможностями его влияния на развитие стадий эволюционного маршрута формирования новообразований из продуктов диссоциации клинкерных минералов – катионов кальция, алюминия, железа и анионов кремния и т.д., их конденсации в процессах синтеза кристаллов гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов кальция и т.п.

При решении прикладных задач **повышения эффективности процессов твердения цемента в нанотехнологии бетонов** речь идет о выборе средств из арсенала «нано» для организации кинетики процесса. Выбор средств из арсенала «нано» определяется параметрами технологии при решении конкретных производственных задач. Достижение результата опирается на повышение эффективности гетерогенного процесса гидратации и твердения цемента  $E_{нт}$  по критериям скорости накопления



продуктов гидратации  $dC_2/d\tau$ , энергии активации  $E_a$ , степени гидратации  $C_2$ , времени её достижения  $\tau$ . Это может обеспечиваться рецептурно-технологическими факторами, как традиционными ( $PT\Phi_{трад}$ ), так и средствами из арсенала «нано» ( $PT\Phi_{нт}$ ), относящимися к принципам «сверху–вниз» и «снизу–вверх».

$$(E_{нт}; \tau_{нт}) = f [\tau, T, \alpha(T), dC_2/d\tau, E_a] = \varphi [PT\Phi_{трад}; PT\Phi_{нт}]. \quad (1)$$

Нами принимаются в расчет [2] традиционные рецептурно-технологические факторы  $PT\Phi_{трад}$ , которые в общей совокупности факторов рассматриваются в качестве эффективных средств влияния на процессы гидратации цемента и структурообразования цементного камня. **Вид цемента** предопределяет развитие процессов гидратации и твердения в зависимости от его химических, минералогических составов, тонкости помола, содержания органо-минеральных добавок, меры специальной механохимической активации. **Величина В/Ц – отношения** влияет, с одной стороны, на кинетику гидратации цемента, а с другой – на формирование пространственно-геометрических параметров в цементном тесте и цементном камне. **Роль дополнительной механохимической активации цемента** связывается с изменением площади и энергетических свойств поверхности частиц цемента, что определяет соответствующее изменение кинетики гетерогенного процесса гидратации и имеет значение для формирования структуры цементирующих веществ приповерхностного слоя. **Условия и режимы перемешивания** воздействуют на стартовые условия процесса гидратации цемента: через совокупность эффектов изменения скорости транспорта жидкой фазы к поверхности и объемам зерен цемента; возможностью «очистки» приповерхностных объемов зерен цемента от продуктов его гидратации, более однородного распределения частиц цемента и продуктов гидратации в объеме цементно-водной суспензии, повышения температуры суспензии за счет абразивного тепловыделения. **Температурные условия твердения** из всей совокупности факторов являются наиболее значимыми для регулирования скорости, условий и стадий гетерогенного процесса гидратации цемента.

Отличие средств из арсенала «нано»  $PT\Phi_{нт}$  от традиционных рецептурно-технологических факторов  $PT\Phi_{трад}$  состоит в возможности непосредственного регулирования процессов структурообразования





в цементных системах на наноуровне. К таким средствам из арсенала «нано» относится, прежде всего, **фактор введения специальных добавок и нанодобавок модифицирующего действия** [11–16]. По механизму действия группа нанодобавок может выполнять роль центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога и ускорения процесса гидратации цемента. С другой стороны, существует возможность непосредственного химического участия специальных добавок и нанодобавок в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений.

Таким образом, управление гидратацией цемента как гетерогенным процессом в соответствии с представленным выражением (1) отражает научную основу решения задач повышения энергоэффективности и в целом эффективности твердения бетонов при получении железобетонных изделий.

Главное в проблеме обеспечения условий эффективного развития процесса гидратации цемента по критериям  $E$  и  $\tau$  при наномодифицировании в определяющей мере состоит в оптимальном сочетании кинетической и диффузионной составляющих структурообразования. Кинетическая составляющая «контролирует» эволюционный маршрут образования твердой фазы при гидратации цемента по возможности реализации всех явлений (стадий, переходов и т.п.) зарождения частиц новой фазы и их развития; диффузионная составляющая, действующая в противовес кинетической, «контролирует» динамику явлений эволюционного маршрута. При оптимальном сочетании этих видов «контроля» можно обеспечить минимизацию энергоемкости формирования цементирующей связки и продолжительности технологического процесса твердения. Именно применение наноразмерных добавок для управления структурообразованием систем твердения цемента оказывается эффективным средством для достижения указанного результата.

В наших исследованиях [2, 13–17] рассматривались возможность и эффективность использования добавок, относимых [2] по размерному признаку к трем группам: 1) к группе наноразмерных – это специально синтезированные частицы  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , золи частиц гидроксида алюминия и гидроксида железа, монтмориллонит, цеолит типа NaX, нанотрубки хризотила, углеродные нанотрубки фуллероидного типа; 2) к группе ультрадисперсных – микрокремнезем (отход ферросплавного производства), углеродные трубки типа «Астрален – С», отход от сго-



рания высокоэнергетического топлива; 3) к группе микродисперсных – природные монтмориллонит, трепел, шунгит.

Мониторинг указанных добавок проводился по влиянию их вида, дозировок, способов введения в цементно-водную суспензию на процессы структурообразования [2, 13, 15]. Факторное пространство экспериментальных исследований предусматривало изменение В/Ц, варьирование вида суперпластификаторов (С-3 на основе лигносульфоната нафталина; GLENIUM® ACE 30 и Sika® ViscoCrete® 20HE на основе поликарбоксилатных эфиров; Sikament – FF на основе меламин сульфата), дозировки нанодобавок от 1 до 0,0001% массы цемента. При проведении исследований оценивали энергию активации процессов гидратации в широком температурном диапазоне, фиксировали степень гидратации во времени, кинетику набора прочности цементного камня.

Результативность применения наноразмерных добавок оценена по предложенным нами критериям оценки меры повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов:

- **коэффициент эффективности по снижению энергии активации процесса гидратации цемента**, вычисляемый как отношение энергии активации эталонной немодифицированной системы  $E_э$  к энергии активации системы с нанодобавками  $E_n - E_э/E_n$ ;
- **коэффициент эффективности по ускорению гидратации**, вычисляемый как отношение сроков достижения в нормальных условиях твердения 75%-ой степени гидратации цемента эталонной немодифицированной системы  $C_2(\tau)_э$  к аналогичному показателю в системе с нанодобавками  $C_2(\tau)_n - C_2(\tau)_э/C_2(\tau)_n$ ;
- **коэффициент эффективности по срокам достижения отпускной прочности цементного бетона**, вычисляемый как отношение времени достижения в нормальных условиях твердения 70%-ой прочности эталонной немодифицированной системы  $\tau(R)_э$  к аналогичному показателю в системе с нанодобавками  $\tau(R)_n - \tau(R)_э/\tau(R)_n$ ;
- **коэффициент эффективности по показателю удельной прочности цементного бетона** в расчете на единицу измерения степени гидратации цемента  $R(\tau)/C_2(\tau)$ ;
- **коэффициент эффективности по повышению прочности**, вычисляемый как отношение фактической  $R(\tau)$  или удельной прочности  $R(\tau)/C_2(\tau)$  в системе с нанодобавками к аналогичному показателю эталонной немодифицированной системы.



На основе мониторинга выявлены наиболее эффективные наномодифицирующие добавки. К ним отнесены:

- тип I на основе  $\text{SiO}_2$  – комплексная нанодобавка на основе наночастиц  $\text{SiO}_2$  в сочетании с суперпластификатором (наиболее эффективным Sika®ViscoCrete®20HE), механизм действия которой связан с каталитической ролью наноразмерных частиц  $\text{SiO}_2$  как центров кристаллизации с соответствующим эффектом понижения энергетического порога этого процесса и ускорения его, а также связанного с возможностью непосредственного химического участия наноразмерных частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений;
- тип II на основе нанотрубок – хризотиловых или углеродных, механизм действия которых связан с дополнительным зонированием структуры твердения нанотрубками, а также механизма, обеспечивающего повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц, уменьшение общей ее пористости, изменение структуры пористости материала.

Следует подчеркнуть, что оптимальная величина дозировки охарактеризованных наномодификаторов отвечает сотым долям процента от массы цемента [13, 15, 18–20]. Применение данных модификаторов в оптимальной их дозировке обеспечивает повышение эффективности процессов твердения цементных систем по всем предложенным нами критериям.

Введение в цементно-водную систему наномодифицирующих добавок изменяет кинетические параметры развития эволюционного маршрута и может ускорять гидратацию цемента в 10–30 раз, что объясняется снижением энергии активации процесса практически в 2–3 раза (табл. 1).

Применение разработанных и предлагаемых добавок на основе наночастиц  $\text{SiO}_2$ , родственных по кристаллохимическому строению минералам новообразований цементного камня, обеспечивает завершение процесса твердения практически в первые сутки (табл. 2).

Имеющее место модифицирование структуры цементного камня по дисперсности и морфологии новообразований в 28-мисуточном возрасте сопровождается повышением величины прочности на 45–65% и одновременно характеризуется повышением удельной прочности  $R(\tau)/C_2(\tau)$  в 1,25–1,35 раза (табл. 3).



Таблица 1

### Критерии и коэффициенты эффективности кинетики гидратации цемента

Критерии и коэффициенты эффективности	Показатели для систем		
	Ц+В	Ц+В+КНД (тип I)	Ц+В+НТ (тип II)
Эффективная энергия активации процесса гидратации $E_a$ , кДж/моль	173,4	61,7	76,2
Коэффициент эффективности наномодифицирования по снижению эффективной энергии активации $E_3/E_n$ , отн. един.	–	2,8	2,3
Время достижения 75% -ой степени гидратации цемента в нормальных условиях твердения $C_2(\tau)$ , сут	28	1	3
Коэффициент эффективности наномодифицирования по ускорению гидратации $C_2(\tau)_3 / C_2(\tau)_n$ , крат.	–	28–30	9–10

Одновременно установлено, что для цементных систем с нанодобавками применение технологий, предусматривающих подъем температуры твердения цемента свыше 30°C, оказывается неприемлемым, так как в данных системах повышение температуры приводит к снижению температурного коэффициента  $\alpha(T)$  скорости реакции гидратации до значений 1,0–1,1, то есть почти в 2 раза против значения  $\alpha(T) = 1,8–1,9$  для нормальных условий твердения.

В результате процесс гидратации переходит в область жесткого диффузионного контроля, замедляющего гидратацию и твердение.

**Рассмотренные научные основания позволяют обозначить конкретные инженерные задачи и подходы к повышению эффективности процессов твердения цементных бетонов в заводском производстве строительных конструкций.**

**Задача 1** – снижение величины максимальной температуры тепло-влажностной обработки твердеющего бетона. Решение задачи базируется на учете влияния на степень гидратации цемента  $C_2$  кинетического



Таблица 2

### Критерии и коэффициенты эффективности кинетики твердения цемента

Критерии и коэффициенты эффективности	Показатели для систем		
	Ц+В	Ц+В+КНД (тип I)	Ц+В+НТ (тип II)
Время достижения 70% прочности в нормальных условиях твердения, сут	7	1	7
Коэффициент эффективности по сокращению продолжительности достижения 70% прочности $\tau(R)_s/\tau(R)_n$ , крат.	–	7	1
Удельная прочность цементного камня $R(\tau)/C_2(\tau)$ , МПа:			
в возрасте 1 сут,	31	83	34
в возрасте 7 сут,	58	74	62
в возрасте 28 сут.	72	98	90
Коэффициент эффективности наномодифицирования по повышению удельной прочности, отн. един.:			
в возрасте 1 сут,	–	2,67	1,09
в возрасте 7 сут,	–	1,28	1,07
в возрасте 28 сут.	–	1,36	1,25

и диффузионного контроля процесса, отражаемого величиной температурного коэффициента скорости гидратации  $\alpha(T)$ . Решение задачи заключается в назначении оптимального температурного режима твердения, обеспечивающего максимально возможную (в рассматриваемых условиях) величину  $\alpha(T)_{max}$ .

**Задача 2** – сокращение продолжительности достижения необходимой степени гидратации цемента при твердении бетона. Решение задачи базируется на учете зависимости эффективной энергии активации  $E_a$  и скорости гидратации  $dC_2/dt$  применяемого цемента от вида и дозировок нанодобавок в соответствующих температурных условиях  $T$  твердения бетона. Решение задачи заключается в выборе вида и назначении дозировок нанодобавок на основе постановки специальных экспериментальных исследований по определению  $dC_2/dt$ ,  $E_a$ .



Таблица 3

### Критерии и коэффициенты эффективности по прочности цементных систем

Критерии и коэффициенты эффективности	Показатели для систем		
	Ц+В	Ц+В+КНД (тип I)	Ц+В+НТ (тип II)
Достигаемая максимальная прочность $R_b$ в нормальных условиях твердения ( $\tau = 28 \text{ сут}$ ), МПа	55	90	80
Коэффициент эффективности наномодифицирования по повышению прочности $R_n/R_s$ ( $\tau = 28 \text{ сут}$ ), отн. един.	–	1,64	1,45

**Задача 3** – сокращение сроков твердения цементных бетонов до достижения регламентированных значений их прочности. Решение задачи базируется на учете зависимости динамики упрочнения бетона при твердении от влияния кинетических характеристик гидратации цемента –  $dC_s/d\tau$ ,  $E_a$ ,  $\alpha(T)$ . Решение задачи заключается в выборе достаточных по длительности  $\tau$  сроков твердения при принятой температуре  $T$  и вводимой в бетонную смесь нанодобавки.

**Задача 4** – повышение прочности бетона на единицу измерения расхода цемента на  $\text{м}^3$  и/или на единицу измерения степени его гидратации. Решение задачи базируется на учете зависимости прочности цементного камня от степени гидратации цемента, химико-минералогического состава, морфологии, дисперсности (размера) кристаллов новой фазы, от особенностей формирования из них кристаллических сростков и кластеризации структурных элементов новой фазы в условиях применения добавок наномодификаторов. Такая зависимость прочности от сформированной структуры объясняется в рамках положений физики и механики сопротивления композитов разрушению, раскрывающих термофлуктуационный процесс разрыва элементарных кристаллохимических связей, процесс диссипации, локализации, концентрации напряжений по масштабным уровням. Как результат обсуждаемой зависимости имеет место изменение напряженно-деформированного состояния полученного цементного бетона при механическом его на-



грузении. Технологическое решение задачи состоит в выборе вида и дозировки наномодифицирующей добавки, в назначении длительности процесса твердения с учетом принятой температуры твердения цементного бетона.

**Задача 5** – повышение энергоэффективности процесса твердения бетонов при получении железобетонных изделий. Решение задачи базируется на комплексном системном использовании эффектов, получаемых при рассмотрении задач 1–4, состоящих в возможности снижения величины максимальной температуры тепло-влажностной обработки твердеющего бетона, сокращения продолжительности достижения необходимой степени гидратации цемента при твердении бетона, сокращения сроков твердения цементных бетонов до достижения регламентированных значений их прочности, повышения прочности бетонов на единицу измерения степени гидратации цемента или единицу расхода цемента на м<sup>3</sup> бетона.

**УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!**

При использовании материала данной статьи  
просим делать библиографическую ссылку на неё:

*Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С.* Прикладные нанотехнологические задачи повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 1. – С. 25–41. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41).

**DEAR COLLEAGUES!**

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

*Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S.* Nanotechnological applied tasks of the increase in the efficiency of the hardening processes of cement concrete. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2017, Vol. 9, no. 1, pp. 25–41. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41). (In Russian).



**Библиографический список:**

1. *Баженов Ю.М.* Использование наносистем в строительном материаловедении // Научно-технический журнал Вестник МГСУ. – 2009. – № 3. – С. 10–13.
2. *Chernyshev E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S.* Concepts and technology base nanomodification of structures of building composites. Part 3: effective nanomodification of systems and structures of cement hardening cement stone (criteria and conditions) // Строительные материалы. – 2015. – № 10. – С. 54–63.
3. *Quercia G., Hüskén G., Brouwers H.J.H.* Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste // Cement and Concrete Research. – 2012. – № 42. – P. 344–357.
4. *Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. et al.* Mechanisms of cement hydration // Cement and Concrete Research. – 2011. – № 41. – P. 1208–1223.
5. *Raki L., Beaudoin J., Alizadeh R., Makar J. & Sato T.* Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology // Materials. – 2010. – № 3. – P. 918–942.
6. *Wu M., Johannesson B., Geiker M.* A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material // Construction and Building Materials. – 2012. – № 28. – P. 571–583.
7. *Singh L.P., Agarwal S.K., Bhattacharyya S.K.* Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials // Nanomaterials, nanotechnology. – 2011. – Vol. 1, № 1. – P. 44–51.
8. *Koizumi K., Umemura Y., Tsuyuki N.* Effects of chemical admixtures on the silicate structure of hydrated portland cement. Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, 2007, pp. 64–71.
9. *Lothenbach B., Winnefeld F., Figi R.* The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement // Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. – Montreal, 2007. – Pp. 211–233.
10. *Чернышов Е.М.* Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты // Нанотехнологии в строительстве. – 2009. – Том 1, № 1. – С. 45 – 59. – [http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild\\_1\\_2009.pdf](http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_1_2009.pdf).
11. *Коротких Д.Н., Артамонова О.В., Чернышев Е.М.* О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве. – 2009. – № 2. – С. 42–49. – [http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild\\_1\\_2009.pdf](http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_1_2009.pdf).
12. *Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Останкова И.В., Шведова М.А.* Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO<sub>2</sub> для цементных композитов //





- Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 1. – Р. 152–162.
13. *Артамонова О.В., Кукина О.Б., Солохин М.А.* Исследование структуры и свойств цементного камня, модифицированного комплексной нанодобавкой // Деформация и разрушение материалов. – 2014. – № 11. – С. 18–22.
  14. *Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Коротких Д.Н., Чернышов Е.М.* Золь-гель синтез наноразмерных частиц  $\text{SiO}_2$  для модифицирования структуры цементного камня // Нанотехнологии в строительстве. – 2010. – Т. 2, № 1. – Р. 97–105. – [http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild\\_2\\_2010.pdf](http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2010.pdf).
  15. *Артамонова О.В.* Исследование процессов структурообразования в цементных системах, модифицированных нанотрубками хризотила // Вестник Центрального территориального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. – Липецк: Изд-во Липецкого государственного технического университета. – 2015. – Выпуск 14. – С. 154–162.
  16. *Чернышов Е.М., Славчева Г.С., Артамонова О.В.* Управление реологическими и конструкционными свойствами цементного камня при наномодифицировании // Нанотехнологии в строительстве. – 2016. – Том 8, № 6. – С. 87–101. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-6-87-101](http://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-6-87-101).
  17. *Чернышов Е.М., Славчева Г.С., Артамонова О.В.* К концептуальным моделям управления сопротивлением разрушению наномодифицированных структур конгломератных строительных композитов // Известия КГАСУ. – 2014. – № 3 (29). – С. 156–161.
  18. *Батраков В.Г.* Модифицированные бетоны. Теория и практика. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.
  19. *Пащенко А.А.* Теория цемента. – Киев: Будівельник, 1991. – 168 с.
  20. *Stuzman P.* Chemistry and structure of hydration products // Cement Research Progress. – 1999. – № 2. – Р. 37–69.

