В ЛАБОРАТОРИЯХ ВУЗОВ

УДК 691.5 : 666.972.16

О.В. АРТАМОНОВА, М.А. ШВЕДОВА

НАНОДОБАВКИ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ ТВЕРДЕНИЯ

Рассмотрены вопросы влияния наноразмерных модификаторов различного химического состава и морфологии на процессы структурообразования цементных систем твердения. Показано, что наиболее оптимальными модификаторами для цементных композитов являются наноразмерные частицы (НРЧ) SiO_2 и добавки на их основе, а также углеродные нанотрубки (УНТ). Разработана методика золь-гель синтеза комплексных нанодобавок (КНД) на основе SiO_2. С помощью современных физико-химических методов исследования проведена идентификация нанодобавок, изучены их свойства и определены их оптимальные дозировки в цементные системы твердения. Исследована кинетика гидратации, твердения и набора прочности наномодифицированных цементных систем. На основании физико-химических и физико-механических показателей выявлена эффективность влияния КНД и УНТ на процессы структурообразования наномодифицированного цементного камня.

К л ю ч е в ы е с л о в а: цементные системы твердения, наномодифицирование, нанодобавки, золь-гель синтез, наноразмерный кремнезем.

DOI 10.32683/0536-1052-2020-741-9-124-136

Введение. В настоящее время при создании современных многофункциональных строительных композитов необходимо руководствоваться научно-обоснованными принципами управления структурообразованием и структурой неорганических систем твердения на нано- и микроуровнях [1–4].

В зависимости от своего генезиса (происхождения) композитные строительные материалы могут иметь две разновидности структур, первая из которых представляет собой «систему сложения» из готовых зернистых частиц и относится к макро-, мезо- и микроструктуре. Вторая структурная разновидность относится к микро-, субмикро- и наноструктуре и представляет собой «систему роста», поскольку является результатом синтеза частиц в эволюционном маршруте их образования. И первая, и вторая разновидности структуры, а также их генезис тесно связаны в технологиях композитных строительных материалов, что определяет взаимную связь, зависимость и влияние нанотехнологических принципов «сверху вниз» и «снизу вверх» в процессах возможного наномодифицирования структуры [5, 6].

© Артамонова О.В., Шведова М.А., 2020

Таблица 1. **Основные типы НРЧ, применяемых для модифицирования цементных композитов, и механизмы их действия**

НРЧ	Дозировка, % от массы вяжущего	Механизм действия	Влияние на характеристики цементного композита	Ссылка
SiO_2	0,01–5	Непосредственное химическое участие НРЧ в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений, их каталитическая роль как центров кристаллизации	Ускорение твердения, повышение прочности, повышение долговечности	[6–13]
Al_2O_3				
Fe_2O_3				
$CaCO_3$				
Наноглины				
TiO_2		Фотокаталитическая роль	Самоочищение поверхности	
УНТ	0,0001–0,1	Зонирование структуры твердения	Улучшение реологии, повышение морозостойкости, повышение водостойкости, повышение прочности	[14, 15]
	0,0005–0,0007			[16]

Согласно проведенной нами систематизации, системы твердения и строительные конгломератные материалы можно разделить на два типа. Первый тип – наномодифицированные материалы, которые имеют частично наноструктурированное строение. К ним относятся композиты с гидратационно-синтезными (известковые, цементные) и гидротермально-синтезными (силикатные) системами твердения. Второй класс – наноструктурные материалы с полностью наноструктурированным строением. К ним относятся термально-синтезные системы твердения (нанокерамические) [5].

Один из эффективных приемов управления структурообразованием цементных композитов – наномодифицирование, результатом которого является получение конструкционных материалов с заданными и улучшенными свойствами. Наиболее часто для модифицирования цементных систем твердения используются НРЧ SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, а также наноглины и $CaCO_3$ (табл. 1). Эффективность их применения определяется такими свойствами, как агрегативная устойчивость, сходное кристаллохимическое строение с синтезируемой системой твердения, близкий размер НРЧ для исходных частиц системы твердения и ее гелевых пор. Кроме того, для получения более прочных, стойких к трещинообразованию цементных композитов все чаще применяют НРЧ трубчатой морфологии (нанотрубки и нановолокна), в частности УНТ [7–10].

Цель данной работы состояла в анализе и разработке методики синтеза наноразмерных добавок различного состава и морфологии, установлении их оптимальных дозировок для модификации цементных систем твердения, а также в выявлении эффективности влияния нанодобавок на процессы гидратации, структурообразования и твердения модифицированного цементного камня.

Теоретические исследования. Согласно проведенному анализу (табл. 2), модифицирующее действие НРЧ реализуется за счет следующих механиз-

Таблица 2. **Характеристика применяемых в экспериментальных исследованиях модификаторов нано-, ультра-, микроразмерного уровня дисперсности**

№ п/п	Тип систем	Название и химический состав	Размер частиц и морфология частиц	Механизм действия
1	Нано-размерные	Наноразмерный золь $SiO_2 \cdot nH_2O$	d = 5–10 нм, сферические частицы	1. Непосредственное химическое участие НРЧ в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений 2. Каталитическая роль НРЧ как центров кристаллизации (роста новой фазы)
2		Золь $Al(OH)_3$	d = 30–50 нм, сферические частицы	
3		Золь $Fe(OH)_3$	d = 5–10 нм, сферические частицы	
4		Цеолитный золь – цеолит типа NaX, соотношение Si/Al = 1,3…1,5	d = 0,8–1,2 нм, сетчатая структура	
5		Нанотрубки хризотила $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$	d = 25–50 нм, l = 100–700 нм, цилиндрические частицы	
6		Монтмориллонит – синтетический $(Na, Ca)_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	~ 5–10 нм, гексагональные пластинки	Повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц и как следствие изменение структуры пористости материала
7		Углеродные нанотрубки фуллероидного типа, содержание углерода ~ 99 %	d = 2 нм; l = 200 нм, трубки из графитового полотна	
8	Ультра-дисперсные	«Астрален – С» водорастворимый аналог фуллерена, содержание углерода ~ 99 %	Средний размер кластеров 300 нм, цилиндрические частицы	1. Повышение плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц 2. Зонирование структуры системы твердения
9		Микрокремнезем $SiO_2 \cdot nH_2O$	~ 100–300 нм	
10	Микро-дисперсные	Монтмориллонит – природный $(Na, Ca)_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	< 1 мкм, слоистая, листовая структура	Зонирование структуры системы твердения
11		Шунгит – С 60–70 %; зола 30–40 %; SiO_2 – 35–50 %; Al_2O_3 – 10–25 %	0,1–10 мкм, графитоподобные глобулы	
12		Трепел – SiO_2 – 70 – 85 %; Al_2O_3 – 5–13 %; Fe_2O_3 – 2–5 % и др.	0,01–0,001 мм, сферические округлые опаловые глобулы кремнезема	

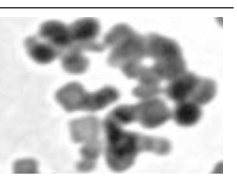
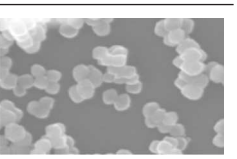
Примечание. Добавки под номерами 1–6 специально синтезированы в данной работе; добавки под номерами 7–12 приняты как готовые.

мов: 1) механизма, связанного с каталитической ролью НРЧ, которые выступают при этом как центры кристаллизации, что приводит к снижению энергии процесса гидратации и его ускорению; 2) механизма, связанного с возможностью непосредственного химического участия НРЧ в гетерогенных процессах образования гидратных фаз; 3) механизма зонирования структуры твердения НРЧ [17]. Действие НРЧ согласно тому или иному механизму будет определяться их видом, характеристиками, дозировкой и способами введения. В связи с этим была проведена оценка влияния предложенных в табл. 2 НРЧ на свойства цементного камня при дозировках 1–0,0001 % от массы цемента [5, 18] и установлена их оптимальная дозировка – 0,01 %.

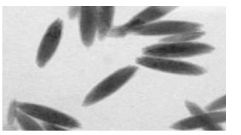
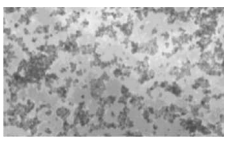
С точки зрения управления структурообразованием наномодифицирование одновременно представляет собой «действие», «процесс» и «результат». «Действие» должно таким образом организовать «процесс» гидратации и структурообразования цементного камня, чтобы был достигнут желаемый «результат». Достигнутый результат следует оценивать на основании критериев эффективности, в качестве которых при модифицировании цементных систем твердения могут выступать его энергоемкость E, длительность протекания и завершения τ, достигаемый уровень качества материала по конструкционным и функциональным характеристикам R [6].

Экспериментальные исследования. Нами разработана методика синтеза и проведены экспериментальные исследования различных наноразмерных добавок (табл. 3, 4). На основании полученных результатов выявлены отличия во влиянии всех предложенных нанодобавок на структурообразование цементного камня и установлено, что наиболее эффективными из них следует считать НРЧ SiO_2 в сочетании с суперпластификатором (СП).

Таблица 3. **Параметры золь-гель синтеза и характеристика полученных НРЧ**

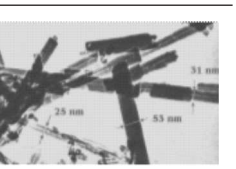
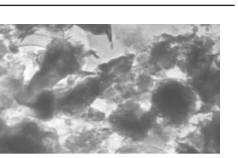
Номер системы	Прекурсоры		Параметры синтеза				Средний размер частиц, нм	ПЭМ-изображения полученных систем
	Химический состав	Концентрация моль/л, %	Температура, °С	Время, мин	pH по окончании синтеза	Начало агломерации, сут		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Система $SiO_2 \cdot nH_2O$								
1	$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	1,0 М	25	65	11	16	5	
	HCl	0,1 М						
Система AlOOH								
2	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0,1 М	25	60	12	5	15	
	NH_4OH	2 %						
	HNO_3	4 %						

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Система FeOOH								
3	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0,1 М	25	60	4	5	5	
	NH_4OH	0,1 М						
	HNO_3	4 %						
Цеолит типа NaX								
4	$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	0,1 М	25	25	9	3	5	
	$Al_2(SO_4)_3$	0,1 М						
	NaOH	0,1 М						

Разработана методика золь-гель синтеза специальной КНД [19] на основе НРЧ SiO_2, стабилизированных различными СП. Идентификацию полученных КНД производили с помощью следующих физико-химических методов исследования. Качественный состав полученных КНД определяли рентгенодифрактометрическим методом (дифрактометр ARL X'TRA), а также методом инфракрасной (ИК) спектроскопии (ИК-спектрометр VERTEX 70); размер и агломерацию частиц определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) (спектрометр Photocor Complex) и методом лазерной дифракции (лазерный анализатор частиц «Analyzette 22»); форму и размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (электронный микроскоп Transmission Electron Microscope H-9500).

Таблица 4. **Параметры гидротермального метода синтеза и характеристика НРЧ трубчатой морфологии**

Номер системы	Прекурсоры		Параметры синтеза			Средний размер частиц, нм	ПЭМ-изображения полученных систем
	Химический состав	Концентрация масс, %	Температура, °С	Давление, МПа	Время, сут		
Нанотрубки хризотила $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$							
5	$Mg(OH)_2$ SiO_2 MgO $MgO:SiO_2 = 1:3$ NaOH	3 6 2 1,5	400	100	2	∅ = 25–50 нм, l = 100–700 нм	
Монтмориллонит синтетический $(Na, Ca)_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$							
6	$Mg(OH)_2$ CaO SiO_2, Al_2O_3 NaOH	7 0,5 5 2,5	350	70	3	∅ = 5–10 нм	

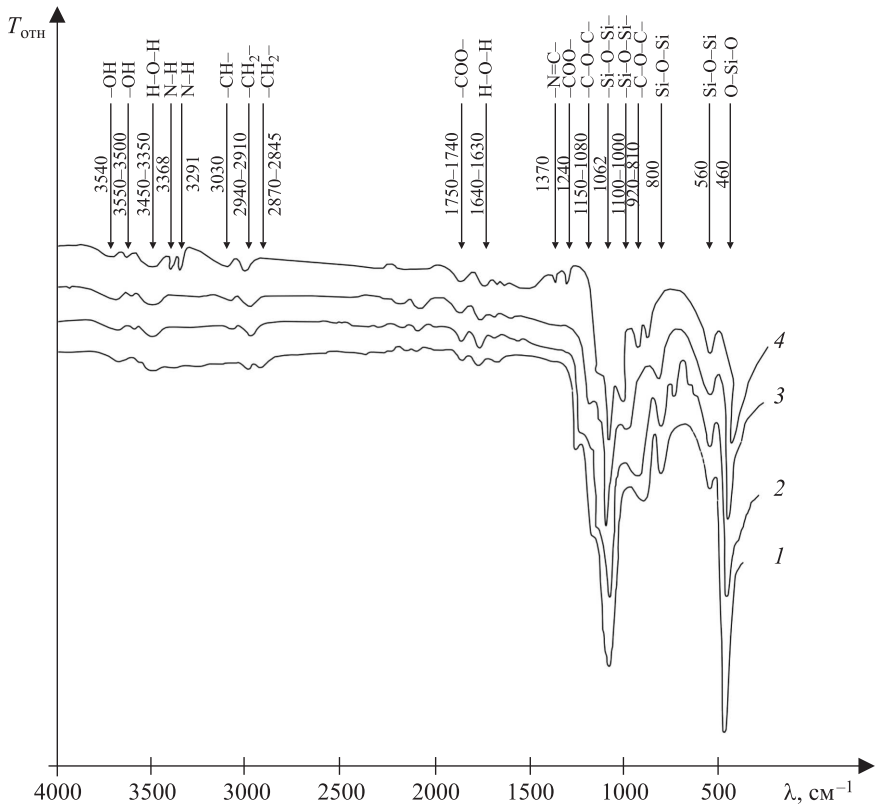


Рис. 1. ИК-спектры полученных систем через 7 сут от начала синтеза
1 – SiO_2 – Sika® ViscoCrete® 20 HE; *2* – SiO_2 – Sika® ViscoCreate® 20 Gold;
3 – SiO_2 – Glenium® ACE 30 (FM); *4* – SiO_2 – Sikament-FF

Согласно рентгенодифрактометрическим исследованиям, все полученные КНД рентгеноаморфны. По данным ИК-спектроскопии в составе КНД присутствуют функциональные группы неорганической природы (Si–O–Si, –OH), которые позволяют отнести полученные КНД к островным силикатам. Присутствие групп органической природы (C = O, – C – O –, – CH_2, N = C, N – H) объясняется наличием СП в составе полученных КНД (рис. 1).

Анализ данных метода ДСР показал, что НРЧ SiO_2, полученные в присутствии СП Sika® ViscoCrete® 20 HE (на основе поликарбоксилатного эфира) при его дозировке 0,2 % от массы цемента, являются устойчивыми в течение 7 сут от момента синтеза и имеют средний размер частиц 5–10 нм (рис. 2, *а*). Полученные результаты подтверждаются данными ПЭМ (рис. 2, *б*).

Исходя из теоретического анализа и экспериментальных исследований можно предположить, что наиболее эффективными модификаторами цементных систем являются КНД и УНТ. В связи с этим они были выбраны для дальнейших исследований.

Для получения цементных систем (В/Ц = 0,33) использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108–2016). В качестве наномодификаторов использовали УНТ марки Nanocyl-7000 (l = 700–3000 нм, d = 5–35 нм) и КНД на основе SiO_2, при их дозировке 0,01 % от массы цемента. Процесс кинетики

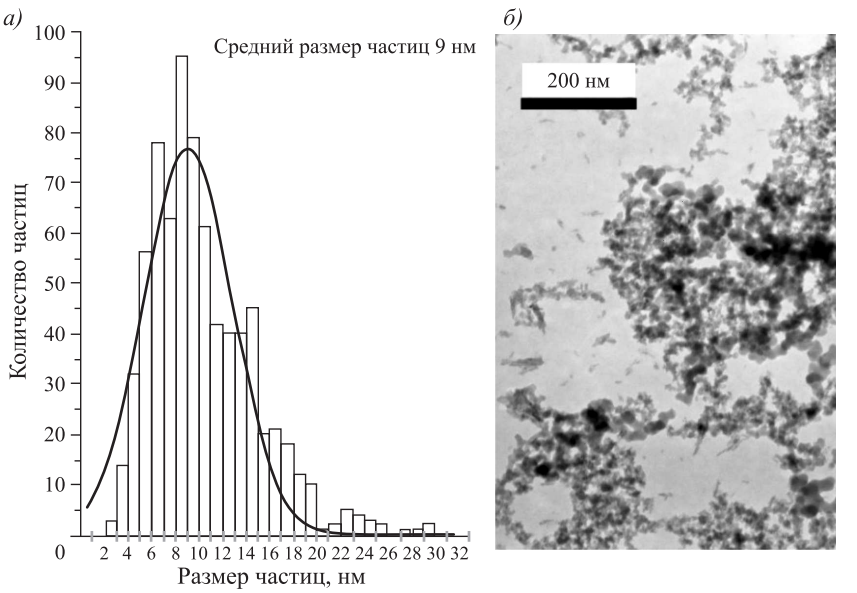


Рис. 2. Результаты исследования размеров частиц системы SiO_2 – Sika® ViscoCrete® 20 HE

а – график распределения частиц по размерам в объеме системы через 3 сут после синтеза; *б* – ПЭМ-изображение, полученное через 7 сут от момента синтеза

гидратации цементного камня изучали в условиях термостатирования при температурах 0; 20; 40; 60 °С. Продолжительность реализации процесса составляла 1, 3, 7, 12 ч, 1, 3, 7, 14, 28 сут. Фазовый состав эталонного и наномодифицированного цементного камня исследовали рентгенодифрактометрическим методом; обработка полученных данных производилась с использованием специальной программы PDWin 4.0. Микроструктуру наномодифицированного цементного камня оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (сканирующий зондовый микроскоп JEOL JSM-7001F). Оценку прочностных характеристик цементного камня ($R_{сж}$) определяли на образцах-кубиках размером 5 × 5 × 5 см, которые выдерживались при нормальных условиях (T = 21 °С, W = 100 %) в течение нормативного времени твердения 1, 3, 7, 14, 28 сут (испытательная машина INSTRON Sates 1500HDS).

Процесс кинетики гидратации цементного камня описывался с помощью кинетического уравнения. Для всех указанных выше условий эксперимента получали изотермические кривые степени гидратации, на основе которых анализировали аррениусовскую зависимость $\ln K_{ср} = f(1/T)$. Из указанной зависимости вычисляли эффективную энергию активации гидратации (ЭЭА) цемента, которая характеризует результативность энергетики развития процесса в условиях применения НРЧ. Кроме того, находили температурные коэффициенты скорости процесса гидратации цементного камня с целью получения информации о его лимитирующих составляющих (кинетической или диффузионной).

Анализ полученных данных (табл. 5) позволил сделать следующие выводы. Введение в цементную систему НРЧ оказывает влияние на кинетические характеристики развития эволюционного маршрута структурообразо-

Таблица 5. **Коэффициенты эффективности наномодифицирования цементного камня при использовании модификаторов КНД и УНТ**

Коэффициенты эффективности	Значения для системы		
	Ц + В	Ц + В + КНД	Ц + В + УНТ
ЭЭА процесса гидратации E_a, кДж/моль	173,4	61,7	76,2
Коэффициент эффективности наномодифицирования по снижению эффективной энергии активации, отн. ед.	–	2,8	2,3
Время достижения 75%-й степени гидратации цемента в нормальных условиях твердения $C_т(\tau)$, сут	28	1	3
Коэффициент эффективности наномодифицирования по ускорению гидратации, крат.	–	28–30	9–10
Удельная прочность цементного камня $R(\tau)/C_т(\tau)$, 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. ед.:			
в возрасте 1 сут,	–	2,67	1,09
в возрасте 7 сут,	–	1,28	1,07
в возрасте 28 сут	–	1,36	1,25
Достигаемая максимальная прочность $R(\tau = 28$ сут) в нормальных условиях твердения, МПа	55	90	80
Коэффициент эффективности наномодифицирования по повышению прочности $R(\tau = 28$ сут), отн. ед.	–	1,64	1,45
Время достижения 70%-й прочности в нормальных условиях твердения, сут	7	1	7
Коэффициент эффективности по сокращению продолжительности достижения 70%-й прочности, крат.	–	7	1

вания цементной системы твердения. Так, наблюдается ускорение процесса гидратации цемента камня в 10–30 раз и снижение ЭЭА данного процесса практически в 2–3 раза (до 60–70 кДж/моль). Специальная добавка КНД на основе частиц SiO_2, родственных по кристаллохимическому строению минералам новообразований цементного камня, способствует ускорению набора прочности цементного камня – завершение процесса твердения происходит уже в первые сутки. По данным СЭМ, структуру модифицированного цементного камня можно охарактеризовать как плотную и мелкокристаллическую (рис. 3), что способствует увеличению показателя прочности на 45–65 % на 28-е сутки твердения. При этом значение коэффициента эффективности наномодифицирования по повышению удельной прочности цементного камня составляет 1,36 и 1,25 для добавок КНД и УНТ соответственно. Стоит отметить, что влияние НРЧ на структурообразование

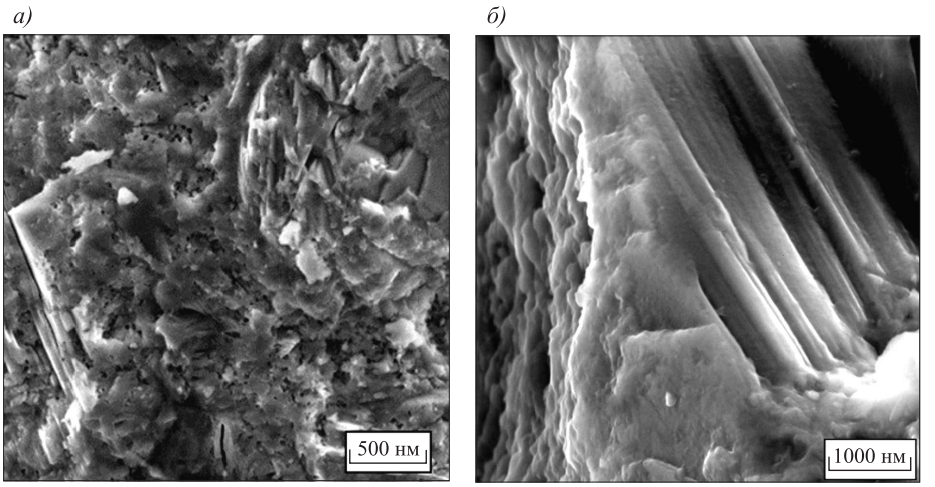


Рис. 3. Микрофотографии модифицированного цементного камня (время твердения 28 сут): КНД (*а*); УНТ (*б*)

цементного камня необходимо оценивать не только на начальных этапах твердения, но и по достижению нормативного срока в 28 сут, поскольку именно в это время существенным образом себя начинают проявлять не только количественные, но и качественные параметры продуктов гидратации цемента.

Заключение. В работе дан анализ применяемых нанодобавок для модифицирования цементных систем твердения. Показано, что наиболее эффективными наномодификаторами структуры и физико-химических свойств цементного камня являются НРЧ SiO_2, стабилизированные СП, и индивидуальные добавки УНТ.

Предложена методика золь-гель синтеза КНД на основе SiO_2 для модифицирования цементных систем твердения со средним размером частиц 5–10 нм, устойчивых в течение 7 дней от момента синтеза.

На основании анализа собственных экспериментальных исследований установлено, что оптимальная дозировка НРЧ SiO_2 и УНТ составляет 0,01 % от массы цемента.

Исследована кинетика гидратации и набора прочности цементных систем, модифицированных КНД и УНТ. Оценка коэффициентов эффективности наномодифицированных цементных систем твердения позволила установить, что использование данных добавок способствует ускорению процессов гидратации и набора прочности цементного камня уже на ранних сроках за счет образования однородной, плотной, прочной структуры, что обусловлено каталитической ролью НРЧ и возможностью их непосредственного участия в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Баженов Ю.М.* Нанотехнологии в строительстве и производстве строительных материалов // Наносистемы в строительстве и производстве строительных материалов: сб. докл. участников круглого стола. М.: МГСУ, 2007. С. 12–18.

2. *Артамонова О.В., Чернышов Е.М.* Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Ч. 1: Общие проблемы фундаментальности, основные направления исследований и разработок // Строит. материалы. 2013. № 9. С. 82–95.
3. *Королев Е.В.* Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // Строит. материалы. 2014. № 11. С. 47–79.
4. *Шейнфельд А.В.* Особенности формирования иерархической микро- и наноструктуры цементных систем с комплексными органоминеральными модификаторами // Бетон и железобетон. 2016. № 2. С. 16–21.
5. *Чернышов Е.М., Артамонова О.В.* Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Ч. 7. Заключительная: актуальное обобщение // Строит. материалы. 2019. № 11. С. 3–14.
6. *Артамонова О.В., Чернышов Е.М.* К проблеме концептуальных моделей управления эволюционным маршрутом формирования наномодифицированных систем твердения в структуре строительных композитов // Изв. вузов. Строительство. 2018. № 5 (713). С. 44–57.
7. *Singh N.B.* Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials // Properties, Modelling and Applications. Micro and Nano Technologies. 2020. P. 9–39.
8. *Reches Y.* Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 175. P. 483–495.
9. *Paul S.C., van Rooyen A.S., van Zijl G.P.A.G. et al.* Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 189. P. 1019–1034.
10. *Muhd Norhasri M.S., Hamidah M.S., Mohd Fadzil A.* Applications of using nano material in concrete: A review // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 133. P. 91–97.
11. *Peng Y., Ma K., Long G. et al.* Influence of Nano-SiO_2, Nano-$CaCO_3$ and Nano-Al_2O_3 on Rheological Properties of Cement–Fly Ash Paste // Materials. 2019. Vol. 12. PaperID 2598.
12. *Строкова В.В., Сивальнева М.Н., Жерновский И.В. и др.* Особенности механизма твердения наноструктурированного вяжущего // Строит. материалы. 2016. № 1–2. С. 62–69.
13. *Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Бардаханов С.П.* Модифицированный бетон с нанодисперсными добавками // Строит. материалы. 2014. № 8. С. 52–55.
14. *Nadiv R., Shtein M., Refaeli M. et al.* The critical role of nanotube shape in cement composites // Cement and Concrete Composites. 2016. Vol. 71. P. 166–174.
15. *Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А. и др.* Модифицирование цементных композитов смешанным наноуглеродным материалом фуллероидного типа // Технологии бетонов. 2013. № 12 (89). С. 13–15.
16. *Tolchkov Yu.N., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G. et al.* The Effect of a Carbon Nanotubes-Based Modifier on the Formation of the Cement Stone Structure // Advanced Materials & Technologies. 2018. No. 3. P. 49–56.
17. *Коротких Д.Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М.* О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2009. № 2. С. 42–49.
18. *Артамонова О.В., Славчева Г.С., Шведова М.А.* Эффективность применения добавок нанотубулярной морфологии для модифицирования цементных систем // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 110–116.
19. *Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Останкова И.В., Шведова М.А.* Синтез нанодисперсного модификатора на основе SiO_2 для цементных композитов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 2. С. 152–162.

Артамонова Ольга Владимировна, д-р техн. наук, проф.
Воронежский государственный технический университет
Шведова Мария Александровна, инж.
Воронежский государственный технический университет

Получено 19.08.2020

Artamonova Olga Vladimirovna, DSc, Professor
Voronezh State Technical University, Russia
Shvedova Mariya Alexandrovna, Engineer
Voronezh State Technical University, Russia

NANOADDITIVES AS EFFECTIVE MODIFIERS OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CEMENT HARDENING SYSTEMS

The paper contains information about influence of nanoscale modifiers of various morphologies on the processes of structure formation of the cement hardening systems. It is shown that the most optimal modifiers for cement composites are nanosized particles (NP) of SiO_2 and various additives based on them, as well as carbon nanotubes (CNT). The method for sol-gel synthesis of complex nanoadditives (CNA) based on NP of SiO_2 has been developed. With the help of modern physical and chemical research methods, CNA was identified, their properties were studied, and their optimal dosages in cement hardening systems were determined. The kinetics of hydration, hardening, and strength gain of nanomodified cement systems are studied. Based on physical-chemical and physical-mechanical parameters, the effectiveness of the influence of CNA and CNT on the processes of structure formation of nanomodified cement stone is revealed.

K e y w o r d s: cement hardening systems, nanomodification, nano-additives, sol-gel synthesis, nanoscale silica.

REFERENCES

1. *Bazhenov Yu.M.* Nanotekhnologii v stroitel'stve i proizvodstve stroitel'nykh materialov [Nanotechnologies in construction and production of building materials]. Nanosistemy v stroitel'stve i proizvodstve stroitel'nykh materialov: sb. dokladov uchastnikov kruglogo stola [Nanosystems in construction and production of building materials: collection of reports of the round table participants]. Moscow, MGSU, 2007. Pp. 12–18. (in Russian)
2. *Artamonova O.V., Chernyshov E.M.* Kontseptsii i osnovaniya tekhnologiy nano-modifitsirovaniya struktur stroitel'nykh kompozitov. Chast' 1: Obshchiye problemy fundamental'nosti, osnovnyye napravleniya issledovaniy i razrabotok [Concepts and base technology of nano-modification of building composites structures. P a r t 1: General problems of fundamentals, main directions of research and development]. Stroitel'nyye materialy [Construction materials]. 2013. No. 9. Pp. 82–95. (in Russian)
3. *Korolev E.V.* Nanotekhnologiya v stroitel'nom materialovedenii. Analiz sostoyaniya i dostizheniy. Puti razvitiya [Nanotechnology in construction materials science. Analysis of status and achievements. Ways of development]. Stroitel'nyye materialy [Construction materials]. 2014. No. 11. Pp. 47–79. (in Russian)

4. *Sheynfel'd A.V.* Osobennosti formirovaniya iyerarkhicheskoy mikro- i nanostruktury tsementnykh sistem s kompleksnymi organomineral'nymi modifikatorami [Features of formation of hierarchical micro-and nanostructure of cement systems with complex organomineral modifiers]. Beton i zhelezobeton [Concrete and reinforced concrete]. 2016. No. 2. Pp. 16–21. (in Russian)
5. *Chernyshov E.M., Artamonova O.V.* Kontseptsii i osnovaniya tekhnologiy nano-modifitsirovaniya struktur stroitel'nykh kompozitov. Chast' 7. Zaklyuchitel'naya: aktual'noye obobshcheniye [The Concept and base technology of nano-modification of building composites structures. Part 7. Final: actual generalization]. Stroitel'nyye materialy [Construction materials]. 2019. No. 11. Pp. 3–14. (in Russian)
6. *Artamonova O.V., Chernyshov E.M.* K probleme kontseptual'nykh modeley upravleniya evolyutsionnym marshrutom formirovaniya nanomodifitsirovannykh sistem tverdeniya v strukture stroitel'nykh kompozitov [On the problem of conceptual models for controlling the evolutionary route of formation of nanomodified hardening systems in the structure of building composites]. Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2018. No. 5 (713). Pp. 44–57. (in Russian)
7. *Singh N.B.* Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials. Properties, Modelling and Applications. Micro and Nano Technologies. 2020. Pp. 9–39.
8. *Reches Y.* Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. Construction and Building Materials. 2018. Vol. 175. Pp. 483–495.
9. *Paul S.C., van Rooyen A.S., van Zijl G.P.A.G. et al.* Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review. Construction and Building Materials. 2018. Vol. 189. Pp. 1019–1034.
10. *Muhd Norhasri M.S., Hamidah M.S., Mohd Fadzil A.* Applications of using nano material in concrete: A review. Construction and Building Materials. 2017. Vol. 133. Pp. 91–97.
11. *Peng Y., Ma K., Long G. et al.* Influence of Nano-SiO_2, Nano-$CaCO_3$ and Nano-Al_2O_3 on Rheological Properties of Cement–Fly Ash Paste. Materials. 2019. Vol. 12. PaperID. 2598.
12. *Strokova V.V., Sival'neva M.N., Zhernovskiy I.V. et al.* Osobennosti mekhanizma tverdeniya nanostrukturirovannogo vyazhushchego [Features of the mechanism of hardening of nanostructured binder]. Stroitel'nyye materialy [Construction materials]. 2016. No. 1–2. Pp. 62–69. (in Russian)
13. *Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Bardakhanov S.P.* Modifitsirovannyy beton s nanodispersnymi dobavkami [Modified concrete with nanodisperse additives]. Stroitel'nyye materialy [Construction materials]. 2014. No. 8. Pp. 52–55. (in Russian)
14. *Nadiv R., Shtein M., Refaeli M. et al.* The critical role of nanotube shape in cement composites. Cement and Concrete Composites. 2016. Vol. 71. Pp. 166–174.
15. *Pukharenko Yu.V., Aubakirova I.U., Nikitin V.A. et al.* Modifitsirovaniye tsementnykh kompozitov smeshannym nanouglerodnym materialom fulleroidnogo tipa [Modification of cement composites with a mixed nanocarbon material of fulleroid type]. Tekhnologii betonov [Technologies of concrete]. 2013. No. 12 (89). Pp. 13–15. (in Russian)
16. *Tolchkov Yu.N., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G. et al.* The Effect of a Carbon Nanotubes-Based Modifier on the Formation of the Cement Stone Structure. Advanced Materials & Technologies. 2018. No. 3. Pp. 49–56.
17. *Korotkikh D.N., Artamonova O.V., Chernyshov E.M.* O trebovaniyakh k nanomodifitsiruyushchim dobavkam dlya vysokoprochnykh tsementnykh betonov [Substantiation of requirements to nanomodifying additives for high-strength cement concrete]. Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy internet-zhurnal [Nanotech-

nologies in construction: an online scientific journal]. 2009. No. 2. Pp. 42–49. (in Russian)

18. *Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Shvedova M.A.* Effektivnost' primeneniya dobavok nanotubulyarnoy morfologii dlya modifitsirovaniya tsementnykh sistem [Effectiveness of nanotubular additives in the modification of cement systems]. Neorganicheskiye materialy [Inorganic Materials]. 2020. Vol. 56. No. 1. Pp. 110–116. (in Russian)
19. *Artamonova O.V., Sergutkina O.R., Ostankova I.V., Shvedova M.A.* Sintez nanodispersnogo modifikatora na osnove SiO_2 dlya tsementnykh kompozitov [Synthesis of nanoscale systems based on SiO_2 for cement composites]. Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy [Condensed matter and interphases]. 2014. Vol. 16. No. 2. Pp. 152–162. (in Russian)