

УДК 691.544:666.949:691.322

## Опыт наномодификации цементов низкой водопотребности

**Вадим Григорьевич ХОЗИН**, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций, e-mail: khozin.vadim@yandex.ru

**Олег Викторович ХОХРЯКОВ**, кандидат технических наук, доцент, e-mail: olvik@list.ru

**Рашид Курбангалиевич НИЗАМОВ**, доктор технических наук, профессор, e-mail: nizamov@kgasu.ru

**Рамиль Раилевич КАШАПОВ**, инженер, e-mail: ramires120490@mail.ru

**Даниил Ильдарович БАИШЕВ**, аспирант, e-mail: begamoth@mail.ru

ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», 420043 Казань, ул. Зеленая, 1

**Аннотация.** Рассматривается общая концентрационная зависимость наномодификации материалов (полимеров, керамики, цемента) углеродными нанотрубками и нанокремнеземами. Представлены экспериментальные результаты модификации цементов низкой водопотребности ЦНВ-100 и карбонатного ЦНВ-50 наноразмерными добавками кремнезема различного типа, вводимыми в процессе получения этого композиционного цементного вяжущего. Определено, что все нанокремнеземы существенно увеличивают прочность отвердевшего ЦНВ-100, при этом наибольший эффект проявляет модификатор «Ковелос 35/01Т». На основании выполненной работы установлено, что наномодифицирование цементов низкой водопотребности – один из видов совершенствования цементного вяжущего, экономическая эффективность которого обусловлена чрезвычайно малым содержанием нанодобавки, при этом ее стоимость незначительна. Однако именно малая доля добавки усложняет технологию наномодификации и требует тщательного контроля за обеспечением равномерности ее распределения в объеме материала.

**Ключевые слова:** наномодификация, общая закономерность, нанокремнеземы, цементы низкой водопотребности, прочность.

## EXPERIENCE IN NANO-MODIFICATION OF LOW WATER DEMAND CEMENTS

**Vadim G. KHOZIN**, e-mail: khozin.vadim@yandex.ru

**Oleg V. KHOHRYAKOV**, e-mail: olvik@list.ru

**Rashit K. NIZAMOV**, e-mail: nizamov@kgasu.ru

**Ramil R. KASHAPOV**, e-mail: ramires120490@mail.ru

**Daniil I. BAISHEV**, e-mail: begamoth@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering, Zelenaya ul., 1, Kazan 420043, Russian Federation

**Abstract.** The general concentration dependence of nano-modification of materials (polymers, ceramics, cement) with carbon nano-tubes and nano-silica is considered. Experimental results of low-water demand cements LWDC-100 and LWDC-50 modification by adding different types of nano-sized silica additives introduced during the production process of this composite cement binder are presented. It is determined that all nano-silicas significantly increase the strength of hardened LWDC-100, and the most valuable effect is achieved with a modifier «Kovelos 35/01 T». On the basis of this work, it is established that nano-modification of low water demand cements is one of the methods for improving the cement binder, economic efficiency of which is due to the extremely low content of a nano-additive, at this its cost is not significant.

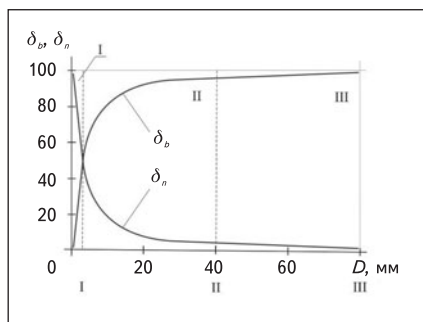
**Key words:** nano-modification, general regularity, nano-silica, low water demand cements, strength.

Приставка «нано» и термин «наномодификация» хорошо известны специалистам-технологам по строительным материалам [1–8], отношение которых к этим понятиям неоднозначное: от прямого неприятия до стремления причислить к наноматериалам хорошо известные продукты. Как, например, это случилось с вяжущими низкой водопотребности (далее – ВНВ или ЦНВ),

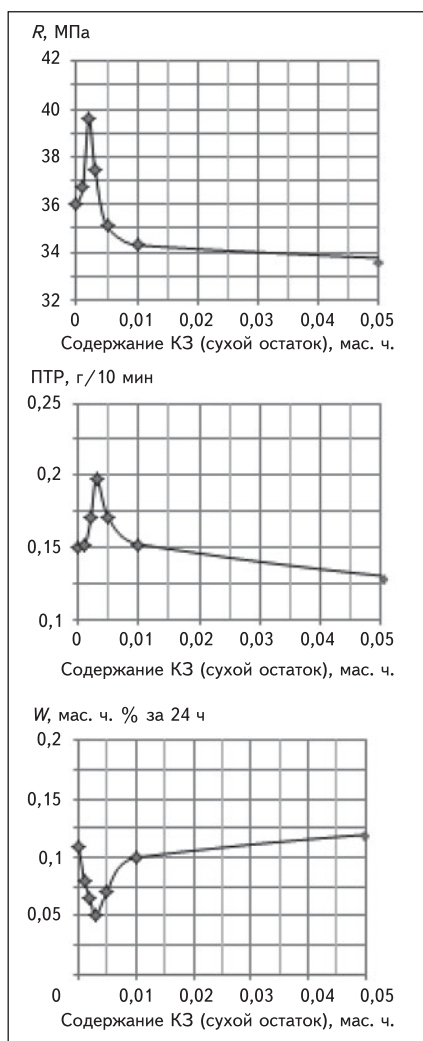
созданными в конце 1980-х гг. Ш. Г. Башлыковым и Ш. Г. Бабаяевым [9]. Позже переименованные в ЦНВ, они были названы М. Я. Бикбау «наноцементами» по причине наноразмерности адсорбированных пленок суперпластификатора С-3 на частицах портландцемента и кремнеземастого наполнителя в ЦНВ [10]. Приставка «нано» превратила его в новый вид композиционных

цементов, тем самым заставила по-новому рассматривать известное. Возможно, такая участь ожидает и древний драгоценный жемчуг, имеющий, вполне вероятно, наноразмерный уровень структуры.

Известно, что в наночастицах поверхностные свойства преобладают над объемными, поэтому при огромной удельной поверхности (сотни м<sup>2</sup> на грамм) их по-



**Рис. 1.** Изменение доли поверхностной  $\delta_n$  и внутренней областей  $\delta_v$  в зависимости от диаметра сферического нанобъекта  $D$



**Рис. 2.** Основные характеристики ПВХ-образцов, модифицированных кремнеземом

верхностная избыточная энергия столь же велика. При этом, как видно из рис. 1, в интервале диаметра 1–2 нм объема у частиц практически нет.

**Технологические свойства образцов с наномодификаторами**

Вид вяжущего, добавка	НГ, %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /кг	В/Ц ЦПР	РК, мм
<i>ЦНВ-100</i>				
Без добавки (контрольный)	19	720	0,3	119
«Ковелос 35/01Т»:				
0,001 %	18	730	0,3	119
0,004 %	19	712	0,3	121
«Силином ВН-М»:				
0,001 %	19	731	0,3	116
0,0004 %	19	726	0,31	116
«Силином МДК»:				
0,001 %	20	732	0,29	118
0,004 %	19	737	0,31	116
<i>ЦНВ-50</i>				
Без добавки (контрольный)	19	615	0,32	118
«Ковелос 35/01Т», 0,001 %	20	619	0,31	123

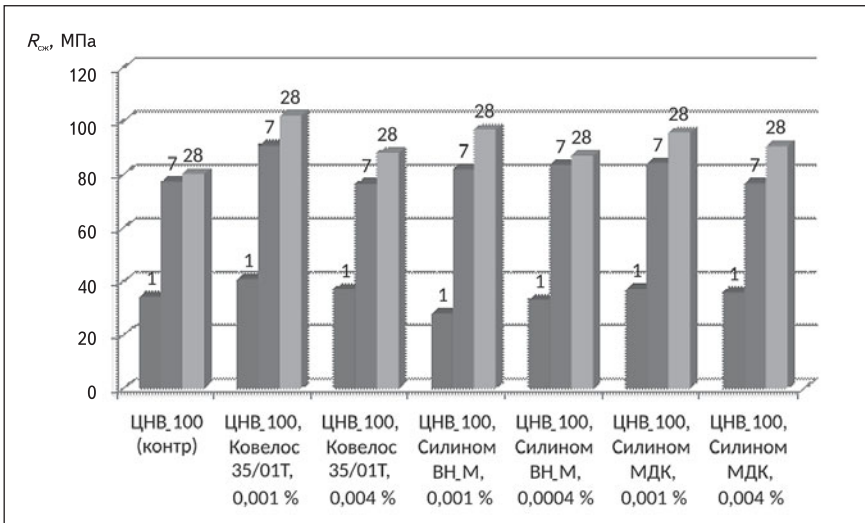
Примечание. Во всех образцах ЦНВ-100 использовали добавку «Melflux» в количестве 1,2 %, в образцах ЦНВ-50 – добавку «Sika5-New» в количестве 0,6 %.

Авторами статьи [5] была установлена концентрационная закономерность эффекта наномодификации, имеющая общий характер для различных материалов (полимеров, цементов, керамики) и разных видов наночастиц (углеродных, кремнеземистых): острый «всплеск» прочности и других физических свойств при концентрации наночастиц в диапазоне сотых и тысячных долей процента от массы модифицируемого материала. Рассмотрим типичный пример наномодификации поливинилхлорида (ПВХ) (рис. 2) кремнеземом: пики на кривых прочности  $R$ , водостойкости  $W$  и текучести расплава (ПТР) при концентрации 0,003 мас. доли в ПВХ. Видно, что при введении модификатора резко возрастает прочность (на 12 %), водопоглощение снижается в 2 раза, показатель текучести расплава повышается на 35 %.

Не претендуя на объяснение механизма наномодификации, авторы резонно связывают ее эффект с чрезвычайно высокой удельной поверхностью наноча-

стиц, приводящей к образованию межфазных граничных слоев адсорбционной или хемосорбционной природы с иными, чем в объеме окружающей дисперсионной среды (матрицы), структурой и свойствами материала. Возможен и топологический эффект – локализация наночастиц в дефектах и ультрамикроразрешениях формирующегося материала матрицы.

Сложность получения наноконпозиционного материала, как известно, состоит в равномерном распределении «гомеопатических» доз наночастиц в его объеме [2, 3]. Поэтому при производстве наномодифицируемых материалов наиболее эффективными способами являются те, которые обеспечивают высокую степень гомогенизации наночастиц в базовой матрице. Например, это возможно при совместном помоле исходных компонентов (вяжущих и наполнителей) с нанодобавками в присутствии поверхностно-активных веществ, препятствующих агрегированию наночастиц. Именно в этом и состоит



**Рис. 3.** Прочность при сжатии образцов ЦНВ-100 в возрасте 1, 7 и 28 сут нормального твердения

технология производства цементов низкой водопотребности (ЦНВ), в которой совместный или последовательно-раздельный помол является основным технологическим этапом [11].

Цель исследования — определение эффективности модификации ЦНВ-100 и карбонатного ЦНВ-50 наноразмерными модификаторами.

Для получения ЦНВ использовали цементы ЦЕМ I 42,5 Н производства ООО «Heidelberg-cement» (г. Вольск) и ЗАО «Мордовский цементный завод». Другой активный компонент — известняк Бондюжского месторождения (Республика Татарстан).

В качестве поверхностно-активной добавки использовали суперпластификатор на основе модифицированных эфиров поликарбоксилатов «Melflux» 2651 F компании «ЕвроХим», а также суперпластификатор С-3 (СП-1) фирмы «Полипласт».

Исходя из опыта различных исследований [4, 5], для модификации ЦНВ были выбраны добавки, содержащие нанокремнезем с размером частиц 2–20 нм:

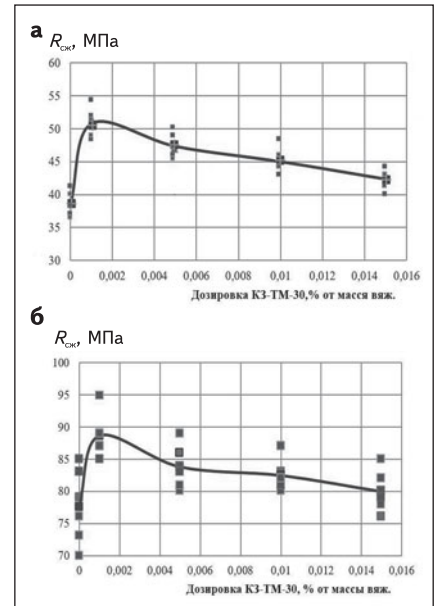
- «Ковелос 35/01 Т», содержание  $\text{SiO}_2$ -нано 98 % (ЗАО «Экокремний»);

- «Силином МДК», стабилизированный гель  $\text{SiO}_2$ -нано 12 % (ЗАО «Химуниверс»);
- «Силином ВН-М», водная дисперсия  $\text{SiO}_2$ -нано 20 % (ЗАО «Химуниверс»);
- кремнезоль КЗ-ТМ-30, водная дисперсия  $\text{SiO}_2$ -нано 30 % (ООО «Компас»).

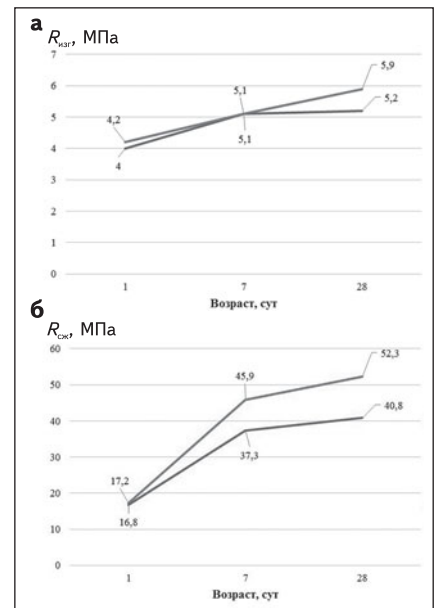
Высокую степень равномерности распределения наномодификатора в массе ЦНВ-100 обеспечивали предварительным получением сухого премикса путем помола цемента с модификатором. Подготовленный премикс вместе с портландцементом и суперпластификатором измельчали в течение 20 мин в вибрационно-шаговой мельнице СВМ-3.

Влияние наномодификаторов оценивали по изменению удельной поверхности при помолу, нормальной густоте, прочности цементного камня и активности цементно-песчаного раствора в возрасте 1, 7 и 28 сут.

Результаты наномодификации ЦНВ-100 представлены на рис. 3 в виде гистограмм активности в возрасте 1, 7, 28 сут нормального твердения образцов. Видно, что введение наномодификаторов в целом дает положительный эффект в изменении свойств ЦНВ-100, а именно упрочнение.



**Рис. 4.** Зависимость суточной прочности карбонатного ЦНВ-50 (а) и ЦНВ-100 (б) от содержания кремнезоля КЗ-ТМ-30



**Рис. 5.** Прочность ЦНВ-50 при изгибе  $R_{изг}$  (а) и сжатии  $R_{сж}$  (б)

Особенно это заметно при введении 0,001 % наномодификатора «Ковелос 35/01Т», способствующего повышению прочности вяжущего на 27 %. При этом степень помола относительно контрольного состава ЦНВ-100 не снижается и реологические показатели не ухудшаются.

Зависимость суточной прочно-

сти карбонатного ЦНВ-50 и ЦНВ-100 от концентрации кремнезоля КЗ-ТМ-30, введенного при помоле ПЦ с известняком и суперпластификатором С-3, приведена на рис. 4. Наблюдается типичная для наномодификации экстремальная концентрационная зависимость основного показателя этого материала с максимумом превышения прочности 34–35 % при 0,001 % кремнезоля КЗ-ТМ-30 (содержащего 30 % SiO<sub>2</sub>-нано). Аналогичный характер имеет кривая наномодификации этим продуктом ЦНВ-100 (рис. 4б).

Примечательно, что данный эффект не исчезает с течением времени — прочность модифицированного ЦНВ-50 выше по сравнению с контрольным составом и в возрасте 7 и 28 сут. Это можно видеть и при использовании продукта «Ковелос 35/01 Т» (рис. 5). Дозировку в данном случае подбирали на основе результатов первых опытов.

#### Вывод

На основании выполненной работы можно заключить, что наномодифицирование цементов низкой водопотребности — еще один

из видов совершенствования цементного вяжущего, экономическая эффективность которого обусловлена чрезвычайно малым содержанием нанодобавки, при котором ее стоимостный вклад незначителен. Кроме того, столь незначительная доля добавки требует тщательного контроля за соблюдением технологии и равномерности ее распределения в объеме материала. Наибольший эффект проявляет модификатор «Ковелос 35/01Т», вводимый в количестве 0,001 % массы вяжущего, повышая его марочную активность на 27 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Е. В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // Строительные материалы. 2014. № 11. С. 47–49.
2. Нелюбова В. В., Строкова В. В., Павленко Н. В., Жерновский И. В. Строительные композиты с применением наноструктурированного вяжущего на основе сырья различных генетических типов // Строительные материалы. 2013. № 2. С. 11–15.
3. Яковлев Г. И., Галиновский А. Л., Голубев В. А. [и др.]. Наноструктурирование как способ повышения адгезионных свойств системы «цементный камень — армирующее базальтовое волокно» // Известия КГАСУ. 2015. № 2. С. 281–288.
4. Ehsan Ghafari, Hugo Costa, Eduardo Júlio, António Portugal, Luisa Durães. Optimization of UHPC by adding nanomaterials // Proc. of Hipermat 2012 – 3rd International Symposium on UHPC and Nano technology for High Performance Construction Materials, Kassel, March 7–9, 2012. Kassel university press GmbH, Kassel. Pp. 71–78.
5. Хозин В. Г., Абдрахманова Л. А., Низамов Р. К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 25–33.
6. Гусев Б. В. Наноструктурирование бетонных материалов // Промышленное и гражданское строительство. 2016. № 1. С. 7–10.
7. Каприелов С. С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов // Бетон и железобетон. 1995. № 4. С. 16–20.
8. Чернышов Е. М., Артамонова О. В., Славчева Г. С. Прикладные нанотехнологические задачи повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве. 2017. № 1. С. 25–41.
9. Башлыков Н. Ф., Бабаев Ш. Г. [и др.]. Бетоны на вяжущих низкой водопотребности // Бетон и железобетон. 1988. № 11. С. 4–6.
10. Бикбау М. Я. Наноцементы — будущее мировой цементной промышленности и технологии бетонов. Ч. 2 // Технологии бетонов. 2016. № 1–2. С. 37–41.
11. Хозин В. Г., Хохряков О. В., Сибгатуллин И. Р. [и др.]. Карбонатные цементы низкой водопотребности — «зеленая» альтернатива цементной индустрии России // Строительные материалы. 2014. № 5. С. 76–82.

#### REFERENCES

1. Korolev E. V. Nanotechnology in construction material science. Analysis of the status and achievements. The path of development. *Stroitel'nye materialy*, 2014, no. 11, pp. 47–49. (In Russian).
2. Nelyubova V. V., Strokovaya V. V., Pavlenko N. V., Zhernovskiy I. V. Construction composites with application of nanostructured binder on the basis of materials of different genetic types. *Stroitel'nye materialy*, 2013, no. 2, pp. 11–15. (In Russian).
3. Yakovlev G. I., Galinovskiy A. L., Golubev V. A., et al. Nanostructuring as a way for increasing the adhesion properties of the system "Cement stone reinforcing basalt fiber". *Izvestiya KGASU*, 2015, no. 2, pp. 281–288. (In Russian).
4. Ehsan Ghafari, Hugo Costa, Eduardo Júlio, António Portugal, Luisa Durães. Optimization of UHPC by adding nanomaterials. Proceedings of hipermat 2012 – 3rd International symposium on UHPC and nanotechnology for high performance construction materials, Kassel, March 7–9, 2012. Kassel university press GmbH, Kassel. Pp. 71–78.

5. Khozin V. G., Abdrakhmanova L. A., Nizamov R. K. The overall concentration pattern of the effects of nano-modification of construction materials. *Stroitel'nye materialy*, 2015, no. 2, pp. 25–33. (In Russian).
6. Gusev B. V. Nanostructuring of concrete materials. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*, 2016, no. 1, pp. 7–10. (In Russian).
7. Kaprielov S. S. General regularities of the formation of the structure of hardened cement paste and concrete with the addition of ultrafine materials. *Beton i zhelezobeton*, 1995, no. 4, pp. 16–20. (In Russian).
8. Chernishov E. M., Artamonova O. V., Slavcheva G. S. Applied nanotechnological tasks of increased efficiency in the hardening processes of cement concrete. *Nano-technologies in construction*, 2017, no. 1, pp. 25–41. (In Russian).
9. Bashlykov N. F., Babaev Sh. G., et al. Concrete on binders with low water demand. *Beton i zhelezobeton*, 1988, no. 11, pp. 4–6. (In Russian).
10. Bikbaev M. Ya. Nanocements – the future of the global cement industry and concrete technology. Part 2. *Tekhnologii betonov*, 2016, no. 1–2, pp. 37–41. (In Russian).
11. Khozin V. G., Khokhryakov O. V., Sibgatullin I. R., et al. Carbonate cements with low water demand, the "green" alternative cement industry. *Stroitel'nye materialy*, 2014, no. 5, pp. 76–82. (In Russian).

Для цитирования: Хозин В. Г., Хохряков О. В., Низамов Р. К., Кашапов Р. Р., Баишев Д. И. Опыт наномодификации цементов низкой водопотребности // Промышленное и гражданское строительство. 2018. № 1. С. 53–57.

For citation: Khozin V. G., Khokhryakov O. V., Nizamov R. K., Kashapov R. R., Baishev D. I. Experience in Nano-Modification of Low Water Demand Cements. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo* [Industrial and Civil Engineering], 2018, no. 1, pp. 53–57. (In Russian). ■