

Эффективность модифицирования цементных композитов наноразмерными гидросиликатами бария

Одним из популярных приемов повышения показателей свойств строительных материалов является их наномодифицирование. Однако для получения очевидного и стабильного эффекта наномодифицирования для композитов с неоднородной структурой необходимо устранить дефекты на различных структурных уровнях. Очевидно, что для повышения эффективности наноразмерных добавок необходимо уменьшить количество капилляров и крупных макропор в строительном материале путем предварительной оптимизации структуры на микроуровне. Применимость этого подхода была рассмотрена при наномодифицировании цемента и предварительно оптимизированного на микроуровне композиционного вяжущего с использованием микроразмерных гидросиликатов бария состава $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Показано, что общая пористость материала значительно снижается при увеличении доли нанопор. Исследование прочности полученных наномодифицированных искусственных камней подтверждает предположение о том, что композиты, оптимизированные на всех структурных уровнях, обладают более высокими показателями.

Ключевые слова: прочность, пористость, наномодифицирование, гидросиликаты бария, строительные материалы.

A.N. GRISHINA, Candidate of Sciences (Engineering), E.V. KOROLEV, Doctor of Sciences (Engineering) (KorolevEV@mgsu.ru)
Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

Effectiveness of Cement Composite Nanomodification with Nanoscale Barium Hydrosilicates

Nanoscale modification of building materials often leads to significant improvement of operational properties. To obtain apparent and stable nanomodification effect for composites with inhomogeneous structure (cement, gypsum and similar matrices) it is necessary to eliminate defects on different spatial levels. It is evident that to increase the effectiveness of nanoscale additives it is necessary to reduce the amount of capillaries and large macropores in material. The necessary preliminary operation is the optimization of structure at micro-scale level. Only after such stage the nanomodification should be performed. The applicability of such approach was examined with the most used binder which is subject to further nanomodification – portland cement, and also with the binder composition, which is the mixture of portland cement optimally matched with the mineral additive based on micro-scale reactive barium hydrosilicates (with diameter $d \sim 6$ nm) of the composition $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The composition of the nanoscale additives with barium hydrosilicates was obtained in dilute solutions by means of low-temperature sol-gel synthesis. It is shown that total porosity of the material significantly changes due to the decrease in the proportion of macro-scale pores. The variation in pore size distribution is examined and the effect of nanoscale modification on the structural parameters of the pore space is established. Examination of the strength of the obtained artificial stone confirms the assumption that composites which are optimized at all structural levels possess higher properties.

Keywords: nanomodification, barium hydrosilicates, building materials.

В настоящее время одним из популярных методов управления показателями свойств строительных материалов является введение наномодификаторов различного состава и строения [1]. Анализ результатов наномодифицирования показывает, что наиболее выраженный и стабильный эффект наблюдается при использовании наночастиц при модифицировании полимерных и металлических матриц (материалов, однородных на микроразмерном масштабном уровне). Для композитов с неоднородной структурой – цементных, гипсовых и других – изменение показателей свойств менее выражено и часто разброс экспериментальных данных не позволяет достоверно обосновать эффективность выбранного технологического приема. Причин этого явления несколько: природа используемого наномодификатора, его агрегативная устойчивость, особенности химического состава и строения поверхности наночастиц, дефектность структуры модифицируемой матрицы и др. Указанное приводит к неоднородному распределению частиц наномодификатора, соответственно, точечная ликвидация дефектов агрегатами наночастиц приводит к повышению плотности структуры определенных участков материалов. Согласно теоретическим расчетам для структурирования всего объема вяжущего необходимо содержание наночастиц около 10% от объема матрицы [2]. При этом установлена сильная зависимость содержания наночастиц от их размера:

$$v_n \approx d_n^3,$$

где v_n – объемная доля наночастиц; d_n – размер наночастиц.

At present, there is a common way to improve the material properties and to control operational performance of building materials. Such a way consists in the introduction of nanomodifiers with different composition and structure [1] – so-called nanoscale modification procedure, *nanomodification*. Analysis of the nanomodification results shows that the most apparent and stable effect is observed when nanoparticles are used in combination with polymer or metal matrix (such matrix materials are homogeneous on the micro-scale level). For composites with inhomogeneous structure, including ones based on cement, gypsum and similar matrices, there are no obvious alteration of parameters and operational properties. Moreover, the data obtained during research and development of nanomodified constructional composites with mentioned matrix materials are often subject to great variation and scatter. This fact complicates the judgment about effectiveness of selected technological reception. The latter is also due to several reasons – the nature of the nanomodifier and its aggregate stability (especially, chemical composition and structure of the surface of nanoparticles), defects in the structure of the matrix to be modified, and some others. This leads to an inhomogeneous distribution of the nanomodifier particles. Targeted elimination of defect by means of introduced aggregates of nanoparticles leads to an increase of the structural density in certain portions of materials. According to theoretical calculations, for the structuring of the total volume of the binder the nanoparticles content must be about 10% of the matrix [2]. At the same time there was established a strong dependence between content of nanoparticles and their size:

$$v_n \approx d_n^3,$$

where v_n – volumetric rate; d_n – size of nanoparticles.

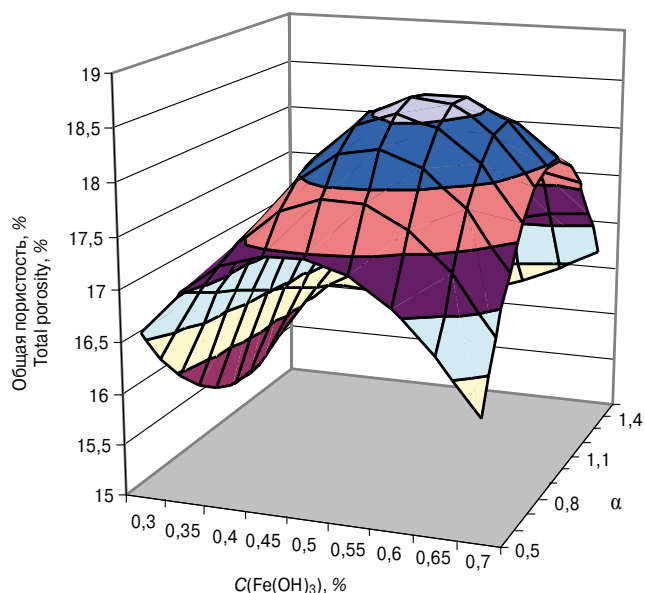


Рис. 1. Общая пористость наномодифицированного цементного камня: α – содержание прекурсора; $C(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ – концентрация гидроксида железа, %

Fig. 1. Total porosity of the nanomodified cement stone: α – content of precursor; $C(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ – content of iron hydroxide, %

Указанное решение является заведомо экономически неэффективным. Поэтому необходимы иные подходы к наномодифицированию минеральных вяжущих.

Согласно системно-структурному подходу, сформулированному В.И. Соломатовым, строительные композиты представляют собой «структуру в структуре». Если применить указанный подход к цементному камню, становится очевидным, что наночастицы способны изменять структуру на наноуровне. Однако показатели свойств определяются в большей степени микро- и мезопорами ($d < 50$ нм по классификации нанопор, утвержденной IUPAC) при прочих равных условиях (одинаковой общей пористости) способствует росту прочности. Следовательно, для повышения эффективности нанодобавок необходимо уменьшить объем в материале макропор и крупных капилляров ($d > 50$ нм согласно классификации, представленной в [3]).

Объективность такого подхода была проверена при наномодифицировании наиболее используемого вяжущего вещества – портландцемента, а также композиционного вяжущего, представляющего собой оптимально подобранную смесь портландцемента с минеральной добавкой на основе микро-размерных химически активных гидросиликатов бария ($d \sim 6$ мкм) [4], состав которых представлен $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (дополнительно продукт синтеза содержит кремниевую кислоту и карбонат бария [5]). Выбор микро-размерной добавки обусловлен эффективностью гидросиликатов металлов при моди-

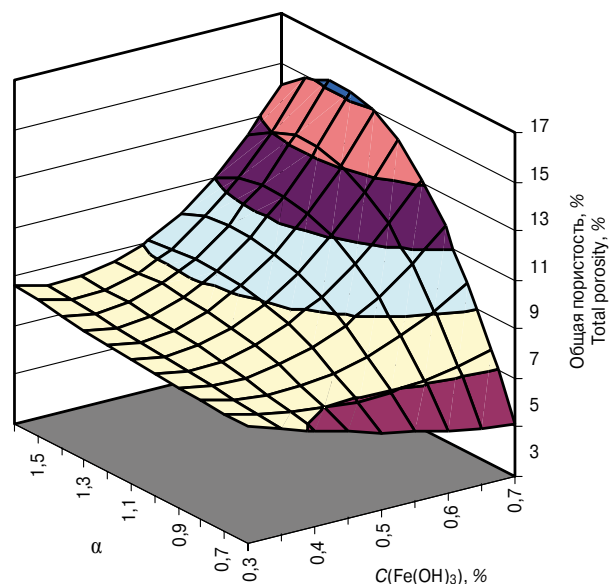


Рис. 2. Общая пористость наномодифицированного искусственного камня на основе композиционного вяжущего: α – содержание прекурсора; $C(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ – концентрация гидроксида железа, %

Fig. 2. Total porosity of the nanomodified stone based on composite binder: α – content of precursor; $C(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ – content of iron hydroxide, %

Obviously, such amount of nanoparticles is unacceptable due to high cost of the nanoscale admixture. Because of this, several other nanomodification methods (which can be applied to the constructional composites with mineral matrix) must be developed.

According to the approach based on system analysis, composite material can be viewed as multi-level hierarchical «systems inside systems». Such approach to the definition of constructional composites and circumscribing their internal structure was developed by scientific team lead by Acad. V.I. Solomatov. During application of this approach to the cement stone, it becomes apparent that the nanoparticles are able to change the structure at the nanoscale. However, the performance properties are mostly determined by micro-scale defects. Thus, the increase in the proportion of micro- and mesopores (according to the approved IUPAC classification, the diameter d should be less than 50 nm), everything else being equal (same total porosity) promotes strength. It is therefore evident that to increase the effectiveness of nanoscale additives it is necessary to reduce the amount of capillaries and large macropores in material ($d > 50$ nm, according to the classification presented in [3]).

The applicability of such approach was examined with the most used binder which is subject to further nanomodification – portland cement, and also with the binder composition, which is the mixture of portland cement optimally matched with the mineral additive based on micro-scale reactive barium hydrosilicates (with diameter $d \sim 6$ mm) [4] of the composition $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (the synthesized product also contains

Таблица 1

Химическая брутто-формула синтезированных гидросиликатов бария

α	Концентрация $\text{Fe}(\text{OH})_3$, % Concentration of $\text{Fe}(\text{OH})_3$, %		
	0,3	0,5	0,7
0,5	$\text{BaO} \cdot 5,56\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 9,21\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 12,72\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
1	$\text{BaO} \cdot 10,97\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 17,99\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 24,86\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,5	$\text{BaO} \cdot 16,23\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 26,47\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 36,12\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Примечание. α – количество прекурсора кремниевой кислоты (гидросиликатов натрия) из расчета $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$.

Note. α is the amount of silica precursor (sodium hydrosilicates), calculated as a ratio $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$.

Таблица 2

Относительное снижение пористости наномодифицированного цементного камня по сравнению с цементным камнем, %

α	Концентрация, % Concentration, %		
	0,3	0,5	0,7
0,5	15	10,65	17,25
1	20,81	5,87	8,02
1,5	17,58	17,94	14,72

Таблица 3

Относительное снижение пористости наномодифицированного композиционного искусственного камня по сравнению с композиционным искусственным камнем, %

α	Концентрация, % Concentration, %		
	0,3	0,5	0,7
0,5	59,54	68,04	73,59
1	58,4	53,58	26,14
1,5	55,15	52,97	27,24

Таблица 4

Параметры структуры порового пространства в искусственном камне

Материал Material	Общая пористость, % Total porosity, %	Объем микро- и мезопор, см ³ /г Volume of micro- and mesopores, cm ³ /g	Средний диаметр пор, нм Average pore diameter, nm	Мода, нм Mode, nm
Цементный камень Cement stone	19,6	0,069	1,614	3,468
Наномодифицированный композиционный искусственный камень Nanomodified artificial composite stone	8,9	0,079	0,771	1,384

Примечание. Мода – размер пор, содержание которых в распределении «размер пор – содержание пор» максимально.
Note. Mode was determined according to the definition (pore size which corresponds to the maxima of the distribution).

фицировании цементных систем [4, 6] и целесообразностью их использования для создания специальных вяжущих веществ [7]. Состав наноразмерной добавки представлен гидросиликатами бария, полученными в разбавленных растворах низкотемпературным синтезом. Целесообразность использования наноразмерных гидросиликатов обоснована в работах [8, 9]. Их состав в зависимости от концентрации исходных компонентов приведен в табл. 1.

Разработанный режим синтеза наноразмерных гидросиликатов бария обеспечивает получение наночастиц размером 13–84 нм.

Исследования средней плотности и общей пористости цементного камня и искусственного камня на композиционном вяжущем показали разнонаправленное влияние наноразмерных гидросиликатов бария на параметры их структуры (рис. 1, 2), что обусловлено изменением механизма влияния гидросиликатов бария на процессы начального структурообразования в композите [10]. Существенно изменяется общая пористость материала (рис. 2), что вызвано уменьшением доли макропор. Данные о влиянии наномодифицирования портландцемента и композиционного вяжущего на пористость приведены в табл. 2 и 3 и показывают, что оптимизация микроструктуры вяжущего позволяет существенно повысить эффективность наномодификатора.

Общая пористость композитов является интегральным показателем, который не позволяет точно прогнозировать ее влияние на эксплуатационные свойства и долговечность изделий. Для установления влияния наномодификатора на параметры структуры порового пространства важно установить изменение распределения пор по размерам: особенно важное значение имеет содержание нанопор размером до 2 нм (микропоры) и 2–50 нм (мезопоры). Увеличение их количества при прочих равных условиях приводит к повышению степени упаковки кристаллических новообразований в межзерновом пространстве (уменьшение доли макропор и крупных капилляров), что обеспечивает повышение предела прочности при сжатии, водонепроницаемости, морозостойкости и других свойств цементного камня. Исследования мезопористости показывают (табл. 4),

silicic acid and barium carbonate [5]). The choice of micro-scale additives was made due to the effectiveness of metals hydrosilicates during the modification of cement systems [4, 6] and also because of the appropriateness of their use for the creation of special binders [7]. The composition of the nanoscale additives with barium hydrosilicates was obtained in dilute solutions by means of low-temperature sol-gel synthesis. Practicability of the use of nanoscale hydrosilicates is proved in earlier research works [8, 9]. The composition of admixtures depends on the concentration of the initial components in reaction mixture and is presenter in table 1.

The designed synthesis mode of nanoscale barium hydrosilicates provides nanoparticles with sizes 13–84 nm.

Studies of average density and total porosity of the resulting cement stone and artificial stone based on the composite binding were performed. It was shown that the impact of structural parameters of nanoscale barium hydrosilicates to the obtained stones has the opposite effect (Fig. 1, 2).

As it follows from the presented Fig. 1 and 2, admixture with nanoscale barium hydrosilicates of composition BaO·17,99SiO₂·nH₂O has the opposite effect on the density and porosity of the resulting structure. This is due to an alternation in the mechanism of influence of barium hydrosilicates during the initial structure formation in the composite [10]. The total porosity of the material significantly changes (Fig. 2) because of the decrease in the proportion of macro-scale pores. The results concerning efficiency of nanomodification for the portland cement and composite binder are shown in Tables 2 and 3. The results indicate that the optimization of the microstructure of the binder leads to significant improvement of nanomodification efficiency.

At the same time, total porosity of the composites is an integral parameter which may not indicate accurately the impact on the performance characteristics and durability of products. To determine the effect of nanoscale modification on the structural parameters of the pore space it is important to establish the variation in pore size distribution. The content of nanopores with sizes up to 2 nm (micropores) and 2–50 nm (mesopores) is of particular importance. Thus, the increase in their amount (in other equal conditions) leads to the increase of packing degree and crystalline growths in the intergranular space (decrease in the proportion of macropores and large capillaries). In turn, these effects lead to the increases the

Таблица 5

Значения эмпирических коэффициентов экспериментально-статистических моделей

Свойство Property	Состав Composition	Значения эмпирических коэффициентов Parameters of statistical models								
		b_0	b_1	b_{11}	b_2	b_{12}	b_{112}	b_{22}	b_{122}	b_{1122}
Средняя плотность, кг/м ³ Average density, kg/m ³	ЦК CS	1491,37	1667,59	-891,9	2004	-6901,5	3735	-1566,25	5945	-3300
	КВ CB	2369,13	-738,38	307,25	-1355	3290	-1340	1537,5	-3662,5	1475
Общая пористость, % Total porosity, %	ЦК CS	37	-70,52	38,36	-74,4	27,78	-155,4	53,75	-226,5	131
	КВ CB	6,12	-31,85	-85,38	12,16	-112,2	230,13	-3,48	41,4	-90,25
Предел прочности при сжатии, МПа Compressive strength, MPa	ЦК CS	-78,81	464,93	243,82	598,2	-1845,65	972,9	-445,11	1492,35	-809,74
	КВ CB	182,09	-438,75	499,63	-228,5	1181,6	-1303,2	114,07	-569,8	613,5

Примечание. ЦК – наномодифицированный цементный камень; КВ – наномодифицированный искусственный камень на композиционном вяжущем.
Note. CS – nanomodified cement stone; CB – nanomodified artificial stone based on composite binder.

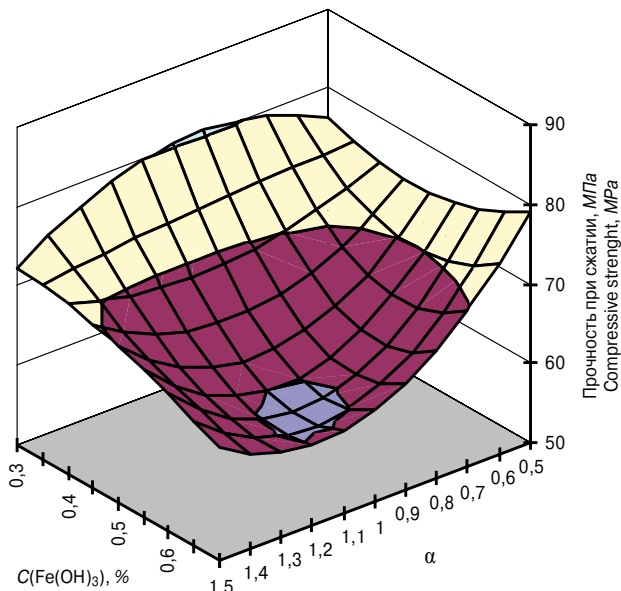


Рис. 3. Предел прочности при сжатии наномодифицированного цементного камня: α – содержание прекурсора; $C(Fe(OH)_3)$ – концентрация гидроксида железа, %

Fig. 3. Compressive strength of the nanomodified cement stone: α – content of precursor; $C(Fe(OH)_3)$ – content of iron hydroxide, %

что в наномодифицированном композиционном искусственном камне объем мезопор возрастает на 14,5%, а средний диаметр пор уменьшается в 2,1 раза по сравнению с цементным камнем. Введение наномодификатора в композиционное вяжущее позволяет увеличить объем мезопор при уменьшении их диаметра, т. е. происходит изменение параметров структуры материала на наноуровне.

Очевидно, что изменение структуры материала – увеличение количества контактов между отдельными структурными элементами приведет к существенному изменению показателей его свойств, в том числе прочности (согласно закону Ребиндера) [11]. Исследование прочности получаемого искусственного камня подтверждает предположение, что композиты, оптимизированные на всех структурных уровнях, имеют более высокие показатели свойств (рис. 3 и 4). Так, наномодифицированный композиционный искусственный ка-

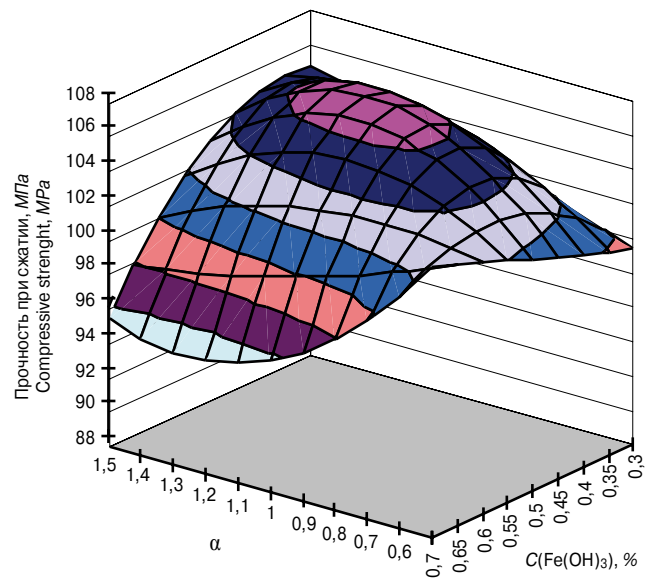


Рис. 4. Предел прочности при сжатии наномодифицированного искусственного камня на композиционном вяжущем: α – содержание прекурсора; $C(Fe(OH)_3)$ – концентрация гидроксида железа, %

Fig. 4. Compressive strength of the nanomodified composite artificial stone based on composite binder: α – content of precursor; $C(Fe(OH)_3)$ – content of iron hydroxide, %

compressive strength, water resistance and frost resistance; other operational properties of the cement stone are also improved. The performed examination of mesoscale porosity (Table 4) shows that for the nanomodified composite artificial stone the volume of mesopores increases up to 14,5% and an average pore diameter reduced 2,1 times (comparison with the cement matrix). Introduction of nanomodifier in composite binder leads to increase of mesopores volume and to decrease of their diameter, i.e. the alternation of the parameters of the material structure at the nanoscale takes place.

Obviously, the alternation of the material's structure (increase in the number of contacts between the individual structural elements) leads to significant change in values of operational properties, including the most important property – strength (according to the Rebinder law) [11]. Examination of the strength of the obtained artificial stone confirms the assumption that composites which are optimized at all structural levels possess higher properties (Fig. 3 and 4). In particu-

мень имеет прочность на 27–73% выше, чем наномодифицированный цементный камень.

Анализ изменения общей пористости, средней плотности и прочности при сжатии искусственного камня в зависимости от состава наномодификатора показывает, что изменения общей пористости адекватно описываются экспериментально-статистической моделью вида:

$$Y = b_0 + b_1\alpha + b_{11}\alpha^2 + b_2C(\text{Fe}(\text{OH})_3) + b_{12}\alpha C(\text{Fe}(\text{OH})_3) - b_{112}\alpha^2 C(\text{Fe}(\text{OH})_3) + b_{22}C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2 + b_{122}\alpha C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2 + b_{1122}\alpha^2 C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2,$$

где b_i – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 5.

Таким образом, для повышения эффективности наномодифицирования необходимо предварительно оптимизировать микроструктуру материала. Плотность оптимизированного на микроуровне искусственного камня (на основе композиционного вяжущего) при введении наномодификатора возрастает до 73% (коэффициент конструктивного качества повышается до 65%), тогда как цементного камня – до 20%.

Список литературы

1. Королев Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2013. № 6. С. 60–64.
2. Королев Е.В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов // *Строительные материалы*. 2014. № 6. С. 31–34.
3. Дворкин Л.И., Дворкин Л.О. Основы бетоноведения. СПб: ИнфоОл, 2006. 690 с.
4. Grishina A.N., Korolev E.V., Satyukov A.B. Radiation-protective composite binder extended with barium hydrosilicates // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040, pp. 351–355.
5. Grishina A.N., Korolev E.V., Satyukov A.B. Products of reaction between barium chloride and sodium hydrosilicates: examination of composition // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040, pp. 347–350.
6. Логанина В.И., Кислицына С.Н., Жегера К.В. Применение синтезированных алюмосиликатов в составе плиточного клея на основе цемента // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2013. № 10 (658). С. 23–27.
7. Гришина А.Н., Королев Е.В. Выбор бариевого наполнителя для радиационно-защитных материалов. *Материалы VIII Международной конференции молодых ученых «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов»*. Пенза: ПГУАС, 2013. С. 48–53.
8. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Мороз М.Н., Троянов И.Ю., Володин В.М., Суздальцев О.В. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов // *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 88–91.
9. Королев Е.В., Гришина А.Н., Сатюков А.Б. Химический состав наномодифицированного композиционного вяжущего с применением нано- и микро-размерных гидросиликатов бария // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2014. Т. 6. № 4. С. 90–103. (<http://www.nanobuild.ru/>).
10. Гришина А.Н., Сатюков А.Б., Королев Е.В. Раннее структурообразование цементного камня, модифицированного наноразмерными гидросиликатами бария // *Научное обозрение*. 2014. № 7-1. С. 134–139.
11. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 3–16.

lar, the strength of the nanomodified composite artificial stone is 27–73% higher than strength of the nanomodified cement stone.

The analysis of total porosity, average density and compressive strength of artificial stone was performed. The amounts of precursor α and iron hydroxide $C(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ (i. e. composition of nanomodifier) were selected as control variables. It was shown that total porosity can be adequately described by statistical models of form

$$Y = b_0 + b_1\alpha + b_{11}\alpha^2 + b_2C(\text{Fe}(\text{OH})_3) + b_{12}\alpha C(\text{Fe}(\text{OH})_3) - b_{112}\alpha^2 C(\text{Fe}(\text{OH})_3) + b_{22}C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2 + b_{122}\alpha C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2 + b_{1122}\alpha^2 C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2,$$

where b_i – parameters determined during experimental examination (Table 5).

The results of the research indicate that for the micro-scale optimized artificial stone based on composite binder nanomodification leads to the 73% increase of density, while for the ordinary cement stone such increase is only about 20%.

Thus, as a conclusion, it can be stated on the basis of the obtained results that effective method of nanoscale modification has to be multiscale one. The necessary preliminary operation is the optimization of structure at micro-scale level. Only after such stage the nanomodification should be performed.

References

1. Korolev E.V. Principle of realization of nanotechnology in constructional material science. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 6, pp. 60–64. (In Russian).
2. Korolev E.V. Estimation of nanoscale components concentration for modification of constructional composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 6, pp. 31–34. (In Russian).
3. Dvorkin L.I., Dvorkin L.O. Osnovi betonovedeniya [Concrete science]. St. Petersburg. 2006. 690 p.
4. Grishina A.N., Korolev E.V., Satyukov A.B. Radiation-protective composite binder extended with barium hydrosilicates. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040, pp. 351–355.
5. Grishina A.N., Korolev E.V., Satyukov A.B. Products of reaction between barium chloride and sodium hydrosilicates: examination of composition. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040, pp. 347–350.
6. Loganina V.I., Kislicina S.N., Zhegera K.V. Application of artificial alumina silicates for cement-based tiling glue. *Izvestiya visshih uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo*. 2013. No. 10 (658), pp. 23–27. (In Russian).
7. Grishina A.N., Korolev E.V. Selection of the barium-based dispersed phase for radiation-protective material. *Proc. of VIII Intl. Conf. «Theory and practice of effectiveness improvement of construction materials»*. RF. Penza. 2013, pp. 48–53. (In Russian).
8. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Moroz M.N., Troyanov I.Yu., Volodin V.M., Suldaltcev O.V. Nanohydrosilicate technologies in production of concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 88–91. (In Russian).
9. Korolev E.V., Grishina A.N., Satyukov A.B. Chemical composition of nanomodified composite binder with nano- and microsized barium silicate. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2014. Vol. 6. No. 4, pp. 90–103. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/.
10. Grishina A.N., Satyukov A.B., Korolev E.V. Early structure forming of the modified cement stone with nanoscale barium hydrosilicates. *Nauchnoe obozrenie*. 2014. No. 7-1, pp. 134–139. (In Russian).
11. Rebinder P.A. Physical-chemical mechanics of disperse structures // *Physical-chemical mechanics of disperse structures*. Moscow: Nauka. 1966, pp. 3–16.