

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ[®] №1-2



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1955 г.

WWW.RIFSM.RU

ЯНВАРЬ-ФЕВРАЛЬ 2016 г. (733-734)

ХРИЗОТОП

СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ
ДОБАВКА
В ЦМА

Гарантия лучшей* цены

Нашли дешевле? Мы поменяем счет!



*самая низкая цена на стабилизирующую добавку

www.HRIZOTOP.COM



ЗАВОД
ТЕХПРИБОР

г. Щекино Тульская обл.
ПРЕДЛАГАЕТ

Автоматизированные мельничные комплексы

«Трибокнетика-6000»

для производства минерального порошка



*В 2013 году реализовано
20 мельничных комплексов*

«Трибокнетика»!

8 (48751) 4-87-27

2 года гарантии

Сделано в России!

2 950 000 р. с НДС

✓ В наличии!

www.tpribor.ru

Учредитель журнала:
 ООО Рекламно-издательская
 фирма «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»
 Журнал зарегистрирован
 Министерством РФ по делам
 печати, телерадиовещания
 и средств массовой информации
 ПИ №77-1989
Входит в Перечень ВАК
 и государственный
 проект РИНЦ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ® № 1-2

Основан в 1955 г. (733-734) январь-февраль 2016 г.

Главный редактор:

ЮМАШЕВА Е. И.,
 инженер-химик-технолог,
 почётный строитель России

Редакционный совет:

РЕСИН В. И.,
 председатель, д-р экон. наук,
 профессор, академик РААСН (Москва)

БУРЬЯНОВ А. Ф.,
 д-р техн. наук, директор Российской
 гипсовой ассоциации (Москва)

БУТКЕВИЧ Г. Р.,
 канд. техн. наук, член правления
 Ассоциации «Недра» (Москва)

ВАЙСБЕРГ Л. А.,
 д-р техн. наук, профессор,
 член-корреспондент РАН
 (Санкт-Петербург)

ВЕРЕЩАГИН В. И.,
 д-р техн. наук, профессор (Томск)

ГОРИН В. М.,
 канд. техн. наук, президент Союза
 производителей керамзита и
 керамзитобетона (Самара)

ЖУРАВЛЕВ А. А.,
 Президент Ассоциации «Недра» (Москва)

КОРОЛЕВ Е. В.,
 д-р техн. наук, профессор (Москва)

КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.,
 д-р техн. наук, профессор (Воронеж)

КРИВЕНКО П. В.,
 д-р техн. наук, профессор (Украина)

ЛЕОНОВИЧ С. Н.,
 д-р техн. наук, профессор (Беларусь)

ЛЕСОВИК В. С.,
 д-р техн. наук, профессор,
 член-корреспондент РААСН (Белгород)

ОРЕШКИН Д. В.,
 д-р техн. наук, профессор (Москва)

ПИЧУГИН А. П.,
 д-р техн. наук, профессор
 (Новосибирск)

ПУХАРЕНКО Ю. В.,
 д-р техн. наук, профессор,
 член-корреспондент РААСН
 (Санкт-Петербург)

ФЕДОСОВ С. В.,
 д-р техн. наук, профессор,
 академик РААСН (Иваново)

ФИШЕР Х.-Б.,
 доктор-инженер (Германия)

ХЕЛМИ Ш. С.,
 канд. техн. наук (Египет)

ХОЗИН В. Г.,
 д-р техн. наук, профессор (Казань)

ЧЕРНЫШОВ Е. М.,
 д-р техн. наук, профессор,
 академик РААСН (Воронеж)

ШЛЕГЕЛЬ И. Ф.,
 канд. техн. наук (Омск)

ШТАКЕЛЬБЕРГ Д. И.,
 д-р техн. наук, профессор (Израиль)

ЯКОВЛЕВ Г. И.,
 д-р техн. наук, профессор (Ижевск)

© ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»,
 журнал «Строительные материалы»®, 2016

Отрасль в современных условиях

А.А. СЕМЁНОВ

**Перспективы развития строительного комплекса
и промышленности строительных материалов в 2016 г. 4**

Г.Я. ДУДЕНКОВА, О.Н. ТОКАЕВА, А.А. ЩЕРБАКОВ, Т.А. ДОКУЧАЕВА, А.А. ПОПОВ

**Наилучшие доступные технологии –
новация в техническом регулировании стройиндустрии. 7**

Е.И. ЮМАШЕВА

**Об опыте реконструкции действующего кирпичного производства
в условиях экономического кризиса 14**

**Доклады VIII Международной конференции «Нанотехнологии в строительстве»,
12–16 марта, 2016, Шарм-эль-Шейх, Египет**

Г.И. ЯКОВЛЕВ, И.С. ПОЛЯНСКИХ, Г.Н. ПЕРВУШИН,
Г. СКРИПКЮНАС, И.А. ПУДОВ, Е.А. КАРПОВА

**Структурная модификация новообразований в цементной матрице
дисперсиями углеродных нанотрубок и нанокремнеземом 16**

Г.Д. ФЕДОРОВА, Г.Н. АЛЕКСАНДРОВ, С.А. СМАГУЛОВА

К вопросу применения оксида графена в цементных системах 21

К.А. САРАЙКИНА, В.А. ГОЛУБЕВ, Г.И. ЯКОВЛЕВ, С.В. СЫЧУГОВ, Г.Н. ПЕРВУШИН

**Повышение коррозионной стойкости базальтового волокна
в цементных бетонах 27**

Л.А. УРХАНОВА, С.Л. БУЯНТУЕВ, С.А. ЛХАСАРАНОВ, А.Ю. КУЗНЕЦОВА

**Использование фуллеренсодержащей добавки
для улучшения свойств цемента и бетона 32**

А.С. ИНОЗЕМЦЕВ, Е.В. КОРОЛЕВ

**Анализ кинетики деструкции наномодифицированных
высокопрочных легких бетонов методом акустической эмиссии. 38**

Л.И. ЕВЕЛЬСОН, Н.П. ЛУКУТЦОВА, А.А. ПЫКИН,
Д.В. РОТАРЬ, С.С. КУЗНЕЦОВ, Р.А. ЕФРЕМОЧКИН

**Изучение статистической устойчивости результатов фрактального
моделирования на примере структуры наномодифицированного бетона 48**

С.А. КОКШАРОВ, А.В. БАЗАНОВ, С.В. ФЕДОСОВ,
М.В. АКУЛОВА, Т.Е. СЛИЗНЕВА

**Анализ влияния дисперсности хлорида кальция в механоактивированном
растворе на структуру и свойства цементного камня 55**

В.В. СТРОКОВА, М.Н. СИВАЛЬНЕВА, И.В. ЖЕРНОВСКИЙ,
В.А. КОБЗЕВ, В.В. НЕЛЮБОВА

Особенности механизма твердения наноструктурированного вяжущего. 62

А.В. СУМИН, В.В. СТРОКОВА, В.В. НЕЛЮБОВА, С.А. ЕРЕМЕНКО

Пеногазобетон с наноструктурированным модификатором 70

С.В. ЛЕОНТЬЕВ, В.А. ГОЛУБЕВ, В.А. ШАМАНОВ,
А.Д. КУРЗАНОВ, Г.И. ЯКОВЛЕВ, Д.Р. ХАЗЕЕВ

**Модификация структуры теплоизоляционного автоклавного газобетона
дисперсией многослойных углеродных нанотрубок 76**

Founder of the journal:
«STROYMATERIALY»
Advertising-Publishing Firm, OOO

The journal is registered
by the RF Ministry of Press,
Broadcasting and Mass
Communications,
PI № 77–1989

Monthly scientific-technical and industrial journal

STROYTEL'NYE MATERIALY® № 1-2

Founded in 1955 (733–734) January–February 2016 r.

Editor-in-chief

YUMASHEVA E.,
engineer-chemist-technologist,
Honorary Builder of Russia

Editorial Board

RESIN V.,
Chairman, Doctor of Sciences (Economy),
Professor (Moscow)

BUR'YANOV A.,
Doctor of Sciences (Engineering), Director
of the Russian Association of gypsum
(Moscow)

BUTKEVICH G.,
Candidate of Sciences (Engineering),
member of the Board of Association
«Nedra» (Moscow)

VAYSBERG L.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Corresponding Member of RAS
(St. Petersburg)

VERESHCHAGIN V.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Tomsk)

GORIN V.,
Candidate of Sciences (Engineering),
President of the Union of Haydite and
Haydite Concrete Producers (Samara)

ZHURAVLEV A.,
President of the Association «Nedra»
(Moscow);

KOROLEV E.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Moscow)

KRASOVITSKY Yu.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Voronezh)

KRIVENKO P.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Ukraine)

LEONOVICH S.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Belarus, Minsk)

LESOVIK V.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Corresponding Member of RAACS
(Belgorod)

ORESHKIN D.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Moscow)

PICHUGIN A.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor, Member of the Russian Academy
of Natural Sciences (Novosibirsk),

PUKHARENKO Yu.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (St. Petersburg)

FEDOSOV S.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor, Academician of RAACS (Ivanovo)

FISHER H.-B.,
Doctor-Engineer (Germany, Weimar)

KHELMI Sh. S.,
Candidate of Sciences (Engineering)
(Egypt, Cairo)

KHOZIN V.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Kazan)

CHERNYSHOV E.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor, Academician of RAACS
(Voronezh)

SHLEGEL I.,
Candidate of Sciences (Engineering),
OOO «INTA-Stroy» (Omsk)

SHTACKELBERG D.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Israel)

YAKOVLEV G.,
Doctor of Sciences (Engineering),
Professor (Izhevsk)

Industry under present conditions

A.A. SEMYONOV

**Prospects of Development of Construction Complex
and Building Materials Industry in 2016** 4

G.Ya. DUDENKOVA, O.N. TOKAEVA, A.A. SHCHERBAKOV,
T.A. DOKUCHAEVA, A.A. POPOV

**Best Available Technologies – Innovation in Technical Regulation
of Building Industry** 7

E.I. YUMASHEVA

**About Experience in Reconstruction of Operating Brick Production
under Economic Crisis Conditions** 14

Reports of the VIII International conference «Nanotechnologies in construction», 12–16 March, 2016, Sharm-el-Sheikh, Egypt

G.I. YAKOVLEV, I.S. POLIANSKICH, G.N. PERVUSHIN,
G. SKRIPKIUNAS, I.A. PUDOV, E.A. KARPOVA

**Structural Modification of New Formations in Cement Matrix
Using Carbon Nanotube Dispersions and Nanosilica** 16

G.D. FEDOROVA, G.N. ALEXANDROV, S.A. SMAGULOVA

The Study of Graphene Oxide use in Cement Systems 21

K.A. SARAYKINA, V.A. GOLUBEV, G.I. YAKOVLEV, S.V. SYCHUGOV, G.N. PERVUSHIN

The Corrosion Resistance Increase of Basalt Fiber Cement Concrete 27

L.A. URKHANOVA, S.L. BUIANTUEV, S.A. LKHASARANOV, A.Yu. KUZNETSOVA

**Using the Fullerene Additive for Improve the Properties
of Cement and Concrete** 32

A.S. INOZEMTCEV, E.V. KOROLEV

**Analysis of the Destruction Kinetics of Nanomodified High-Strength Lightweight
Concrete by Acoustic Emission** 38

L.I. EVEL'SON, N.P. LUKUTTSOVA, A.A. PYKIN,
D.V. ROTAR', S.S. KUZNETSOV, R.A. EFREMOCHKIN

**Study of Statistical Stability of the Results of Fractal Modeling
by the Example of Nano-Modified Concrete Structure** 48

S.A. KOKSHAROV, A.V. BAZANOV, S.V. FEDOSOV, M.V. AKULOVA, T.E. SLIZNEVA

**Analysis of the Influence of the Calcium Chloride Dispersivity
in Mechanoactivated Solution on Structure and Characteristics of Cement Stone** 55

V.V. STROKOVA, M.N. SIVALNEVA, I.V. ZHERNOVSKY, V.A. KOBSEV, V.V. NELUBOVA

Features of Hardening Mechanism of Nanostructured Binder 62

A.V. SUMIN, V.V. STROKOVA, V.V. NELUBOVA, S.A. EREMENKO

Foam-Gas Concrete with Nanostructured Modifier 70

S.V. LEONT'EV, V.A. GOLUBEV, V.A. SHAMANOV,
A.D. KURZANOV, G.I. YAKOVLEV, D.R. KHAEZEEV

**Modification of Lightweight Autoclaved Aerated Concrete Structure
with Multi-Walled Carbon Nanotubes Dispersions** 76

Editorial address: 9/3 Dmitrovskoye Highway,
127434, Moscow, Russian Federation
Tel./fax: (499) 976-22-08, 976-20-36
Email: mail@rifsm.ru http://www.rifsm.ru/

The authors of published materials are responsible for the accuracy of the submitted information, the accuracy of the data from the cited literature and for using in articles data which are not open to the public. The Editorial Staff can publish the articles as a matter for discussion, not sharing the point of view of the author. Reprinting and reproduction of articles, promotional and illustrative materials are possible only with the written permission of the editor-in-chief. The Editorial Staff is not responsible for the content of advertisements and announcements.

Строительные материалы № 1-2

Ю.В. ТОКАРЕВ, Е.О. ГИНЧИЦКИЙ, Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ, А.Ф. ГОРДИНА, Г.И. ЯКОВЛЕВ

Влияние комплекса добавок на свойства и структуру гипсового вяжущего 84

А.Ф. ГОРДИНА, Г.И. ЯКОВЛЕВ, И.С. ПОЛЯНСКИХ, Я. КЕРЕНЕ,
Х.-Б. ФИШЕР, Н.Р. РАХИМОВА, А.Ф. БУРЬЯНОВ

Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры 90

Результаты научных исследований

В.И. КАЛАШНИКОВ

Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего

Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов 96

В.А. ГУРЬЕВА, Т.К. БЕЛОВА

Влияние дисперсного армирования модифицированным базальтовым микроволокном на истираемость цементных растворов для устройства полов 104

Г.И. БЕРДОВ, А.Н. МАШКИН, С.А. ВИНОГРАДОВ

Высокочастотный диэлькометрический контроль процесса твердения цементных материалов 107

Н.И. ГОРБУНОВ, Т.П. СИРИНА, Е.Г. ГОНЧАРЕНКО, В.В. ВИКТОРОВ,
В.В. ШАЦИЛЛО, Л.Н. ДРЮЧЕВСКАЯ

Использование техногенных растворов от переработки ванадий-, марганецсодержащего сырья в производстве строительных материалов 110

Б.П. ХАСЕН, Ж.П. ВАРЕХА, С.Н. ЛИС

Силикатный анкерный закрепитель 116

Stroitel'nyye Materialy No. 1-2

Yu.V. TOKAREV, E.O. GINCHITSKY, Yu.N. GINCHITSKAYA, A.F. GORDINA, G.I. YAKOVLEV

Influence of Additive Complex onto the Properties and Structure of Gypsum Binder 84

A.F. GORDINA, G.I. YAKOVLEV, I.S. POLYANSKIKH, J. KERENE,
H.-B. FISHER, N.R. RAKHIMOVA, A.F. BUR'YANOV

Gypsum Compositions with Complex Modifiers of Structure 90

Results of scientific research

V.A. KALASHNIKOV

Evolution of Development of Concretes Compositions and Change in Concrete Strength. Concretes of Present and Future

Part 1. Change in Compositions and Strength of Concretes 96

V.A. GURIEVA, T.K. BELOVA

Influence of Dispersed Reinforcement with Modified Basalt Micro-Fiber on Dusting of Cement Mortars for Flooring 104

G.I. BERDOV, A.N. MASHKIN, S.A. VINOGRADOV

High Frequency Dielectric Control over the Process of Cement Materials Hardening 107

N.I. GORBUNOV, T.P. SIRINA, E.G. GONCHARENKO, V.V. VIKTOROV, V.V. SHATSILLO, L.N. DRYUCHEVSKAYA

The Use of Anthropogenic Solutions from the Processing of Vanadium- Manganese-Containing Raw Materials in Production of Building Materials 110

B.P. KHASSEN, Zh.P. VAREKHA, S.N. LIS

Silicate Anchor Fixer 116

А.А. СЕМЁНОВ, канд. техн. наук, генеральный директор (info@gs-expert.ru)

ООО «ГС-Эксперт» (125047, г. Москва, 1-й Тверской-Ямской пер., 18, оф. 207)

Перспективы развития строительного комплекса и промышленности строительных материалов в 2016 г.

Проанализировано состояние российской экономики и строительного комплекса за пять лет. Отмечена тенденция снижения инвестиций в основной капитал, что влечет за собой снижение объема строительных работ и уменьшение ввода жилья. Показано, что относительно высокие показатели ввода жилья в 2014 г. и первой половине 2015 г. обусловлены завершением строительства объектов, начатых в предыдущие годы. По итогам 2015 г. ввод жилья сократился на 0,5% по сравнению с 2014 г. и составил 83,8 млн м². Рассмотрено влияние ипотечного кредитования, как источника финансирования жилищного строительства. Как следствие замедления темпов строительства зафиксировано существенное падение производства основных видов строительных материалов – 92,2% к уровню 2014 г., что существенно хуже, чем в целом по обрабатывающей промышленности (94,6%). В 2016 г. прогнозируется падение производства в промышленности строительных материалов на 5–7%. В случае реализации пессимистического сценария развития российской экономики – на 12–15%.

Ключевые слова: статистика, прогноз, инвестиции в основной капитал, жилищное строительство, производство строительных материалов.

A.A. SEMYONOV, Candidate of Sciences (Engineering), General Manager (info@gs-expert.ru)
«GS-Expert», ООО (18, office 207, the 1st Tverskoy-Yamskoy Lane, 125047, Moscow, Russian Federation)

Prospects of Development of Construction Complex and Building Materials Industry in 2016

The state of the Russian economy and construction complex is analyzed. The trend towards reduction of investments in the fixed capital that entails a reduction in the volume of construction works and new housing supply is noted. It is shown that relatively high indicators of new housing supply in 2014 and the first half of 2015 are explained by the completion of construction of objects started in previous years. By the results of 2015, the new housing supply reduced by 0.5% in comparison with 2014 and was 83.8 mil. m². The influence of mortgage lending, as a source of financing the housing construction, is considered. As a result of the slowdown in construction, a significant decline in production of basic types of building materials – 92.2% compared to 2014 is fixed that significantly worse than in the whole manufacturing industry (94.6%). In 2016 it is predicted that the decline in production of the building materials industry will be by 5–7%. And in case of realization of the pessimistic scenario of the Russian economy development, it will be by 12–15%.

Keywords: statistics, forecast, investments in fixed capital, housing construction, manufacture of building materials.

Оценка состояния строительного комплекса и промышленности строительных материалов, приведенная в настоящей публикации, в основном базируется на анализе данных официальной статистики. Однако необходимо отметить, что эти данные не всегда корректно отражают действительную ситуацию в отечественной экономике, что неоднократно отмечалось в ряде публикаций и выступлений. Как правило, данные официальной статистики носят более оптимистичный характер.

Начиная с 2012 г. в экономике России отмечалось устойчивое снижение темпов развития, а в 2015 г. страна полностью погрузилась в очередной экономической кризис, чему способствовало сочетание внешних и внутренних факторов. По итогам 2015 г. российская экономика сократилась на 3,7% [1, 2]. Минувший год ознаменовался нарастающим падением инвестиций в основной капитал (-8,4% к уровню 2014 г.), продолжился отток капитала (по данным ЦБ РФ, чистый отток капитала в 2015 г. составил около 57 млрд долл. США), промышленное производство снизилось на 3,4%, в том числе обрабатывающие производства – на 5,4%. Реальная заработная плата в условиях высокой инфляции снизилась на 9,5%, что существенно превышает темпы ее снижения в кризисном 2009 г.

Если сопоставить данные 2015 г. с данными докризисного 2008 г., то можно увидеть, что за последние пять лет российская экономика практически не росла, несмотря на высокие мировые цены на нефть в 2011–2014 гг. Среднегодовые темпы роста ВВП за пять лет после кризиса 2009 г. (без учета данных за кризисный 2015 г.) были в 2,5 раза меньше, чем за аналогичную пятилетку до 2008 г. При этом в сопоставимых ценах по итогам 2015 г. российская экономика выросла всего на 2% по сравнению с уровнем 2008 г. Аналогичная ситуация складывается и с другими макроэкономическими показателями. Наибольшая

разница в темпах роста прослеживается в инвестициях в основной капитал и объемах строительных работ (табл. 1). Более того, эти два показателя по итогам 2015 г., в сопоставимых ценах, так и не достигли уровня 2008 г., стабильно сокращаясь, начиная с 2013 г.

Как известно, объемы строительства тесно взаимосвязаны с инвестиционной активностью в стране (рис. 1). Аналогичная взаимосвязь, естественно, характерна и для сегмента жилищного строительства, что отчетливо прослеживалось вплоть до 2012 г.

Однако, с 2013 г. темпы роста объемов ввода жилья стали существенно превышать темпы роста инвестиций в основной капитал. Это можно было бы объяснить, как и в случае кризиса 2009 г., достройкой ранее начатых объектов. Однако в 2014 г., по данным Росстата и Минстроя РФ, темпы роста ввода жилых домов выросли до 18,4% к уровню предыдущего года, был введен рекордный объем жилья – 84,5 млн м². При этом инвести-

Таблица 1

Показатель	Среднегодовые темпы роста, %		Δ, % 2015/2008
	2004–2008	2010–2014	
ВВП	107,1	102,8	102
Промышленное производство	105,4	103,5	103,9
Обрабатывающая промышленность	107,5	104,9	101,6
Инвестиции в основной капитал	115,4	103,4	93,5
Объем работ по виду деятельности «строительство»	114,5	101,5	86,9

ции в основной капитал и объемы строительных работ сокращались уже на протяжении двух лет, и даже вхождение в состав РФ Республики Крым не смогло столь кардинальным образом повлиять на объемы строительства. Вопрос «на какие средства строили» останется, очевидно, без ответа, равно как и вопрос «из чего строили», так как темпы роста потребления базовых строительных материалов в стране были существенно ниже темпов роста ввода жилья. Безусловно, часть стройматериалов используется и в других сегментах строительства, но именно на жилищное строительство приходится около 78% от общей площади и около 94% от общего числа вводимых в стране зданий. По итогам 2015 г. ввод жилья даже по данным официальной статистики сократился на 0,5% по сравнению с 2014 г. и составил 83,8 млн м². Негативная динамика также наблюдается и в сегменте ввода зданий нежилого назначения — в 2015 г. объем ввода в этом сегменте сократился на 2,2%.

В целом 2015 г. был для отечественного стройкомплекса не простым.

В сегменте жилищного строительства после существенного роста объемов ввода жилья в 1 квартале, во 2 квартале стало наблюдаться существенное снижение темпов ввода жилья. Более того, начиная с июня, впервые за последние годы, наблюдается устойчивый существенный спад объемов ввода жилья и в натуральных показателях, к декабрю темпы ввода жилья упали более чем на 13% (рис. 2).

Начавшийся в 2015 г. спад объемов строительства во многом был связан с событиями конца 2014 г., а именно девальвацией рубля, резким подъемом ключевой ставки ЦБ РФ и существенным удорожанием кредитных ресурсов. Несмотря на снижение ставки ЦБ в 2015 г., ее уровень — 11%, остается очень высоким для предприятий строительного комплекса. По данным Минстроя РФ, кредитование строительных компаний за девять месяцев 2015 г. сократилось более чем на 40%. Как результат — существенное снижение закладки новых строительных объектов в 2015 г.

Одним из важнейших факторов, поддерживавших жилищное строительство в последние годы, было ипотечное кредитование. В 2014 г. в России было выдано более 1 млн ипотечных кредитов на общую сумму 1,76 трлн р., что в 1,23 раза превышает уровень 2013 г. в количественном и в 1,3 раза в денежном выражении. Выданный объем ипотечных кредитов, по экспертным оценкам, позволил приобрести около 45–45,2 млн м² жилья, в том числе 19–19,2 млн м² вновь построенного и строящегося.

По данным Банка России за 2015 г. было выдано 691,9 тыс. ипотечных жилищных кредитов на общую сумму 1176,2 млрд р., что ниже уровня 2014 г. на 33% в стоимостном и 32% в количественном выражении. При этом существенную поддержку рынку ипотечного кредитования оказывала государственная программа субсидирования процентных ставок по ипотечным кредитам на покупку жилья в новостройках, в рамках которой было выдано более 30% всего объема ипотечных кредитов в 2015 г., что по оценкам Минфина России позволило приобрести около 7,4 млн м² вновь построенного жилья.

Еще одним важным фактором, ограничивающим в краткосрочной перспективе активный рост ипотечного кредитования, является наблюдаемое падение реальных доходов населения (по данным Росстата, по итогам 2015 г. реальная заработная плата снизилась на 9,5%, реально располагаемые доходы населения — на 4%), которое, согласно прогнозам МЭР РФ, продолжится до 2017–2018 гг. Падение доходов населения в целом негативно сказывается на рынке жилой недвижимости. Уже в 2015 г., по оценкам отраслевых экспертов, свыше 40% новостроек в стране не находили покупателя и оставались на балансе застройщиков.

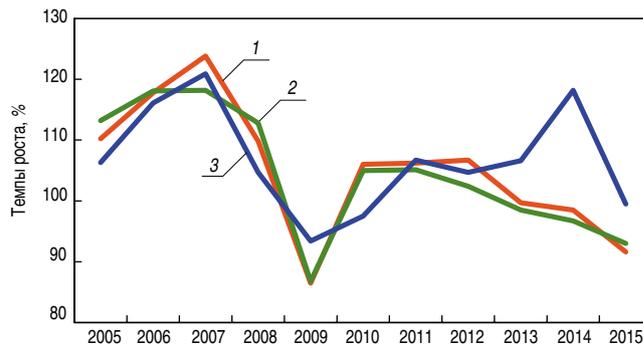


Рис. 1. Динамика изменения инвестиций в основной капитал и строительной активности в России в 2005–2015 гг. 1 – инвестиции в основной капитал; 2 – объем работ по виду деятельности «строительство»; 3 – ввод жилых домов

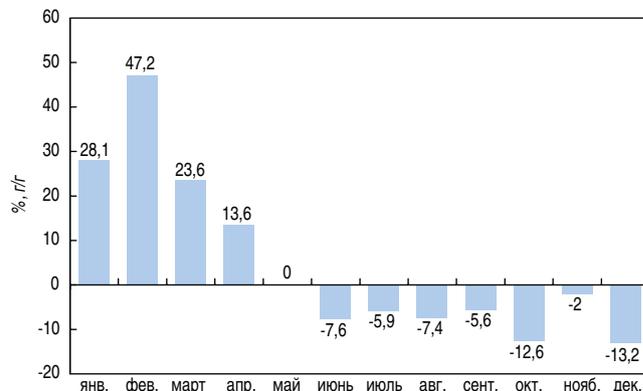


Рис. 2. Динамика ввода жилых домов в 2015 г.

Таким образом, в 2015 г. сложилась негативная ситуация с привлечением финансирования для строительства новых объектов. С учетом фактического «провала» закладки новых объектов в 2015 г. и среднего срока строительства около 1,5 лет, а также «заморозки» ряда проектов на различных стадиях строительства, можно прогнозировать существенное падение объемов ввода жилья в 2016–2017 гг. Однако в начале текущего года Минстрой РФ отчитался, что в 2015 г. было выдано разрешений на строительство 112 млн м² жилья, что на 8% превысило показатель предыдущего года и, по словам М.А. Меня, «непростая ситуация в экономике не привела к негативным результатам для нашей отрасли» [3].

Кратко рассмотрев ситуацию в строительстве, перейдем к анализу состояния промышленности строительных материалов.

В 2015 г. индекс объема производства в промышленности строительных материалов (производство прочих неметаллических минеральных продуктов), впервые с 2009 г., составил 92,2% к уровню предыдущего года, что существенно хуже, чем в целом по обрабатывающей промышленности (94,6%).

По большинству видов строительных материалов фиксируется снижение объемов производства. Положительная динамика по итогам года все еще характерна для выпуска керамической плитки для внутренней облицовки стен.

При этом темпы падения объемов производства в 2015 г. по большинству товарных групп были ниже, чем в 2009 г. (табл. 2).

Объемы импорта большинства видов строительных материалов в 2015 г. существенно сократились. Основные факторы: снижение курса рубля и общее падение спроса на российском рынке. В частности, импорт цемента сократился на 40%, щебня — на 47% (в том числе за счет введения лицензирования импорта), флоат-стекла — на 11%.

Объемы и динамика производства некоторых видов строительных материалов в 2015 г.

	2015	Δ г/г, %	Справочно, 2009, Δ г/г, %
Материалы строительные нерудные, млн м ³	392,4	90,1	61,9
в том числе пески, млн м ³	152,8	91	
щебень и гравий, млн м ³	209	89,6	69,7
Стеновые материалы:			
– керамические стеновые материалы, млрд шт. усл. кирп.	7,6	91,6	68
– силикатные стеновые материалы, млрд шт. усл. кирп.	3,2	83,8	52,7
– автоклавный газобетон/газосиликат, млн м ³	12,5	97,7	72,7
Листовое стекло, млн м ²	237,1	91,8	102,5
Вяжущие:			
– цемент, млн т	62,1	90,1	82,7
– товарная известь, млн т	2,9	95,5	57
– гипс, млн т	4	90,5	80,1
Товарный бетон, млн м ³	25,5	82,4	70,2
ЖБИ и К, млн м ³	21,8	80,9	60,7
Асбестоцементные изделия:			
в том числе листы волнистые (шифер), млн шт.	403,1	83,7	86,4
трубы, тыс. км ут	4,7	75,6	70,8
Кровельные и гидроизоляционные рулонные материалы, млн м ²	480	95,7	83,8
Теплоизоляционные материалы:			
– минераловатные ТИМ (КВ+СВ), млн м ³	37	93,9	88
ППС ТИМ (XPS+EPS), млн м ³	8,7	91	
Плиты и плитки керамические, тыс. м ²	171,6	101,7	79,6
в том числе для внутренней облицовки стен, тыс. м ²	76	106,3	72,3
– фасадные, тыс. м ²	3,1	98,2	64,2
– для полов, тыс. м ²	92,5	99	86,9
Источник: Росстат, оценка «ГС-Эксперт».			

Одновременно с этим наблюдается рост экспортных поставок: цемента – на 5%, щебня – в 4,5 раза, флюат-стекла – на 27%, керамических стеновых материалов – в 2,3 раза.

В настоящее время говорить о каких-либо определенных перспективах выхода из экономического кризиса не представляется возможным, тем более, что все настойчивее в развитие экономической ситуации вмешивается политика.

На фоне продолжающейся рецессии российской экономики, бюджетного дефицита и необходимости секвестра федерального бюджета, снижении объемов инвестиций и доходов населения, падении объемов строительных работ, мы считаем, что говорить о росте в промышленности строительных материалов в 2016 г. невозможно. Положительную роль в увеличении объемов производства могло бы сыграть снижение курса рубля, что позволило бы отечественной продукции успешнее конкурировать на мировом рынке. Однако традиционно отрасль была ори-

ентирована на внутренний рынок. Доля экспорта в структуре производства по большинству товарных групп составляет не более 1–3% (исключение – листовое стекло) и даже потенциальное наращивание экспортных поставок не покрывает падения спроса на внутреннем рынке.

Одновременно с этим, в 2016 г., очевидно, можно ожидать дальнейшего снижения объемов импорта строительных материалов в Россию. Прежде всего, это может коснуться цемента, щебня, штучных стеновых материалов. Однако приграничная торговля, прежде всего с Белоруссией и Казахстаном, очевидно, сохранится и ее объемы не будут существенно сокращаться.

При реализации оптимистического сценария развития экономической ситуации в России, по нашим прогнозам, по итогам 2016 г. падение производства в промышленности строительных материалов составит не более 5–7%. В случае реализации пессимистического сценария, мы прогнозируем снижение объемов производства в отрасли, как минимум, на 12–15%.

Список литературы

1. «Об итогах социально-экономического развития Российской Федерации в 2015 году», Министерство экономического развития Российской Федерации, Москва, февраль 2016 г.
2. «Социально-экономическое положение России. 2015 год», Федеральная служба государственной статистики, № ИМ-04-1/30-СД, Москва, 09.02.2016.
3. <http://www.minstroyrf.ru/press/obem-vvoda-zhilya-ekonom-klassa-v-2015-godu-vyros-na-18/> (дата обращения 17.02.2016 г.)

References

1. “About Results of Social-Economic Development of the Russian Federation in 2015”, Ministry of Economic Development of the Russian Federation, Moscow, February, 2015.
2. Socio-Economic Situation of Russia. 2015”, Federal State Statistics Service, № ИМ-04-1/30-СД, Moscow, 09.02.2016.
3. <http://www.minstroyrf.ru/press/obem-vvoda-zhilya-ekonom-klassa-v-2015-godu-vyros-na-18/> (date of application – 17.02.2016/)

УДК 624

Г.Я. ДУДЕНКОВА, канд. техн. наук, президент, руководитель Научного центра керамики ВНИИСТРОМ, О.Н. ТОКАЕВА, руководитель органа по сертификации ВНИИСТРОМ, член ТК 465, А.А. ЩЕРБАКОВ, технический директор, Т.А. ДОКУЧАЕВА, ведущий специалист-эколог, А.А. ПОПОВ, директор Ассоциация производителей керамических материалов (АПКМ) (105122, г. Москва, Щелковское шоссе, 2а)

Наилучшие доступные технологии – новация в техническом регулировании стройиндустрии

Представлен анализ степени гармонизации информационно-технического справочника НДТ «Производство керамических изделий», разработанного в России и утвержденного Росстандартом в декабре 2015 г., с аналогичным справочником ЕС. Проведена оценка необходимых изменений в работе заводов по производству керамического кирпича в краткосрочной и долгосрочной перспективе. Показано, что во многом схожие в описательной части, российский и европейский справочники различны по статусу, по показателям воздействия на окружающую среду, а также по последствиям практического применения, возможно губительным для ряда предприятий отрасли, которые еще не провели или находятся в состоянии поэтапной реконструкции производства. Доказывается необоснованность отнесения предприятий кирпичной промышленности к производствам I категории опасности. Делается вывод, что необходимо внести дополнения и уточнения как в Справочник НДТ «Производство керамических изделий», так и в ряд нормативных документов различного уровня, непосредственно связанных с необходимостью выполнения требований, заложенных в справочник.

Ключевые слова: энергосбережение, ресурсосбережение, промышленная экология, загрязняющие вещества, выбросы в атмосферу, окружающая среда, наилучшие доступные технологии.

G.Ya. DUDENKOVA, Head of Scientific Ceramic Center, VNIISTROM, O.N. TOKAEVA, Head of Certification Body, VNIISTROM, Member of TC (Technical Committee) 465, A.A. SHCHERBAKOV, Technical Director, T.A. DOKUCHAEVA, Leading Specialist-Ecologist, A.A. POPOV, Director Ceramic Materials Manufacturers Association (2a, Shchelkovskoe Highway, 105122 Moscow, Russian Federation)

Best Available Technologies – Innovation in Technical Regulation of Building Industry

An analysis of the degree of harmonization of the Information-Technical Handbook NDT "Manufacture of Ceramic Products" developed in Russia and approved by Rosstandart (Federal Agency on Technical Regulation and Metrology) in December, 2015 with the analogous handbook of EU is presented. The assessment of necessary changes in the operation of factories producing ceramic brick for short-term and long-term perspectives is made. It is shown that Russian and European handbooks, similar in many ways in descriptive parts, are different on the status, indicators of impact on the environment as well as on consequences of the practical application which could be fatal for many enterprises of the industry which didn't carry out the reconstruction or are still in the state of stage-by-stage reconstruction of production. The groundlessness of assignment of enterprises of the brick industry as the production of first degree of hazard is proved. It is concluded that it is necessary to make additions and corrections both in the NDT Handbook "Manufacture of Ceramic Products" and in the series of normative documents of various levels which are directly connected with the necessity to meet the requirements laid down in the Handbook.

Keywords: energy saving, resource saving, industrial ecology, contaminants, atmospheric emissions, environment, best affordable technologies.

Информационно-технический справочник НДТ «Производство керамических изделий» (далее – Справочник) введен в действие с 1 июля 2016 г. приказом Росстандарта № 1574 от 15.12.2015 г. Данный справочник явился продолжением работы, начатой коллективом экспертов в 2002–2004 гг. и 2007–2009 гг. в рамках проектов гармонизации экологических стандартов ЕС и РФ ГЭС-I и ГЭС-II в.

При подготовке Справочника Ассоциация производителей керамических материалов (АПКМ) вела активную работу не только по сбору данных для включения в его состав, но и предоставила разработчикам актуальные материалы, связанные с технологией производства, отраслевой статистикой и перспективными технологиями. Теперь, когда Справочник утвержден, можно оценить, насколько документ, разработанный в России, гармонизирован с аналогичным справочником ЕС, и какие изменения в работе заводов по производству керамического кирпича следует ожидать после вступления его в действие.

В целом по структуре и содержанию справочники схожи. Но следует отметить и важные отличия.

Справочник ЕС по НДТ является справочным документом, т. е. документом необязательного применения. Его российский аналог имеет статус документа нормативного, входящего в перечень документов по стандартизации согласно ФЗ № 162 от 29.06.2015 г., на основании которого устанавливаются требования, обеспечивающие контроль за их выполнением. На основании данного Справочника соответствующими ведомствами будет

осуществляться надлежащий контроль за деятельностью наших предприятий. Справочник достаточно жестко регламентирует показатели удельных выбросов и энергопотребления.

Показатели выбросов загрязняющих веществ в европейском и российском Справочниках имеют разную разность. (табл. 1, табл. 2)

Следует отметить, что *методология замера и определения показателей выбросов в кг/т продукции пока не определена.*

В Справочнике ЕС однозначно указано, что «соответствующие НДТ уровни не определяют и не устанавливают предельно допустимые величины выбросов и сбросов», а также «следует еще раз подчеркнуть, что настоящий документ не регламентирует предельные величины уровней выбросов». В Справочнике НДТ «Производство керамических изделий» РФ этот момент не обозначен. Более того, по мнению Минприроды России, значения технологических нормативов должны стать той границей, за превышение которой следует многократно увеличить платежи за выбросы загрязняющих веществ, невзирая на то, что данные выбросы укладываются в нормативы допустимых выбросов.

В Справочнике РФ есть обязательные приложения В и Г. Приложение В является перечнем НДТ, а Приложение Г – перечнем технологических показателей, соответствующих НДТ. При этом, например, в Приложении Г для НДТ 9 указано значение удельного потребления энергии при производстве кирпича, а в Приложении В для НДТ 9 указано снижение потребление

Таблица 1
Уровни выбросов газообразных неорганических веществ с дымовыми газами при обжиге, соответствующие НДТ в Справочнике ЕС

Параметр	Единица измерения (среднесуточное значение)	Уровень выбросов, соответствующий НДТ ¹
Фтор, в пересчете на HF	мг/м ³	1–10 ²
Хлор, в пересчете на HCl		1–30 ³
SO _x , в пересчете на SO ₂		
Содержание серы в сырье < 0,25%		< 500
SO _x , в пересчете на SO ₂		
Содержание серы в сырье < 0,25%		500–2000 ⁴

¹ Показатели зависят от содержания загрязняющего вещества (его источника) в сырье, т. е. при обжиге керамики с его малым содержанием НДТ соответствует меньшее значение диапазона, с большим содержанием – большее.
² Верхний предел НДТ может быть ниже в зависимости от характеристик сырья.
³ Верхний предел НДТ может быть ниже в зависимости от характеристик сырья. Верхняя граница уровня выбросов НДТ не должна препятствовать повторному использованию сточных вод.
⁴ Верхний предел НДТ относится только к материалам с крайне высоким содержанием серы.

Таблица 2
Технологические показатели НДТ снижения выбросов загрязняющих веществ при обжиге керамического кирпича (НДТ 10) в Справочнике РФ

Технологические показатели: удельные выбросы ЗВ при обжиге кирпича	Единицы измерения	Значение (диапазон)
CO	кг/т продукции	≤ 0,8
NO _x (в пересчете на NO ₂)		≤ 0,5
SO ₂		≤ 0,2

ния топлива в производстве кирпича. То есть, для выполнения требований одного и того же элемента НДТ необходимо соблюдение двух параметров. Это означает, что предприятие должно не только укладываться в нормируемый диапазон энергопотребления, но и постоянно (ежегодно) демонстрировать снижение удельного энергопотребления.

Во многом схожие в описательной части, справочники различны по статусу, по показателям воздействия на окружающую среду. Последствия практического применения справочника по НДТ в РФ будут иные, нежели в ЕС.

В настоящее время отсутствует процедура применения информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям «Производство керамических изделий». Попытаемся оценить, какое влияние окажет введение в действие данного справочника на среднестатистический отдельно взятый кирпичный завод.

Например, завод производит 30 млн шт. усл. кирпича/год (или 75 тыс. т/год) пустотелого кирпича массой 2,5 кг, укладывается в технологические показатели выбросов и удельных затрат электроэнергии. Полная себестоимость продукции 9 р./шт., цена реализации 10 р./шт. Соответственно прибыль – 30 млн р./год. Такая прибыльность завода чуть больше показателя инфляции, но все-таки завод «на плаву», что в период экономического кризиса характерно далеко не для всех кирпичных заводов. Сложнее обстоят дела у заводов, требующих реконструкции или обремененных кредитами после уже проведенной реконструкции, а также новых заводов, построенных с привлечением заемных средств.

Уровень эмиссии загрязняющих веществ (ЗВ) от такого производства низкий, что подтверждается тем, что

санитарно-защитная зона по нормативам не превышает 300 м. И принудить завод к снижению уровня эмиссии ЗВ возможно только путем снижения технологических норм выброса ЗВ и увеличения ставок платежей и штрафов за их превышение. Данный путь не приводит к реальному, осязаемому уменьшению выброса ЗВ, но позволяет искусственно создать ситуацию, когда завод будет не способен соблюдать технологические нормативы выбросов ЗВ и расхода энергии и можно попытаться вынудить его реализовать программы по снижению удельных выбросов. Данный замысел Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации наглядно представлен в нижеприведенной схеме (рис. 1).

Очевидно, что схема имеет циклический характер и отсутствует механизм, позволяющий ее остановить. А для функционирования данной схемы как фискального инструмента Минприроды России предлагает применение санкций в случае недостижения технологических нормативов (рис. 2).

Одним из ключевых элементов, обеспечивающих функционирование данной схемы, станет комплексное экологическое разрешение (КЭР). Для его получения завод должен будет оформить заявку и комплект документов, подтверждающих соответствие требованиям НДТ.

Для начала необходимо подтвердить, что технологические показатели соответствуют значениям, указанным в Приложении Г Справочника, а именно выполняются требования НДТ-3 (степень улавливания пыли ≥ 95%), НДТ-9 (удельное потребление энергии ≤ 3 ГДж/т), НДТ-10 (удельные выбросы: CO ≤ 0,8 кг/т; NO₂ ≤ 0,5 кг/т; SO₂ ≤ 0,2 кг/т). Несмотря на то что методология определения данных показателей еще не разработана, это, по нашему мнению, будет самая простая процедура.

Далее – сложнее: необходимо будет доказать, что производство соответствует требованиям, указанным в Приложении В, а именно на заводе есть система экологического менеджмента (НДТ-1). Как правило, на среднестатистических кирпичных заводах системы экологического менеджмента нет и ее необходимо будет создавать, поддерживать и развивать. Разумеется, самостоятельно разработать систему экологического менеджмента и мероприятия по снижению уровня воздействия на окружающую среду не так просто. И завод будет вынужден обратиться к привлечению специализированных организаций для решения этой задачи. Вероятно, необходимо будет разработать и систему энергетического менеджмента. Сертификация систем энергетического и экологического менеджмента законодательно прямо не предусматривается. Но завод будет вынужден провести такую сертификацию. Просто повторится ситуация с обязательной сертификацией производства. Ведь в настоящее время практически все производители кирпича имеют сертификат соответствия (производства), хотя их продукция не подлежит обязательной сертификации. Для получения такого сертификата предприятие вынуждено также получить (разумеется платно) санитарно-эпидемиологическое заключение.

Стоимость создания системы экологического менеджмента в настоящее время составляет примерно 1,5 млн р., стоимость ее содержания – 0,5 млн р./год.



Рис. 1

В ходе создания системы экологического менеджмента завод должен будет разработать мероприятия по снижению выбросов пыли (НДТ-3), выбросов загрязняющих веществ (НДТ-10), сокращению шумового воздействия (НДТ-8), минимизации отходов (НДТ-7).

Мероприятия по снижению потребления топлива (НДТ-9), вероятно, войдут в систему энергетического менеджмента. Какие здесь ждут сюрпризы пока неизвестно. Предположим, что стоимость создания системы энергетического менеджмента сохранится на уровне 1 млн р., а стоимость содержания – 0,5 млн р. Таким образом, только для подтверждения того, что завод прилагает усилия к снижению выбросов и потребления энергии, потребуется затратить 2,5 млн р. одновременно и в дальнейшем тратить на это 1 млн р. ежегодно.

Но кроме подтверждения, что завод прилагает усилия к снижению выбросов и потребления энергии, эти усилия необходимо еще и приложить. И это также потребует затрат. Попытаемся оценить эти затраты. Установками пылеочистки оснащены практически все заводы. Это необходимо для соблюдения требований к воздуху рабочей зоны в соответствии с законодательством об охране труда. Удельные энергозатраты зависят от свойств сырья, вида выпускаемой продукции и проектной технологической схемы производства. Снижения энергозатрат можно добиться изменением вида выпускаемой продукции (это может быть ограничено как рыночной конъюнктурой, так и возможностями установленного оборудования) и состава шихты (в данном случае ограничения вытекают из необходимости замены местного сырья привозным, что удорожает продукцию). Либо необходимо изменить технологическую схему производства, что, по сути, может означать реконструкцию производства, а по стоимости быть сопоставимо со строительством нового завода, т. е. снижение удельных затрат энергии имеет существенные, а зачастую неприемлемые для предприятия ограничения. Законодательно не предусмотрены платежи за превышение удельных затрат энергии в производстве кирпича. Для предприятия эти затраты и без установления требований в НДТ обходятся в 25% от себестоимости продукции. Но вот аргументированное доказательство органу, выдающему КЭР, что дальнейшее снижение затрат энергии предприятие не может себе позволить, – будет зависеть от «качества» аргументации завода. В чем будет выражаться в таком случае эта аргументация законодательство не уточняется, видимо, оставлено на усмотрение договаривающихся сторон.

Со снижением удельных выбросов ситуация обстоит более понятно. В настоящее время ни один завод не использует очистку дымовых газов. В этом просто нет необходимости. Санитарно-защитная зона заводов по производству кирпича составляет не более 300 м. И это

Санкции	Рост платежей до размеров, сопоставимых с затратами на очистку выбросов в случае недостижения технологических нормативов. Увеличение повышающих коэффициентов платы: – за временно разрешенное воздействие К=25; – за воздействие, превышающее разрешенное, К=100 (с 01.01.2020 г.)
	Штрафные санкции: – введение новых составов административных правонарушений; – увеличение размеров штрафов.

Рис. 2

обеспечивает снижение уровня ЗВ до допустимых значений концентраций в жилой зоне. Однако для получения КЭР необходимо выполнять мероприятия по снижению выбросов ЗВ. Реально этого можно добиться теми же способами, что и при снижении удельных энергозатрат, что в большинстве случаев окажется неприемлемым для завода. Но есть и другой вариант – установка газоочистного оборудования. При стоимости такого оборудования 500 тыс. евро (~37,5 млн р.) и затратах на эксплуатацию 50 тыс. евро/год (~3,75 млн р./год) для завода теряется смысл в его установке, даже если нормативы допустимых выбросов равны нулю и применены максимальные коэффициенты за превышение этих нормативов.

В целом для среднестатистического, взятого для примера завода, стоимость выполнения природоохранных мероприятий обойдется минимум в 4,75 млн р./год без учета затрат на приобретение и установку газоочистного оборудования. Разумеется, такие затраты для завода очень велики, а реальный природоохранный эффект ничтожно мал. Поскольку фактические выбросы завода не превышают нормативов допустимых выбросов, то возникает необходимость согласования между заводом и органом, выдающим КЭР, позиции завода о невозможности снижения удельных нормативов выбросов. Справочник по НДТ предусматривает, что у различных заводов, производящих различную продукцию из различного сырья, могут существенно отличаться удельные нормативы выбросов. Но четко определить, какими они должны быть для отдельно взятого производства, из данного Справочника невозможно. Таким образом, создается ситуация, когда принятие решения о выдаче КЭР основывается в значительной мере на понимании между органом, выдающим КЭР, и заводом.

Что принесет гармонизация экологических стандартов кирпичным заводам?

Однозначно – появятся новые рабочие места. Но не в промышленности, а в природоохранных органах. И оплачивать услуги этих «тружеников» будут кирпичные заводы, а в конечном итоге покупатели кирпича.

Снизится ли воздействие на окружающую среду? Скорее да, хотя и незначительно. Но не за счет снижения выбросов загрязняющих веществ при том же объеме выпуска кирпича, а за счет того, что с увеличением стоимости кирпича спрос на него упадет, значительно упадет и производство.

Решение о выдаче КЭР зависит в большей мере от позиции органа, выдающего эти разрешения, нежели от фактического уровня воздействия предприятия на окружающую среду. И это новая, неосвоенная и многообещающая область для коррупции.

Обоснование введения понятия НДТ появилось отнюдь не вчера, ведь государственная политика в сфере контроля за экологическими аспектами промышленного производства в России поступательно развивает систему нормативного регулирования вне зависимости от текущей экономической конъюнктуры. В последнее время значительно активизировалась работа по гармонизации стандартов ЕС и РФ, законодательства в области охраны окружающей среды. В развитие данного направления внесен ряд поправок в законы РФ, приняты соответствующие подзаконные акты. Так, в ФЗ № 7 от 10 января 2002 г. «Об охране окружающей среды» с 01.01.2015 г. дополнительно внесена ст. 4.2. «Категории объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду». Согласно п. 1 данной статьи, «...объекты, оказывающие негативное воздействие на окружающую среду, в зависимости от уровня такого воздействия подразделяются на четыре категории». В п. 3 ст. 4.2 сказано, что «...критерии, на основании которых осуществляется отнесение объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий, устанавливаются Правительством Российской Федерации».

Во исполнение данного закона 28.09.2015 г. издано Постановление Правительства РФ № 1029 «Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий». Данным распоряжением «...**производство огнеупорных керамических изделий и строительных керамических материалов** (с проектной мощностью 1 млн штук в год и более)... **отнесено к объектам I категории**, т. е. к объектам, оказывающим значительное негативное воздействие на окружающую среду и относящимся к областям применения наилучших доступных технологий».

Почему предприятия по производству кирпича были отнесены к I категории.

Согласно ФЗ № 7 «Об охране окружающей среды» должен быть учтен уровень воздействия на окружающую среду. Но этого мы не находим в Постановлении Правительства РФ от 28.09.15 № 1029. Не находим потому, что заводы по производству кирпича (да и всей керамики) не фигурируют в государственных докладах о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации как отрасль, влияющая на состояние окружающей среды.

Согласно ФЗ № 7 «Об охране окружающей среды» также должен быть учтен «...уровень токсичности, канцерогенные и мутагенные свойства загрязняющих веществ, содержащихся в выбросах, сбросах загрязняющих веществ, а также классы опасности отходов производства и потребления». Но в Постановлении Правительства РФ от 28.09.15 г. № 1029 при отнесении заводов по производству кирпича к I категории об этом также не упоминается. Не упоминается потому, что в выбросах наших заводов нет загрязняющих веществ I или II класса опасности.

Согласно ФЗ № 7 «Об охране окружающей среды» также должна быть учтена «...классификация промышлен-

ленных объектов и производств». Об этом также ничего не сказано в Постановлении Правительства РФ от 28.09.15 г. № 1029, так как согласно Санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам (СанПиН) 2.2.1/2.1.1.1200-03, предприятия по производству кирпича относятся к III классу, для которого санитарно-защитная зона составляет всего 300 м (п. 7.1.4).

Предприятия по производству кирпича в соответствии с «Методическим пособием НИИ «Атмосфера» по расчету, нормированию и контролю выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух» в подавляющем большинстве относятся к III категории. И ни один завод не относится не только к I категории, но даже ко II категории.

Согласно тому же Постановлению Правительства РФ от 28.09.15 № 1029 заводы по производству кирпича с проектной мощностью 1 млн шт. в год и более относятся к объектам I категории. Но заводов с такой маленькой производительностью в России просто не существует.

Кроме этого, в утвержденную Росстандартом редакцию Информационно-технологического справочника по наилучшим доступным технологиям «Производство керамических изделий» заложены необоснованные обобщенные ограничения, касающиеся как удельных выбросов загрязняющих веществ, так и удельных энергозатрат. Конечно, не стоит в этом упрекать разработчика, ведь в отсутствие достаточного объема данных от предприятий при разработке проекта Справочника приходится обращаться к данным Справочника ЕС, которые, безусловно, не могут претендовать на идентичность с показателями российских предприятий.

Перечисленные выше несоответствия положений Постановления Правительства РФ от 28.09.15 г. № 1029 требованиям ФЗ № 7 «Об охране окружающей среды», отсутствие обоснованных технологических нормативов и показателей для различных видов продукции и сырья в Справочнике по НДТ вызвали достаточную жесткую реакцию отраслевого сообщества. Конечно, наиболее предпочтительным в такой ситуации станет вариант создания отсылочного норматива, например проект Справочника «Нормы технологического проектирования предприятий по производству кирпича», других справочников, определяющих нормы технологического проектирования для каждой из групп производств согласно Справочнику НДТ.

Обратимся к возможным причинам того, почему производство кирпича производительностью более 1 млн шт./год (или около 6,8 т/сут) были поставлены в I категорию наряду с предприятиями по производству чугуна и стали производительностью 60 т/сут, обработки черных металлов с использованием станов горячей прокатки производительностью 480 т/сут нерафинированной стали, по производству стекла и изделий из стекла производительностью 20 т/сут, цементного клинкера производительностью 500 т/сут, извести производительностью 50 т/сут, а также с предприятиями по добыче и обогащению железных руд, по производству кокса, ферросплавов, химических веществ и т. д.

Федеральным законом № 7 от 10 января 2002 г. «Об охране окружающей среды» (статья 4.2. п. 2 вступила в силу с 1 января 2015 г.) определено: «При установлении критериев, на основании которых отнесение объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к соответствующей категории, учитываются:

– уровни воздействия на окружающую среду видов хозяйственной и (или) иной деятельности (отрасль, часть отрасли, производство);

– *уровень токсичности, канцерогенные и мутагенные свойства загрязняющих веществ, содержащихся в выбросах, сбросах загрязняющих веществ, а также классы опасности отходов производства и потребления ...»*

Таблица 3

**Выбросы вредных (загрязняющих) веществ в атмосферу различными предприятиями
I категории опасности воздействия на окружающую среду**

Наименование предприятия	Валовые выбросы, тыс. т/год	Удельные выбросы, кг/т продукции
ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат»	55,1	20
ОАО «МЗ Электросталь»	5,5	
Крупнейшая в России и Европе линия по производству лицевого керамического кирпича мощностью 160 млн шт. в год	0,24	0,79
Все металлургические предприятия РФ	5 500	
Все кирпичные предприятия РФ	не более 60	

Сравним различные предприятия, находящиеся в I категории, по уровню воздействия на окружающую среду (табл. 3).

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что валовой выброс загрязняющих веществ всех кирпичных заводов составляет лишь 1% от валовых выбросов всех металлургических предприятий. Валовые выбросы крупнейшей в Европе линии по производству кирпича составляют лишь 0,4% от валовых выбросов Магнитогорского металлургического комбината, а по удельным выбросам – всего 4%.

Эти данные свидетельствуют о том, что даже очень крупные производители кирпича не могут сравниться по объемам выбросов и, соответственно, по уровню воздействия на окружающую среду с металлургическими предприятиями. Тем не менее они относятся к одной категории.

Если же сравнивать предприятия, отнесенные к I категории по уровню токсичности, канцерогенных и мутагенных свойств, содержащихся в выбросах загрязняющих веществ, то, например, для химической промышленности мы увидим следующую картину:

- при производстве серной кислоты в атмосферу в большом объеме поступают сернистый газ и сероуглерод;
- предприятия по производству азотных удобрений загрязняют атмосферу оксидом азота, азотной и азотистой кислотами;
- производства красителей, вискозы, фотопленки, целлюлоида загрязняют воздух оксидом азота;
- заводы по производству пестицидов, органических красителей, соды, соляной кислоты, уксусной кислоты являются источником выброса хлора;
- предприятия по производству эмали выбрасывают соединения фтора;
- заводы, производящие синтетический каучук, выбрасывают в воздух изопрен, толуол, ацетон;
- предприятия по производству соды – аммиак, оксиды фосфора, диоксид серы;
- нефтеперерабатывающие предприятия являются источниками загрязнения воздуха углеводородами, сероводородом, оксидом углерода.

Предприятия химической промышленности логично относятся к I категории как загрязнители атмосферного воздуха веществами 1-го и 2-го класса опасности. Но как в одной категории с ними оказались заводы по производству кирпича, выбрасывающие в атмосферу вещества не выше 3-го класса опасности?

Отдельно следует выделить выбросы пыли в атмосферу. Из подотраслей промышленности строительных материалов «лидером» является цементная промышленность, предприятия которой ежегодно выбрасывают в окружающую среду более 27 млн т пыли. По сравнению с ними выбросы кирпичных производств находятся ниже уровня статистической погрешности.

Использование воды и сброс загрязняющих веществ со сточными водами.

Металлургические предприятия на производство 1 т проката расходуют 180–200 м³ воды. В зависимости от вида производства, удельный расход воды в металлургии производстве составляет от 7,5 до 96 м³/т продукции. Всего в металлургической промышленности удельный расход воды составляет 240 м³/т продукции, в том числе свежей – 20 м³/т продукции [1]. Суточный оборот воды на отдельных предприятиях достигает 3 млн м³ и более.

Сточные воды металлургических предприятий загрязнены взвешенными частицами, образующимися при очистке от золы, пыли и других твердых материалов. Сточные воды прокатного производства загрязнены маслами, эмульсией и травильным раствором.

На долю химической отрасли приходится менее 5% суммарного объема свежей воды, используемой промышленностью России. Более существенен ее вклад в сброс загрязненных сточных вод – 20% общепромышленного сброса.

Сброс загрязненных сточных вод предприятий химической промышленности составляет 1,5–1,7 км³ в год. Несмотря на наличие на предприятиях системы очистных сооружений, через многочисленные накопители продолжается загрязнение подземных вод. Со сточными водами предприятий химической промышленности в гидросферу поступают: нефтепродукты, взвешенные вещества, азот общий и аммонийный, нитраты, нитриты, хлориды, сульфаты, фосфор общий, цианиды, роданиды, кадмий, кобальт, марганец, медь, никель, ртуть, свинец, хром, цинк, сероводород, сероуглерод, формальдегид, фенолы, поверхностно-активные вещества, пестициды и др.

Нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ), относящиеся к крупнотоннажным производствам, выпускают горючие и смазочные материалы, битумы, электродный кокс, ароматические углеводороды. Со сточными водами НПЗ в поверхностные воды поступает значительное количество нефтепродуктов, сульфатов, хлоридов, соединений азота, фенолов, солей тяжелых металлов.

Кирпичные предприятия на производство 1 т кирпича используют от 0,077 до 0,67 м³ воды, а на предприятиях полусухого формования вода в производстве не используется.

Сточные производственные воды при производстве кирпича вообще не предусмотрены самой технологией.

Таким образом, по показателям сброса загрязняющих веществ производство кирпича может быть отнесено только к IV категории.

Промышленные отходы.

Горно-обогатительные комбинаты металлургической промышленности занимают около 1000 га. Площадь земельных угодий, нарушенных горными работами, за-

нятая отвалами, золо- и шламонакопителями, составляет примерно 130 тыс. га. В металлургическом производстве образуется большое количество твердых отходов, которые складываются на больших площадях и занимают тысячи гектаров полезных земель. В них накоплено 500 млн т шлаков и ежегодно прибавляется 80 млн т. На металлургических предприятиях образуется около 3 млн т отходов, из них утилизируется 34%. Из-за ветров происходит постоянное пыление отвалов, что приводит к загрязнению воздушного бассейна. Осадки (дожди, снег) вымывают из отвалов элементы и соединения, что приводит к загрязнению почвы. В итоге даже освобожденные из-под отвалов земли становятся непригодными для сельскохозяйственного использования, образуются так называемые «индустриальные пустыни».

В горнодобывающей промышленности полнота извлечения из недр такова: уголь – 60–70%, нефть и природный газ – 40–45%, руды цветных и черных металлов – 70–75%. Разубоживание руд и углей достигает 25–30%, что требует после их обогащения значительных площадей для размещения хвостохранилищ [2].

Кирпичные предприятия обычно занимают небольшие площади (около 25 га). При производстве кирпича не требуется создания хранилищ отходов. Более того, кирпичная промышленность одна из немногих способна перерабатывать многотоннажные отходы теплоэнергетики, добывающих отраслей промышленности в экологически безопасную продукцию. При этом отходами производства является только бой кирпича (98% всех образующихся отходов), который является отходом 5-го класса опасности и используется в основном для собственных нужд предприятий – для отсыпки дорог.

Очевидно, что по промышленным отходам кирпичные производства никак нельзя ставить в один ряд с металлургическими или химическими комбинатами.

Сравнив предприятия различных отраслей, отнесенные к I категории по уровню воздействия на окружающую среду, классам опасности отходов, выбросов и стоков, нам не удалось найти аргументов, позволяющих отнести заводы по производству кирпича ни к I, ни ко II категории.

Позиция АПКМ по сложившейся ситуации:

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство керамических изделий» явился первым значительным шагом в попытке анализа текущей ситуации на предприятиях по степени воздействия на окружающую среду. Разработчиком проведена значительная аналитическая работа, в том числе с использованием опыта ЕС.

2. К предложенным АПКМ показателям потребления энергии и текущей эмиссии по выбросам необходимо добавить отсылку к нормам технологического проектирования предприятий (проект информационно-технического Справочника «Нормы технологического проектирования предприятий по производству кирпича») согласно классификации Справочника НДТ «Производство керамических изделий», которые определяют абсолютные значения по объемам допустимых выбросов, энергоемкости и другим важнейшим характеристикам в зависимости от характеристик предприятий по объему и видам выпускаемой продукции, используе-

мого топлива и качественным характеристикам сырья. Закладываемые сегодня в проекте Справочника НДТ технические и технологические параметры не имеют достаточного обоснования.

3. В Постановление Правительства РФ от 28.09.15 г. № 1029 необходимо внести дополнения (корректировки) в части, касающейся производства кирпича: предприятия по производству кирпича с годовым объемом производства менее 75 тыс. т однозначно отнести к III–IV категориям (в качестве обоснования приведенного объема стоит заметить, что абсолютно нерентабельным признано строительство заводов с производительностью менее 30 млн шт. усл. кирпича в год, что соотносится с приведенными значениями объема выпуска продукции в тоннах), оставив в I категории только те предприятия, которые в составе ЗВ имеют вещества по 1-му и 2-му классам опасности.

4. Для развития отечественного машиностроения, призванного удовлетворить потребности российских предприятий при реализации мер, направленных на снижение степени воздействия на окружающую среду в соответствии с требованиями Справочника НДТ, возможно предусмотреть меры стимулирующего характера в виде субсидий для заимствованных средств, снижающих процентную ставку до 0%. Такая мера определяется тем, что предприятие, внедряющее на своем производстве систему НДТ, лишь снижает степень воздействия на окружающую среду, что не влияет ни на рост производительности, ни на качественные характеристики выпускаемой продукции. То есть заемные средства, затраченные на реализацию мероприятий по соответствию требованиям НДТ, не могут и не будут создавать для предприятий дополнительной добавленной стоимости и конкурентных преимуществ на рынке строительных материалов.

Вместо послесловия. На разработку аналогичного Справочника по НДТ Евросоюзу потребовалось более 10 лет, и тем не менее, он имеет статус всего лишь справочного материала, т. е. необязательного документа. В соответствии со ст. 2 п. 3 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации» «...информационно-технический справочник – документ национальной системы стандартизации...», выполнение его требований является обязательным. Поскольку за информационно-техническими справочниками по НДТ в РФ закреплён статус документов национальной системы стандартизации, то и закладываемые в него нормативы должны быть обоснованы. Обоснование таких нормативов АПКМ видит в разработке информационно-технических справочников «Нормы технологического проектирования предприятий по производству... (кирпича, плитки и т. д.)», что позволит избежать многих ошибок и недоразумений на пути гармонизации стандартов ЕС и РФ и, самое главное – не нанести вред целой отрасли производства строительных материалов.

АПКМ выражает особую признательность своим участникам, которые активно работали над положениями проекта Справочника и предложенными замечаниями, а также коллективу Казанского государственного архитектурно-строительного университета (КазГАСУ), который совместно с АПКМ готовил замечания к проекту Справочника в диалоге с производителями стеновой керамики Республики Татарстан.

Список литературы

1. Большина Е.П. Экология металлургического производства. Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012. 155 с.
2. Горшков С.П. Концептуальные основы геоэкологии. Смоленск: СГУ, 1998. 288 с.

References

1. Bol'shina E.P. Jekologija metallurgicheskogo proizvodstva [Ecology of metallurgical production]. Novotroick: NITU MISiS, 2012. 155 p.
2. Gorshkov S.P. Konceptual'nye osnovy geojekologii [Conceptual fundamentals of geoeology]. Smolensk: SGU, 1998.288 p.

Организатор: **СТРОИТЕЛЬНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ**
научно-технический журнал

При поддержке: **LINGI** **HÄNDLE**
MADE IN GERMANY ZMB BRAUN

Генеральный спонсор:

LSR ЛСР
Стеновые

1–2 ИЮНЯ 2016
ЧЕЛЯБИНСК, РОССИЯ
ГРАНД ОТЕЛЬ «ВИДГОФ»

ON JUNE 1–2, 2016
CHELYABINSK, RUSSIA
GRAND HOTEL «VIDGOF»

XIV

THE SCIENTIFICALLY-PRACTICAL CONFERENCE
«DEVELOPMENT OF THE CERAMIC INDUSTRY OF RUSSIA»

KERAMTEX



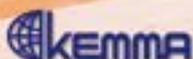
Партнеры МИАП KERAMTEX / KERAMTEX' partners



Ceramitec

01.06.2016

Посещение кирпичного завода КЕММА и глиняного карьера Челябинского Рудуправления
VISIT KEMMA BRICK-PLANT AND CLAY PIT OF CHRU (UVELKI)



02.06.2016

Пленарное заседание/Plenary session
Гала-ужин с вручением профессиональных наград в ресторане «Купол»
CERAMIC AWARDS DINNER AT RESTAURANT «KUPOL»

Руководитель проекта – Юмашева Елена Ивановна
Менеджер проекта – Лескова Елена Львовна

Россия, 127434, Москва, Дмитровское шоссе, д. 9, стр. 3
Тел./факс: +7 (499) 976-22-08, 976-20-36, моб. +7 (910) 437-03-98

www.rifsm.ru

mail@rifsm.ru

www.keramtex.ru

Об опыте реконструкции действующего кирпичного производства в условиях экономического кризиса

В условиях затяжного экономического кризиса предлагаемые российскими банками условия кредитования стали для предприятий неприемлемыми. Это обуславливает все большее внимание к технологии поэтапной технической реконструкции без остановки производства. На примере Чайковского кирпичного завода (Пермский край) показана возможность проведения реконструкции действующего производства путем комбинации отечественного и зарубежного оборудования без привлечения кредитных ресурсов. Важной особенностью данной схемы является оценка эффективности (повышение качества продукции, снижение себестоимости, оптимизация энергопотребления) каждого этапа реконструкции и корректировка следующих этапов. Особую роль в планировании реконструкции предприятия по данной схеме играет взаимодействие технических служб завода и компаний – поставщиков оборудования. По мнению сотрудников предприятия, значительную методическую и организационную помощь в вопросах обмена опытом с коллегами других кирпичных заводов оказывают мероприятия Международного информационно-аналитического проекта КЕРАМТЭКС.

Ключевые слова: энергосбережение, ресурсосбережение, оптимизация производства, автоматизация, модернизация, поэтапная реконструкция, кирпич керамический, Чайковский кирпичный завод.



Кризис экономики заставил руководство многих кирпичных заводов пересмотреть планы реконструкции, которые до недавнего времени основывались в основном на партнерстве с зарубежными инжиниринговыми и машиностроительными фирмами. В настоящее время, когда кредитные ресурсы стали недоступны промышленным предприятиям из-за высокой кредитной ставки, а курс доллара и евро сделал европейское производственное оборудование практически недостижимой мечтой, реконструкция действующих кирпичных заводов стала весьма проблематичной.

Однако это не означает, что реконструкция действующих кирпичных производств остановилась. И значительную информационную и организационную роль в этом процессе играют мероприятия МИАП КЕРАМТЭКС, направленные на всемерную поддержку российских производителей керамических стеновых материалов.

Проведение научно-технических семинаров в регионах, направленных на обсуждение насущных задач отрасли, стало традицией с 2010 г. **17–18 ноября 2015 г. в г. Чайковском Пермского края по приглашению директора ООО «Производственное объединение «Кирпичный завод» А.Л. Костюковича состоялась очередная научно-технический семинар «Опыт реконструкции действующего кирпичного завода».** Спонсором семинара выступила французская компания CLEIA SAS. В его работе приняли участие руководители и ведущие специалисты кирпичных заводов Московской, Новосибирской, Ростовской, Челябинской областей, Пермского и Красноярского краев, Республики Чувашия.

В ходе работы участники семинара посетили Чайковский кирпичный завод, где ознакомились с результатами реконструкции предприятия, которую проводили без привлечения кредитных средств и без остановки производства. Большое впечатление на специалистов произвела роботизация садки кирпича на печные вагонетки, а также результаты оптимизации работы камерной печи.

На пленарном заседании в основном были представлены доклады о вариантах реконструкции предприятий, возможном сочетании российского и зарубежного оборудования, оптимальном планировании реконструкции и оценке эффективности каждого этапа.

Конечно, после посещения производства коллеги с нетерпением ждали доклада технического директора Чайковского кирпичного завода **С.В. Серебrenникова**. Вначале он кратко рассказал об истории завода, который был построен в 1993 г. и имел производительность всего 10 млн шт. полнотелого рядового кирпича в год. В 2009 г. была построена вторая очередь, в результате чего, предприятие стало одним из крупных производителей, лидеров по ассортименту и качеству полнотелого кирпича на рынке керамических строительных материалов в Уральском регионе с производительностью 65 млн шт. усл. кирпича в год.

Упор на качество продукции был сделан с самого начала: на достаточно простом оборудовании удалось добиться выпуска полнотелого кирпича с хорошим качеством. В настоящее время Чайковский кирпичный завод является единственным на Урале, выпускающим кирпич М200 с морозостойкостью в 75 циклов широкой цветовой гаммы, что дает конкурентные преимущества и позволяет расширить географию поставок.

Сергей Вильгельмович обратил внимание коллег на то, что завод изначально строился с прицелом на дальнейшее развитие. На заводе имеется запас площади, что позволяет маневр технических решений и комплектации оборудования. Кроме того, было приятно услышать, что знакомство с будущими партнерами по реконструкции состоялось на одной из конференций КЕРАМТЭКС.

На первом этапе было принято решение автоматизировать процесс формирования пакетов и садки на печные вагонетки, а также разгрузки печных вагонеток. Одним из главных критериев была быстрая окупаемость проекта. Задача осложнялась неудобной формой сушильной тележки. Идею устройства для ее разгрузки «подсмотрели» на одном из заводов, нашли предприятие, которое его изготовило, кое-что доработали своими силами. И дело пошло.

Техническое предложение компании CLEIA отличалось компактностью, относительно небольшим количеством приводов и оригинальным решением сборки сразу двух пакетов, обеспечивающим необходимую производительность. Окупаемость проекта составила 2,5 года, снизилось количество брака при перекладке кирпича.

В 2014 г. назрела необходимость замены прессы СМК-217. Выбор был сделан в пользу экструдера турецкой компании МАК-САН. Замена прессы обусловила замену резчика. В результате вместо роторного резчика СМ-5м симферопольского завода был установлен многострунный резчик компании «Росстром». Замена экструдера и резчика произвели за 20 дней без остановки производства.

После очередного этапа реконструкции появилась возможность не просто увеличить мощность предприятия, но и начать выпуск нового вида продукции – камня формата 2,1 НФ. Дальнейшее увеличение формата требует замены сушильных вагонеток. Эту задачу также планируется решать.

Представитель компании CLEIA **Р. Свинцкий** рассказал об опыте работы с Чайковским кирпичным заводом, а также о предложениях для частичной или поэтапной реконструкции кирпичных заводов. Компания готова взять на себя реконструкцию любого участка кирпичного производства от подготовки сырья до упаковки продукции.

Вице-президент турецкой компании «МАК-САН» **А. Тосуноглу** выступил совместно со своим партнером, представляющим компанию в России, ген. директором компании «РосСтромАвтоматика» И.О. Фришко. Он рассказал о возможностях компании по поставке оборудования, его характеристиках и особенностях эксплуатации. Кроме прессового, компания выпускает широкий спектр массоперерабатывающего оборудования на собственном машиностроительном производстве. Она является лидером машиностроения для кирпичной промышленности в Турции. Конечно, существенным преимуществом турецкого оборудования в последнее время стала его доступная по сравнению с европейским цена.

Большой интерес участников семинара вызвали предложения российских производителей оборудования и инжиниринговых услуг. Свое видение реконструкции действующих кирпичных производств представил ведущий инженер старейшего отечественного научно-исследовательского институт НИИСтроммаш (г. Гатчина Ленинградской обл.) **В.М. Соловьев**.

Выступление директора ТД «ИНТА-СТРОЙ» **В.Ф. Мальцева** было посвящено оборудованию, разработанному Институтом новых технологий и автоматизации промышленности строительных материалов, и успешно работающему на кирпичных заводах (глиноперерабатывающий комплекс «Каскад», мельница «Вьюга» и др.).

Традиционное для мероприятий МИАП КЕРАМТЭКС неформальное общение позволило участникам семинара обсудить наболевшие вопросы открыто и разносторонне. Многие из них отмечали, что формат семинаров удачно дополняет ежегодную конференцию, так как позволяет заводам, расположенным в различных регионах, особенно небольшой мощности, принимать участие в жизни отрасли и успешно пользоваться информацией и опытом профессионального сообщества.



УДК 666.972:539.2

Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru), И.С. ПОЛЯНСКИХ¹, канд. техн. наук,
Г.Н. ПЕРВУШИН¹, д-р техн. наук; Г. СКРИПКЮНАС², профессор (gintautas.skripkiunas@vgtu.lt);
И.А. ПУДОВ¹, канд. техн. наук, Е.А. КАРПОВА¹, магистрант

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426000, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

² Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса (10223, Литовская Республика, г. Вильнюс, Саулетики, 11)

Структурная модификация новообразований в цементной матрице дисперсиями углеродных нанотрубок и нанокремнеземом

Комплексные нанодисперсные системы с использованием многослойных углеродных нанотрубок и нанодисперсного кремнезема оказывают существенное влияние на процессы гидратации, схватывания и твердения строительных композитов, в дальнейшем предопределяя их долговечность. Установлено, что основной эффект от модификации цементной матрицы в случае введения комплексных нанодисперсных систем обеспечивается за счет направленного воздействия на процессы гидратации и последующей кристаллизации новообразований. Отмечается, что при введении дисперсии углеродных нанотрубок совместно с нанодисперсным кремнеземом происходит структурирование вяжущей матрицы с образованием плотной бездефектной оболочки из кристаллогидратных новообразований по поверхности твердых фаз, обеспечивающей достижение прочной вяжущей матрицы в цементном бетоне.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, нанокремнезем, цементная матрица, кристаллогидратные новообразования.

G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru), I.S. POLIANSKICH¹, Candidate of Sciences (Engineering),

G.N. PERVUSHIN¹, Doctor of Sciences (Engineering); G. SKRIPKIUNAS², Professor (gintautas.skripkiunas@vgtu.lt);

I.A. PUDOV¹, Candidate of Sciences (Engineering), E.A. KARPOVA¹, Master Student

¹ Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

² Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius)

Structural Modification of New Formations in Cement Matrix Using Carbon Nanotube Dispersions and Nanosilica

Complex nanodispersed systems with multi-walled carbon nanotubes and nanodispersed silica have a significant impact on the processes of hydration, setting and hardening of construction composites predetermining their durability. Show that the main effect of the modification of cement matrix in the case of adding complex nanodispersed systems is provided by the directed influence on the processes of hydration and subsequent crystallization of new formations. It is noted that, carbon nanotube dispersion and nanosized silica being added, the binding matrix is structured forming a perfect dense shell from crystalline hydrate new formations on the surface of solid phases that provides strong binding matrix in cement concrete.

Keywords: carbon nanotubes, nanosilica, cement matrix, crystalline hydrate new formations.

Углеродные нанотрубки (УНТ) впервые были синтезированы в 1952 г. (рис. 1) сотрудниками ИФХЭ РАН Л.В. Радужкевичем и В.М. Лукьяновичем [1]. Основные свойства УНТ систематически описаны Сумио Ииджимой, обнаружившим их в 1991 г. как побочный продукт синтеза фуллерена [2]. Авторами по оригинальной запатентованной [3] технологии были синтезированы углеродные нанотрубки (методика описана в статье [4]). Полученные наноструктуры использовались для модификации структуры ячеистого бетона неавтоклавно твердения, при этом было показано, что УНТ повышают прочность газобетона на 70%, одновременно отмечена стабилизация структуры пор по размерам и снижение средней плотности ячеистого бетона [5]. В дальнейших работах [6, 7] установлено: введение УНТ меняет не только структуру, но и состав гидросиликатов кальция (ГСК), формирующих основные показатели свойств цементных бетонов плотной структуры.

Гидросиликаты кальция — основные компоненты цементного камня на наноуровне, характер структуры которых является определяющим для показателей прочности и долговечности цементного бетона. Известны работы, в которых приводятся результаты исследований по изменению морфологии кристаллогидратов на основе гидросиликатов кальция за счет введения в состав твердеющей цементной матрицы нанодисперсных модификаторов на основе углеродных наносистем [8–10]. Используя нанодисперсный модификатор, можно управлять кинетикой взаимодействия между цементными минералами и водой затворения, влиять на состав и структуру ГСК, повысить степень поликонденсации кремнекис-

Carbon nanotubes (CNT) were first synthesized in 1952 (Fig. 1) by the members of Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich [1]. The main properties of CNT were systematically described by Sumio Iijima who discovered them in 1991 as a by-product of fullerene synthesis [2]. The authors of the given study have synthesized carbon nanotubes using an original technology presented in patent [3] the technique of which is described in article [4]. The produced nano structures were used to modify the structure of non-autoclaved cellular concrete. It was also shown that CNT increase the strength of aerated concrete by 70%, while the stabilization of the pore structure with their size and the decrease of the average density of aerated concrete are noted [5]. Further studies [6, 7] found that adding CNT changes not only the structure but also the composition of calcium hydrosilicates (CHS) that form the main values of the properties of dense cement concrete.

Calcium hydrosilicates are the main components of cement hydration at the nanoscale. The nature of their structure determines the values of strength and durability of cement concrete. There are some works which present the results of the studies of the changes in the morphology of crystalline hydrates based on calcium hydrosilicates due to adding nanodispersed modifiers based on carbon nanosystems to the hardening cement matrix [8–10]. Using a nanodispersed modifier can control the kinetics of the interaction between cement minerals and mixing water, influence the composition and structure of CHS, increase the degree of polycondensation of silicon-oxygen anions of calcium hydrosilicates. Thus, in the process of modification of cement matrix with CNTs one of

лородных анионов гидросиликатов кальция. Таким образом, при модификации цементной матрицы УНТ одним из основных вопросов является направленное регулирование процессов поликонденсации кремнекислородных анионов с целью усиления границ контактных зон и, таким образом, обеспечение повышения прочности, водонепроницаемости и морозостойкости бетона.

В обзоре работ в области использования УНТ [11–13] отмечается, что большинство исследователей роль нанотрубок сводят к наноармированию структуры цементного камня, при этом приводятся микроstructures, в которых присутствуют углеродные нанотрубки, находящиеся в физическом контакте с гидросиликатами кальция (ГСК) или располагающиеся в микротрещинах. Количество модифицирующих нанотрубок превышает 0,05% от массы вяжущего, что, по-видимому, связано с недостаточной дисперсией их, несмотря на использование различных методов дисперсации и применение сурфактантов при приготовлении водных дисперсий.

Многие работы предполагают применение для модификации цементного бетона двух и более наносистем, при этом чаще всего в качестве второй добавки используется нанокремнезем [14–17], который за счет проявления синергетического эффекта от совместного использования с УНТ интенсифицирует процессы формирования ГСК, уплотняя структуру цементного камня. В то же время эти системы способны существенно изменять структуру межфазных границ в цементных композитах за счет кристаллизации новообразований ГСК по поверхности твердой фазы с формированием плотных оболочек, связывающих компоненты цементного бетона. При этом резко усиливается роль нанокремнезема, который связывает гидроксид кальция с образованием ГСК, способствуя дополнительному уплотнению малосвязанных новообразований.

Таким образом, введение в состав бетона частиц наноразмерного уровня позволяет управлять процессами гидратации и формирования структуры твердеющего цементного камня на наноуровне, обеспечивая направленное формирование макроstructures для достижения необходимых показателей свойств бетона. В то же время не совсем ясна природа самоорганизации микроstructures цементного бетона при введении наносистем, в особенности УНТ, обеспечивающей формирование высокопрочного цементного камня из первоначально малосвязанных между собой кристаллогидратных новообразований.

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) применялись в виде водной дисперсии «Vulvek 100» (ООО «Новый дом», г. Ижевск), приготавливаемой на основе премикса Graphistrength™ Masterbatch CW2-45 французской фирмы Arkema Group Co. Дисперсация премикса, содержащего 55% карбоксилметилцеллюлозы и 45% МУНТ, производилась в высокоскоростной бисерной мельнице-мешалке.

В качестве вяжущего использовался портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Н ЗАО «Невьянский цементник»; мелкий заполнитель – песок овражный Сельчинского месторождения (Удмуртия), удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736; крупный заполнитель – щебень из дробленого речного гравия фракции 5/20 Камского месторождения, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 8267.

Аморфный высокодисперсный кремнезем представлял собой смесь, включающую 90% микрокремнезема МК-85 (г. Тула) со средним размером частиц 300 нм и 10% синтетического нанокремнезема Nanosilika (г. Каир) со средним размером частиц 15 нм.

Микроstructure полученных образцов исследовалась с помощью растровых электронных микроскопов JSM-7600F фирмы «JEOL» и PhenomG2 Pure.



Рис. 1. Углеродные нанотрубки, обнаруженные в 1952 г. сотрудниками ИФХЭ Л.В. Радускевичем и В.М. Лукьяновичем [1]

Fig. 1. Carbon nanotubes found in 1952 by the members of Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich [1]

the main issues is the directed regulation of the processes of polycondensation of silicon-oxygen anions in order to strengthen the borders of the contact areas and provide the increased strength, water- and frost-resistance of concrete.

In the review of the works about the use of CNTs [11–13] it is noted that most researchers limit the role of nanotubes to the nanoreinforcing of the hardened cement structure considering the microstructures containing carbon nanotubes, which are in physical contact with calcium hydrosilicates (CHS) or located in microcracks. The amount of the modifying nanotubes exceeds 0.05% of weight of the binder, which is apparently caused by their insufficient dispersing, despite using various dispersing methods and applying surfactants for aqueous dispersions.

A lot of works suggest using two or more nanosystems for the modification of cement concrete, nanosilica being used as the second additive in most cases [14–17], which due to the synergistic effect from being used with CNTs intensifies the processes of CHSs forming, densifying the structure of hardened cement. At the same time, these systems can significantly change the structure of the interphase boundaries in cement composites due to the crystallization of new CHS formations on the surface of the solid phase with the formation of dense shells that connect the components of cement concrete. This dramatically increases the role of nanosilica which binds calcium hydroxide to form CHS contributing to extra densifying of lowly cohesive new formations.

Thus, adding nano-sized particles to the concrete composition enables the control of the processes of hydration and formation of the hardening cement structure at the nanoscale, providing the directed formation of the required macrostructure to achieve the required properties of concrete. At the same time the nature of self-organization of the cement concrete microstructure is not clear, nanosystems being added, especially CNT that provide the formation of high-strength hardened cement from the originally lowly cohesive new crystalline hydrate formations.

Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were used as an aqueous dispersion of Vulvek 100 (“Novyy Dom”, LLC (Izhevsk)) prepared on the basis of Graphistrength™ Masterbatch CW2-45 premix produced by Arkema Group Co.

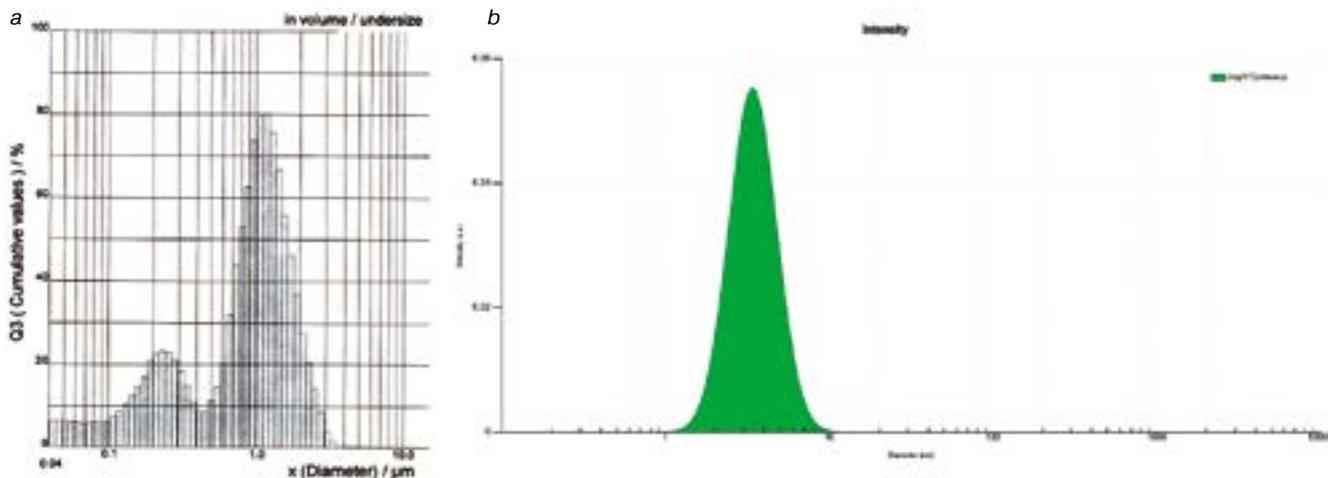


Рис. 2. Распределение многослойных углеродных нанотрубок в водной дисперсии: а – после обработки в высокоскоростной бисерной мельнице; б – после дополнительной обработки ультразвуком

Fig. 2. Distribution of multi-walled carbon nanotubes in aqueous dispersion: a – after processing in a high-speed bead mill, b – after additional ultrasound processing

Основной проблемой, от решения которой зависит дальнейшее продвижение технологий модификации цементных бетонов углеродными нанотрубками, является получение устойчивой дисперсии, способной длительное время не подвергаться расслаиванию за счет коагуляции УНТ. Она решается за счет диспергации УНТ в водных растворах поверхностно-активных веществ под воздействием ультразвука [9, 18]. Применение высокоскоростных бисерных мельниц позволяет улучшить диспергирование МУНТ и использовать получаемые дисперсии в промышленных масштабах [7], в то же время в такой дисперсии объем диспергированных нанотрубок не превышает 20–25%, остальной объем частиц находится в пределах нескольких микрометров (рис. 2, а). Дополнительная обработка этой дисперсии ультразвуком позволяет диспергировать нанотрубки до нанометровых размеров (средний размер частиц соответствует 25 нм). При этом, судя по среднему размеру частиц (рис. 2, б), происходит не только разделение нанотрубок, но и их разрушение, возможно и расслоение многослойных нанотрубок.

Анализ влияния дисперсии на механические показатели цементного камня в составе бетона показал повы-

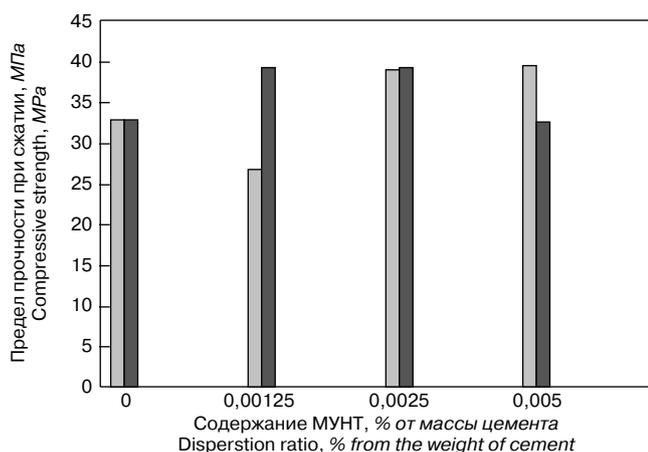


Рис. 3. Прочность при сжатии цементного бетона, модифицированного дисперсией МУНТ: ■ – приготовленной на высокоскоростном бисерном смесителе; ■ – после дополнительной обработки дисперсии в течение 20 мин ультразвуком

Fig. 3. Compressive strength of cement concrete modified with MWCNT: ■ – dispersion produced with high-speed bead mixer; ■ – after ultrasound processing of the dispersion for 20 min

French company. The premix containing 55% of carboxymethylcellulose and 45% of MWCNT was dispersed in a high-speed bead mill mixer.

The binder used was Portland cement of CEM I 42.5N JSC “Nevyansky Cementnik”; the fine aggregate – ditch sand from Selychinskoye deposit (Udmurtia) meeting the requirements of GOST 8736; coarse aggregate – crushed gravel from river gravel of 5/20 fraction meeting GOST 8267 from Kama deposit.

The amorphous finely-dispersed silica includes a mixture comprising 90% of microsilica MK-85 (Tula) with an average particle size of 300 nm and 10% of synthetic nanosilica Nanosilika (Cairo) with an average particle size of 15 nm.

The microstructure of the produced samples was studied with a scanning electron microscope JSM-7600F of JEOL and Phenom G2 Pure.

The main task, the solution of which determines further development of technology of cement concrete modification by means of carbon nanotubes, is to produce a stable dispersion that would not be broken down for a long time due to the CNT coagulation. This task is solved by dispersing CNTs in aqueous solutions of surfactants when exposed to ultrasound [9, 18]. Using high-speed bead mill can improve dispersing MWCNT and apply the produced dispersions on an industrial scale [7]. At the same time, in such dispersion the amount of nanotubes does not exceed 20–25%, the remaining volume of the particles is located in the range of several micrometers (Fig. 2, a). The additional processing of this dispersion with ultrasound provides dispersing nanotubes to nano-

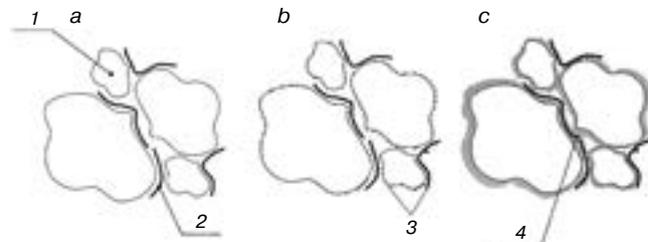


Рис. 4. Схема структуризации цементного камня при модификации УНТ: а – распределение УНТ в цементном камне после затвердения; б – структурирование граничных слоев; в – формирование пространственной упаковки из ГСК. 1 – частицы цементного клинкера; 2 – углеродные нанотрубки; 3 – новообразования на основе ГСК; 4 – структурированные граничные слои

Fig. 4. Scheme of the structuring of the setcement modified with CNTs: a – distribution of CNT in the setcement after tempering; b – structuring of boundary layers; c – forming of the special packing from CHS; 1 – particles of cement clinker; 2 – carbon nanotubes; 3 – new formations based on CHS; 4 – structured boundary layers

шение прочности, которое находится в прямой зависимости от времени ультразвуковой обработки дисперсии (рис. 3, б). Проведенные исследования показывают, что концентрация нанотрубок в цементном камне может быть ограничена значениями 0,00125% от массы портландцемента, при этом показатели прочности цементного камня не будут уступать значениям, приведенным на рис. 3, а.

Учитывая разрушение многослойных УНТ при такой совмещенной технологии диспергации, необходима интерпретация повышения прочности цементной матрицы, так как традиционная ссылка на nanoармирование цементной матрицы углеродными нанотрубками в данном случае становится недостаточно корректной. Основным эффектом от модификации цементного камня в этом случае обеспечивается за счет структуризации кристаллогидратных новообразований на основе ГСК. При этом посредством контактных взаимодействий структурированных граничных слоев формируются пространственные каркасные ячейки в структуре модифицированной матрицы. Большое число точечных контактов обеспечивает формирование предельно наполненной системы, в которой коллективный переход к сцеплению в ближнем порядке вызывает упрочнение структуры модифицированной вяжущей матрицы за счет образования пространственной упаковки ГСК (рис. 4). Таким образом, достигается получение плотной и прочной минеральной матрицы, обеспечивающей создание долговечного композиционного материала строительного назначения.

Поэтому необходимо обратить внимание на микроструктуру новообразований в затвердевшей цементной матрице, и прежде всего на морфологию и состав ГСК. При формировании цементного камня кристаллогидраты покрывают поверхность твердой фазы в составе цементного бетона тонким 3–10 мкм слоем новообразований плотной структуры (рис. 5, а), образуя высокопрочные оболочки, которые объединяют в каркас составляющие бетона. В случае «обнажения» углеродных нанотрубок при образовании усадочных трещин происходит интенсивное зарастание поверхности нанотрубок гидросиликатами кальция (рис. 5, б). Углеродные нанотрубки, таким образом, в определенных случаях способны обеспечивать «самозалечивание» трещин новообразованиями, кристаллизация которых стимулируется поверхностью нанотрубок.

Использование комплексной добавки, включающей наряду с дисперсией МУНТ микрокремнезем МК-85 со средним размером частиц 300 нм в сочетании с нанокремнеземом Nanosilika со средним размером частиц 15 нм, приводит к уплотнению структуры цементного камня гидросиликатными новообразованиями в пространстве между структурированными оболочками, формирующимися в присутствии микрокремнезема в виде «гроздей» (рис. 5, с) и дополнительно уплотняющими вяжущую матрицу в составе цементного бетона. Формирование такой структуры приводит к существенному повышению прочности цементного в составе модифицированного бетона [19].

Таким образом, применение комплексных добавок, включающих многослойные углеродные нанотрубки и нанодисперсный кремнезем, существенным образом изменяет структуру цементного камня в модифицированном бетоне за счет направленной кристаллизации новообразований на основе гидросиликатов кальция, стимулируя их кристаллизацию поверхности твердофазных составляющих бетона. Выявлено, что при введении дис-

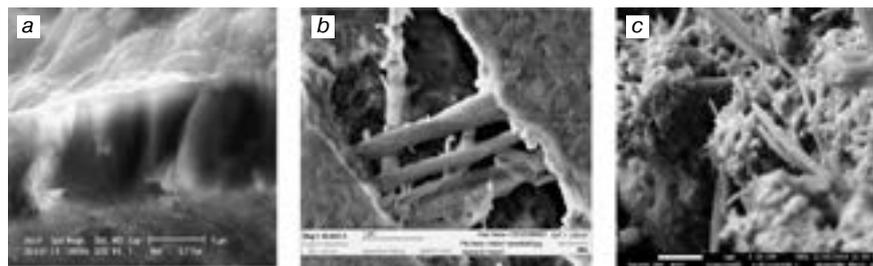


Рис. 5. Микроструктура цементной матрицы, модифицированной углеродными нанотрубками в цементном бетоне с новообразованиями плотной структуры: а – по поверхности кварцевого песка; б – углеродные нанотрубки в усадочной трещине, покрытые слоем гидросиликатов кальция; с – фрагмент микроструктуры с уплотняющими гроздеподобными новообразованиями

Fig. 5. Microstructure of the cement matrix modified with carbon nanotubes in cement concrete with dense new formations: а – on the surface of quartz sand; б – carbon nanotubes in a shrinkage crack coated with calcium hydrosilicates; с – fragment of microstructure with a particle of nanosilica

meter size (the average particle size is 25 nm). Thus, according to the average particle size (Fig. 2, б), nanotubes do not only separate, but also are destructed and possibly broken down.

The analysis of the influence of dispersion on mechanical properties of set cement in the composition of fine concrete shows the increase in strength, which is in direct proportion to the duration of ultrasonic processing of dispersion (Fig. 3, б). The conducted studies show that the concentration of nanotubes in the set cement matrix can be limited to 0.00125% from the weight of Portland cement, and the strength values of the hardened cement will not yield to the values shown in Fig. 3.

Taking into account the destruction of multi-walled CNTs with such combined dispersing technology, it is necessary to interpret the strength increase of the cement matrix as in this case the traditional reference to nano-reinforcing of the cement matrix by means of carbon nanotubes is not correct enough. The main effect of the modification of set cement in this case is provided by structuring the new crystalline hydrate formations based on CHS. At the same time due to the contact interactions of the structured boundary layers the spatial frame cells are formed in the structure of the modified matrix. A large number of point contacts ensure the formation of extremely filled system in which the collective transfer to adhesion in a short-range order leads to the hardening of the structure of the modified binding matrix due to the formation of spatial packing of CHS (Fig. 4). This leads to a dense and strong mineral matrix that provides durable composite material for construction purposes.

Therefore it is necessary to pay attention to the microstructure of the new formations in the set cement matrix and, above all, to the composition and morphology of CHS. In the process of cement hydration crystalline hydrates cover the surface of the solid phase in the composition of cement concrete with a thin layer of 3–10 microns of dense new formations (Fig. 5, а) forming high-strength shells that combine the components of concrete in a frame. Carbon nanotubes being denuded, in the case of formation of shrinkage cracks, the nanotube surface is overgrown with calcium hydrosilicates (Fig. 5, б). In certain cases carbon nanotubes can provide “self-healing” of cracks with new formations, crystallization of which is stimulated with nanotube surface.

Using an complex additive comprising MWCNT dispersion along with nanosilica leads to the densification of the structure of set cement in the space between the structured shells, new hydrosilicate formations appearing as clusters in the presence of silica fume (Fig. 5, с), and additionally densifying the binding matrix in the composition of cement concrete. Such structure leads to a significant increase in the cement strength in the composition of the modified concrete [19].

The research has found that the main effect of the modification of mineral binding matrices using complex nano-dispersed systems comprising MWCNT and nanosilica is ensured with the directed influence on the hydration pro-

персии многослойных углеродных нанотрубок совместно с нанодисперсным кремнеземом обеспечивается структурирование вяжущей матрицы с образованием плотной бездефектной оболочки из гидратных новообразований по поверхности твердых фаз. Следовательно, основным фактором, повышающим характеристики цементных бетонов, модифицированных углеродными нанотрубками в сочетании с нанокремнеземом, является структурная модификация гидросиликатов кальция как по составу, так и по морфологии новообразований.

Список литературы/References

1. Радущкевич Л.В., Лукьянович В.М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // *Журнал физической химии*. 1952. Т. 26. № 1. С. 88–95.
1. Radushkevich L.V., Lukyanovich V.M. On the structure of the carbon generated by the thermal decomposition of carbon monoxide in the iron contact. *Journal of Physical Chemistry*. 1952. Vol. 26. No. 1, pp. 88–95. (In Russian).
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991. Vol. 354, p. 56.
3. Патент на изобретение RUS 2169699. *Способ получения углеродметаллсодержащих наноструктур* / Бабушкина С.Н., Кодолов В.И., Кузнецов А.П., Николаева О.А., Яковлев Г.И. Заявл. 24.05.1999. Опубл. 24.05.1999.
3. Patent for invention RUS 2169699. *Sposob polucheniya uglerodmetallsoderzhashchikh nanostruktur* [Method of producing carbon-and metal-containing nanostructures] / Babushkina S.N., Kodolov V.I., Kuznetsov A.P., Nikolaeva O.A., Yakovlev G.I. Declared 24.05.1999. Published 24.05.1999. (In Russian).
4. Кодолов В.И., Шабанова И.Н., Макарова Л.Г., Хохряков Н.В., Кузнецов А.П., Николаева О.А., Керене Я., Яковлев Г.И. Исследование структуры продуктов стимулированной карбонизации ароматических углеводородов // *Журнал структурной химии*. 2001. Т. 42. № 2. С. 215–219.
4. Kodolov V.I., Shabanova I.N., Makarova L.G., Khokhryakov N.V., Kuznetsov A.P., Nikolaeva O.A., Kerene J., Yakovlev G.I. Structure of the products of stimulated carbonization of aromatic hydrocarbons. *Journal of Structural Chemistry*. 2001. Vol. 42. No. 2, pp. 215–219.
5. Yakovlev G., Keriene J., Gailius A., Girniene I. Cement based foam concrete reinforced by carbon nanotubes. *Materials Science*. 2006. Vol. 12. No. 2, pp. 147–151.
6. Yakovlev G., Pervushin G., Maeva I., Keriene J., Pudov I., Shaybadullina A., Buryanov A., Korzhenko A., Senkov S. Modification of construction materials with multi-walled carbon nanotubes. *Procedia Engineering*. 2013. Vol. 57, pp. 407–413.
7. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Полянских И.С., Сеньков С.А., Пудов И.А., Мохамед А.Е. Бетон повышенной долговечности для производства опор линий электропередачи // *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 92–94.
7. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Polyanskikh I.S., Senkov S.A., Pudov I.A., Mohamed A.E. Concrete of enhanced durability for production of pillars of power lines. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 92–94. (In Russian).
8. Пономарев А.Н. Нанобетон – концепция и проблемы // *Строительные материалы*. 2007. № 7. С. 2–4.
8. Ponomarev A.N. Nanocrete – concept and challenges. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 7, pp. 2–4. (In Russian).
9. Sobolkina A., Mechtcherine V., Khavrus V., Maier D., Mende M., Ritschel M., Leonhardt A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. *Cement and Concrete Composites*. 2012. Vol. 34. Is. 10, pp. 1104–1113.
10. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // *Строительные материалы*. 2014. № 11. С. 47–79.
10. Korolev E.V. Nanotechnology in material science. Analysis of achievements and current state. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 11, pp. 47–79. (In Russian).
11. Parveen S., Rana S., Fanguero R. A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. *Journal of Nanomaterials*. Vol. 2013. Article ID 710175, 19 p.
12. Sasmal S., Bhuvaneshwari B., Iyer N.R. Can carbon nanotubes make wonders in civil/structural engineering? *Progress in Nanotechnology and Nanomaterials*. 2013. Vol. 2. Is. 4, pp. 117–129.
13. Vit Šmilauer, Petr Hlaváček, Pavel Padevet. Micro-mechanical analysis of cement paste with carbon nanotubes // *Acta Polytechnica*. 2012. Vol. 52. No. 6, pp. 22–28.
14. Gesoglu M., Güneyisi E., Asaad D.S., Muhyaddin G.F. Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 102, P. 1, pp. 706–713.
15. Hunashyall A., Banapurmath N., Jain A., Quadri S., Shettar A. Experimental investigation on the effect of multiwalled carbon nanotubes and nano-SiO₂ addition on mechanical properties of hardened cement paste // *Advances in Materials*. 2014. Vol. 3. Is. 5, pp. 45–51.
16. Péter Ludvig, José M. Calixto, Luiz O. Ladeira, Ivan C.P. Gaspar. Using converter dust to produce low cost cementitious composites in situ carbon nanotube and nanofiber synthesis. *Materials*. 2011. Vol. 4. Is. 3, pp. 575–584. Doi:10.3390/ma4030575.
17. Sakthieswarana N., Sureshb M. A study on strength properties for cement mortar added with carbon nanotubes and zeolite. *International Journal of Engineering and Computer Science*. 2015. Vol. 4. Is. 6, pp. 12402–12406.
18. Jyoti Bharj, Sarabjit Singh, Subhash Chander, Rabinder Singh. Role of dispersion of multiwalled carbon nanotubes on compressive strength of cement. *International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering*. 2014. Vol. 8. No. 2, pp. 340–343.
19. Карпова Е.А., Мохамед Али Элсаед, Скрипкинас Г., Керене Я., Кичайте А., Яковлев Г.И., Мацияускас М., Пудов И.А., Алиев Э.В., Сеньков С.А. Модификация цементного бетона комплексными добавками на основе эфиров поликарбоксилата, углеродных нанотрубок и микрокремнезема // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 40–48.
19. Karpova E.A., Mohamed Ali Elsaed, Skripkiunas G., Keriene Ja., Kichaite A., Yakovlev G.I., Macijauskas M., Pudov I.A., Aliev E.V., Sen'kov S.A. Modification of cement concrete by use of complex additives based on the polycarboxylate ether, carbon nanotubes and microsilica. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 40–48. (In Russian).

УДК 691.545:539.2

Г.Д. ФЕДОРОВА, канд. техн. наук (fedorovagd@mail.ru), Г.Н. АЛЕКСАНДРОВ, химик-аналитик,
С.А. СМАГУЛОВА, канд. физ.-мат. наук

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова (677000 г. Якутск, ул. Белинского, 58)

К вопросу применения оксида графена в цементных системах

Приведен обзор работ, связанных с исследованием возможности применения оксида графена в качестве первичного наномодификатора цементных композитных материалов. Установлено, что введение оксида графена способствует значительному повышению прочностных свойств цементных композитов (прочности при изгибе и сжатии), что обусловлено созданием благоприятных условий для формирования микроструктуры цементного камня. Представлены результаты предварительных экспериментов по изучению влияния оксида графена на прочностные свойства и микроструктуру цементного раствора на портландцементе ПЦ 500 Д0 ОАО ПО «Якутцемент». Полученные результаты указывают на перспективность проведения исследований оксида графена в качестве модификатора цементной матрицы в более широких масштабах.

Ключевые слова: цемент, наномодификатор, оксид графена, прочность, микроструктура.

G.D. FEDOROVA, Candidate of Sciences (Engineering) (fedorovagd@mail.ru), G.N. ALEXANDROV, Chemist-analyst,
S.A. SMAGULOVA Candidate of Sciences (Physics and Mathematics)
North-Eastern Federal University of M.K. Ammosova (58, Belinskogo Street, Yakutsk, 677000, Russian Federation)

The Study of Graphene Oxide use in Cement Systems

The review of foreign articles connected with research of graphene oxide use possibility as primary nanomodifier of cement composite materials is provided. It is established that introduction of graphene oxide promotes substantial increase of strength properties of cement composites (durability on a bend and on compression) that is caused by creating favorable conditions for formation of a microstructure of a cement stone. Results of preliminary experiments on graphene oxide influence studying on strength properties and microstructure of cement grout on Portland cement of PC 500-D0 of JSC PO «Yakutsement» are presented. The received results indicate prospects of carrying out researches of graphene oxide as modifier of cement matrix in wider scales.

Keywords: cement, nanomodifier, graphene oxide, durability, microstructure.

Выражение «нанотехнология в строительстве» сегодня прочно входит в нашу жизнь, но что стоит за этим — довольно сложная картина. Несомненно, это перспективное направление развития строительного материаловедения, которое в нашей стране находится в начальной стадии становления. Это убедительно показано в обзорной статье Е.В. Королева, директора Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» при МГСУ [1]. В работе также показано, что наибольший интерес для исследователей представляет вопрос применения нанотехнологии для модифицирования бетонов посредством введения в них первичных синтезированных наноматериалов. При этом особое внимание уделяется изучению углеродных нанотрубок, фуллеренов и других объектов фуллериодного типа, которые вводятся в матрицу в виде суспензии. Объем работ по их исследованию, по данным [1], составляет 58,3% от общего объема опубликованных в журнале «Строительные материалы» статей в течение 2006–2014 гг.

Изучение литературы по разработке композиционных материалов с применением углеродных нанообъектов показало, что за рубежом также широко проводятся исследования по применению оксида графена в цементных системах для повышения прочностных свойств [2–11]. Более глубокие исследования по данной проблеме проведены в университетах Австралии, в частности в университете Монаша [2–6]. В опытах дозировку оксида графена варьировали от 0 до 0,3% от массы цемента при $V/C=0,5$. По их данным, оптимальным является дозировка 0,05% от массы цемента, при которой повышение прочности бетона при изгибе и сжатии составляет соответственно 41–59 и 15–33% [2, 6]. Авторы работ объясняют значительное повышение прочности при изгибе хорошим сцеплением пленки оксида графена с цементом, что с учетом высоких прочностных свойств оксида графена

Expression “Nanotechnology in construction” is strongly included nowadays in our life. But what is behind it — it is quite difficult picture. Undoubtedly, this perspective direction of construction materials science development which in our country is in an initial stage of formation. It is convincingly shown in a review of Korolev E.V., Dr. Sci. (Eng.), director of Scientific and Educational Center “Nanomaterials and Nanotechnologies” at MGSU [1]. In article it is also shown that the greatest interest for researchers represents a question of nanotechnology application for concrete modifying by means of primary synthesized nanomaterials introduction to them. Thus special attention is paid to studying of carbon nanotubes, fullerene and other objects of fullerene type which are entered into a matrix in the form of suspension. The amount of works on their research on data [1] makes 58.3% of total amount of articles published in the “Construction Materials” magazine during 2006–2014.

Studying of literature on development of composite materials with application of carbon nanoobjects showed that researches on use of graphene oxide in cement systems for increase of strength properties [2–11] are also widely conducted abroad. More in-depth studies on this problem are conducted at universities of Australia, particularly, at Monash’s university [2–6]. In experiences the dosage of graphene oxide was varied from 0 up to 0.3% of cement mass at $W/C=0.5$. According to their data the dosage of 0.05% of cement mass at which increase of concrete durability on a bend and on compression makes respectively 41–59% and 15–33% [2, 6] is optimum. Authors of works explain substantial increase of durability on a bend with good coupling of graphene oxide film with cement that taking into account high strength properties of graphene oxide gives to GO-films the reinforcing effect. According to authors GO films have carboxyl group which can react with cement hydration products, namely, with $C-S-H$ and $Ca(OH)_2$. For confirmation of microreinforcing property of graphene oxide the morphol-

придает ОГ-пленкам армирующий эффект. По мнению авторов, пленки ОГ имеют карбоксильную группу, которая может реагировать с продуктами гидратации цемента, а именно с C–S–H и Ca(OH)₂. Для подтверждения микроармирующего свойства оксида графена изучена морфология цементного камня, удельная поверхность цементной пасты, представленной преимущественно C–S–H, и ее поровая структура. Установлено, что введение ОГ в цементную пасту значительно повышает объем гелевых пор в композите.

Работы по изучению применения оксида графена в цементных системах активно проводятся в США (в университетах Южной и Центральной Флориды) [7, 8]. В работе [7] представлены результаты экспериментальных исследований по изучению микроструктуры цементных паст с ОГ, их морфологических, электрических и термальных свойств в процессе гидратации цемента при различной температуре (23, 100, 400, 600 и 750°C). Оксид графена в цементную пасту вводили при водотвердом отношении 0,5 в следующих количествах: 0, 1, 5 и 10% от массы цемента. Эксперименты показали, что введение оксида графена в цемент играет важную роль в микроструктурообразовании и способствует повышению его электропроводности. Представленные в работе [8] данные по изучению кинетики твердения также показывают эффективность введения оксида графена в количестве 0,05% от массы цемента. При этом повышение прочности на сжатие в возрасте 28 сут составило 29%, что согласуется с результатами работ [2–6].

Положительные выводы о перспективе применения оксида графена в цементных композитах сделали и исследователи из Польши [9]. Объектом их исследования являлся цементный раствор (цемент и песок в соотношении 1:3, В/Ц = 0,6). Выполнено сравнительное испытание образцов без добавки и с добавкой 3% ОГ от массы цемента. Образцы хранились во влажной камере при постоянной температуре 20°C. Полученные авторами результаты указывают на эффективность проведения исследований по применению оксида графена в качестве наномодификатора в цементных системах, так как она способствует увеличению модуля Юнга, это означает повышение механических свойств материала. Это также подтверждается формированием мелкокристаллической структуры цементного камня.

В работе [10] китайские исследователи приводят данные о значительном повышении прочности цементной пасты и цементного раствора (соотношение цемент и песок 1:3) при введении ОГ в количестве 0,05% от массы цемента. Результаты исследований также подтверждают данные других исследователей об уменьшении пористости, ускорения гидратации цемента, росту прочности цементной пасты и цементного раствора. Так, повышение прочности цементной пасты и цементного раствора в возрасте 28 сут составило соответственно 90,5 и 70,5% при изгибе, 40,4 и 24,4% при сжатии.

Таким образом, анализ рассмотренных статей подтвердил, что применение оксида графена в качестве наномодификатора в цементных системах может быть одним из эффективных методов управления микроструктурообразованием цементного камня. Хотя до сих пор механизмы гидратации цемента недостаточно ясны, в связи с проведением исследований по разработке нанотехнологий все больше внимания стало уделяться на идентификации основных фаз процесса гидратации на микроуровне, например геля C–S–H, от которого главным образом зависят физические и химические свойства цементного камня. По-видимому, если найти способы формирования желаемых наноразмерных структур гидросиликатов кальция, можно придать цементному камню и соответственно бетону новые уникальные свойства. К таким материалам относятся первичные

огы of a cement stone, a specific surface of cement paste presented mainly to C–S–H and its pore structure is studied. It is established that introduction of GO to cement paste considerably increases the volume of gel pores in composite.

Works on studying of graphene oxide use in cement systems are actively carried out in the USA (at universities of Southern and Central Florida) [7, 8]. In work [7] results of pilot studies on studying of microstructure of cement pastes with GO, their morphological, electric and thermal properties in the course of hydration of cement are presented at various temperatures (23, 100, 400, 600 and 750°C). Graphene oxide was put into cement paste at water firm relation 0.5 in following quantities: 0, 1, 5 and 10% of cement mass. Experiments showed that graphene oxide introduction into cement plays an important role in microstructurization and promotes increase of its conductivity. Data on studying of hardening kinetics presented in work [8] also show efficiency of graphene oxide introduction at the rate of 0.05% of cement mass. Thus durability increase on compression at 28-day age made 29% that will be coordinated with results of works [2–6].

Positive conclusions on prospect of graphene oxide use in cement composites were drawn also by researchers from Poland [9]. Object of their research was cement grout (cement and sand in the ratio 1:3, W/C = 0.6). Comparative test of samples without additive and with additive of GO 3% of cement mass is executed. Samples were stored in damp camera at a constant temperature 20°C. The results received by authors indicate efficiency of carrying out researches on graphene oxide use as nanomodifier in cement systems as it promotes increase of Young's modulus, it means increase of mechanical properties of material. It is also confirmed by formation of fine-crystalline structure of a cement stone.

Chinese researchers provide data on substantial increase of durability of cement paste and cement grout in work [10] (cement and sand ratio 1:3) at GO introduction at the rate of 0.05% of cement mass. Results of these researches also confirm data of other researchers on reduction of porosity, cement hydration acceleration, to growth of durability of cement paste and cement grout. So, increase of durability of cement paste and cement grout at the 28th daily age made respectively 90.5 and 70.5% for a bend, 40.4 and 24.4% for compression.

Thus, by the review of articles it is established that graphene oxide use as nanomodifier in cement systems can be one of effective methods of management of microstructurization of cement stone. Though mechanisms of cement hydration aren't rather clear still, in connection with carrying out researches on nanotechnologies development more and more attention began to be given on identification of main phases of hydration process at microlevel, for example, of C–S–H gel on which physical and chemical properties of cement stone mainly depend. Apparently, if to find formation ways of desirable nanodimensional structures of calcium hydrosilicates, it is possible to give to cement stone, according to concrete new unique properties. Primary synthesized carbon nanomaterials, including graphene oxide belong to such materials.

The purpose of the research is determination of prospects of carrying out research work on modifying of fine-grained cement concrete by graphene oxide.

At the first stage the following works were performed:

- the review of literature in the field of graphene oxide influence research on properties of cement composites;
- an assessment of stability of graphene oxide water suspension developed in laboratory “Graphene nanotechnologies”.

Results of these works were published in [11] where the conclusion was drawn on prospects of carrying out researches in the field of modification of cement matrix by graphene oxide. However, considering lack of carrying out similar researches in Russia and a methodological basis of carrying out

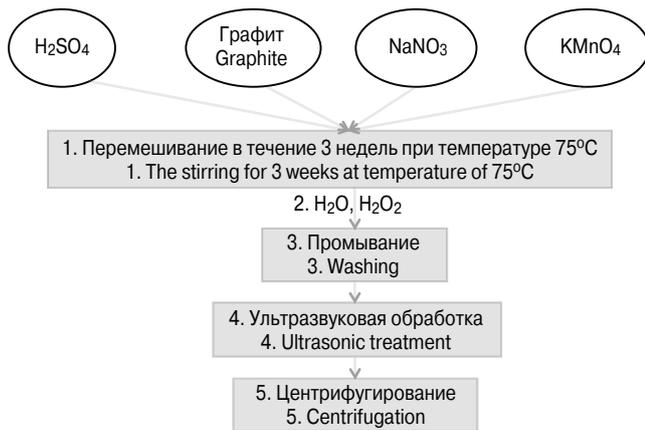


Рис. 1. Технологическая схема синтеза суспензии ОГ
Fig. 1. Technological scheme of GO suspension synthesis

синтезированные углеродные наноматериалы, в том числе оксид графена.

Целью настоящей работы является подтверждение перспективности разработок по модифицированию мелкозернистого цементного бетона оксидом графена.

На первом этапе были выполнены:

- обзор литературы в области исследования влияния оксида графена на свойства цементных композитов;
- оценка устойчивости водной суспензии оксида графена, разработанной в лаборатории «Графеновых нанотехнологий».

Результаты этих работ были опубликованы в [11]. Сделан вывод о перспективности проведения исследований в области модификации цементной матрицы оксидом графена. Однако, учитывая отсутствие проведения подобных исследований в России и методологической основы проведения исследований в области наномодифицирования цементных композитных материалов, было решено провести предварительные эксперименты для обоснования перспективности проведения дальнейших исследований в более широком масштабе.

Использованы портландцемент марки ПЦ 500 Д0 Н (ОАО ПО «Якутцемент») ($C_3A=6,98\%$, $НГЦТ=26,25\%$, активность цемента при паровспаривании 32,7 МПа) по ГОСТ 18175–85 и стандартный монофракционный песок (ОАО «Цемсэнд»), отвечающий требованиям ГОСТ 6139–2003 «Песок для испытаний цемента».

В качестве добавки использован оксид графена (ОГ) в виде водной суспензии, полученной в лаборатории «Графеновые нанотехнологии» СВФУ модифицированным методом Хаммерса в соответствии с лабораторным технологическим регламентом синтеза оксида графена. Технологическая схема синтеза суспензии ОГ приведена на рис. 1. Средневзвешенный латеральный размер наноллистов ОГ варьируется от 0,7 до 1,3 мкм, их толщина – от 1,5 до 10 нм.

В целях оценки влияния оксида графена на прочностные свойства мелкозернистого бетона в опытах пластифицирующие добавки не использованы. Выбор дозировки ОГ 0,05 и 0,08% от массы цемента был произведен с учетом данных зарубежных исследователей [2–8, 10]. Оксид графена в цементный раствор введен в виде суспензии с концентрацией 2 мг/мл.

В качестве исходного состава мелкозернистого бетона принят стандартный цементный раствор, где соотношение цемента и песка по массе составляет 1:3 при $В/Ц=0,45$, обеспечивающего распыл конуса на встряхивающем столике от 105 до 110 мм. Выбор данного состава, по мнению авторов, является более оптимальным с точки зрения формирования структуры на микро- и макроуровнях.

researches in the field of nanomodifying of cement composite materials, it was decided to make preliminary experiments for justification of prospects for carrying out further researches in wider scale.

Portland cement of PC 500 D0 H brand released by JSC PO “Yakuttsement” ($C_3A=6.98\%$, $NGCT = 26.25\%$, cement activity when steaming 32.7 MPa) in accordance with GOST 18175–85 and standard uniform sand of JSC “Tsemsemd” production meeting the requirements of GOST 6139–2003 “Sand for cement tests” are used in researches.

As an additive the graphene oxide (GO) in the form of water suspension received in “Graphene Nanotechnologies” laboratory of NEFU by the modified Hammers’s method according to laboratory production schedules of synthesis of graphene oxide is used. The technological scheme of GO suspension synthesis is given in fig. 1. The average lateral size of GO nanosheets varies from 0.7 to 1.3 μm , their thickness – from 1.5 to 10 nm.

For graphene oxide influence assessment on strength properties of fine-grained concrete, plasticizing additives aren’t used in experiences. The dosage choice of GO 0.05 and 0.08% of cement mass was made taking into account data of foreign researchers [2–8, 10]. Graphene oxide is put into cement grout in the form of suspension with concentration of 2 mg/ml.

As initial composition of fine-grained concrete standard cement grout where the cement and sand ratio on weight makes 1:3 at $W/C=0,45$, providing cone flow on the stirring-up table from 105 to 110 mm is accepted. The choice of this structure, in our opinion, is more optimum from the point of view of structure formation on micro and macrolevels.

For definition of strength indicators samples were made by the size $40\times40\times160$ mm. Preparation of standard cement grout is executed according to GOST 310.4–81 except for storage of samples curing. Considering that conditions of concrete curing considerably influence on formation of concrete structure on micro and macrolevels, in preliminary experiences samples after demolding were stored in camera of normal and moist storage for concrete samples ($t=20\pm3^\circ\text{C}$; $W_{\text{rel}}=95\pm5\%$). Graphene oxide suspension was put previously into gauging water.

Samples were tested for a bend and for compression at the age of 7 and 28 days in accordance with GOST 310.4–81.

Structural researches were conducted by method of scanning electronic microscopy on Jeol F7500. Samples structures selected from tests after test of their strength properties at the age of 7 and 28 days are investigated respectively at the age of 19 and 51 days. Samples before microscopic researches were stored in plastic bags at temperature of 25°C .

Production of samples and determination of strength properties are executed on the basis of accredited Test Center GUP “YakutPNIIS”. Microscopic researches were conducted on the equipment of the Center of collective use of NEFU.

Fig. 2 show graphene oxide influence on durability of cement grout at compression and a bend at the age of 7 and 28 days. Apparently from charts, graphene oxide promotes increase of durability of cement grout both in 7 daily and at the 28th daily age in comparison with structure without graphene oxide. And the greatest gain of durability is characterised for 7 daily age and makes a bend 20–23.6% that is more than durability gain on compression, equal 6.4–8.5%.

At 28-day age at structures with GO additive at the rate of 0.05% and 0.08 durability on compression made respectively 31.3 MPa and 30.6 MPa, durability of structure without GO – 30.6 MPa, i. e. practically increase of durability is absent. Durability gain on a bend at the 28th daily age of samples due to introduction of GO decreased and made only 8.3% and – 9.7% respectively at dosages of OG, equal 0.08 and 0.05% of cement mass.

Для определения прочностных показателей были изготовлены образцы размером 40×40×160 мм. Приготовление стандартного цементного раствора выполнено в соответствии с ГОСТ 310.4–81, за исключением хранения образцов при твердении. Учитывая, что условия твердения значительно влияют на формирование структуры бетона на микро- и макроуровнях, в предварительных опытах образцы после расформовки хранились в камере нормально-влажностного хранения для бетонных образцов ($t=20\pm 3^\circ\text{C}$; $W_{\text{отн}}=95\pm 5\%$). Суспензия оксида графена предварительно вводилась в воду затворения.

Образцы испытывали на изгиб и сжатие в возрасте 7 и 28 сут по ГОСТ 310.4–81.

Структурные исследования проводились методом сканирующей электронной микроскопии на JEOL F7500. Структуры образцов, отобранных из проб после испытания их прочностных свойств в возрасте 7 и 28 сут, исследованы соответственно в возрасте 19 и 51 сут. Образцы до микроскопических исследований хранились в полиэтиленовых пакетах при температуре 25°C.

Изготовление образцов и определение прочностных свойств выполнены на базе аккредитованного Испытательного Центра ГУП «ЯкутПНИИС». Микроскопические исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования СВФУ.

Данные рис. 2 показывают влияние оксида графена на прочность цементного раствора при сжатии и изгибе в возрасте 7 и 28 сут. Как видно из диаграмм, оксид графена способствует повышению прочности цементного раствора как в возрасте 7 сут, так и в возрасте 28 сут по сравнению с составом без оксида графена. Причем наибольший прирост прочности характерен для возраста 7 сут и составляет при изгибе 20–23,6%, что больше прироста прочности при сжатии, равного 6,4–8,5%.

В возрасте 28 сут у составов с добавкой ОГ в количестве 0,05 и 0,08% прочность при сжатии составила соответственно 31,3 и 30,6 МПа, прочность состава без ОГ – 30,6 МПа, т. е. практически повышение прочности отсутствует. Прирост прочности при изгибе в возрасте 28 сут образцов за счет введения ОГ снизился и составил всего 8,3 и 9,7% соответственно при дозировках ОГ, равных 0,08 и 0,05% от массы цемента.

Сравнение полученных результатов с опубликованными данными [2–10] показало, что характер влияния ОГ на прочностные свойства аналогичен. Снижение значения прироста прочностных свойств, по-видимому, можно объяснить разными условиями хранения образцов в экспериментах. Образцы в нашем случае твердели в камере нормально-влажностного хранения, тогда как при испытании цемента образцы должны твердеть в воде. От условий хранения значительно зависит формирование макро- и микроstructures цементного раствора и камня. На рис. 3 показана макроstructure цементного раствора с добавкой ОГ. На снимке четко видно, что разрушение образцов происходило частично по контакту песка с камнем и по камню. Результаты сравнительных испытаний прочности цементного раствора с добавками ОГ в количестве 0,05 и 0,08% от массы цемента согласуются с данными других исследователей и указывают, что введением ОГ в цементный композит можно добиться повышения прочностных свойств. Механизм повышения прочности ОГ-композита еще не ясен, но все исследователи, занимающиеся данной проблемой, объясняют это уникальными свойствами нанолита ОГ, который обладает большой поверхностью и жесткостью, благодаря чему она может работать в качестве наноарматуры в цементном камне. Кроме того, деформированная поверхность нанолита ОГ [11], наличие реакции между карбоксильными группами оксида графена и продуктами гидратации цемента (C-S-H и Ca(OH)_2) способствуют более сильному сцеплению нанолита ОГ

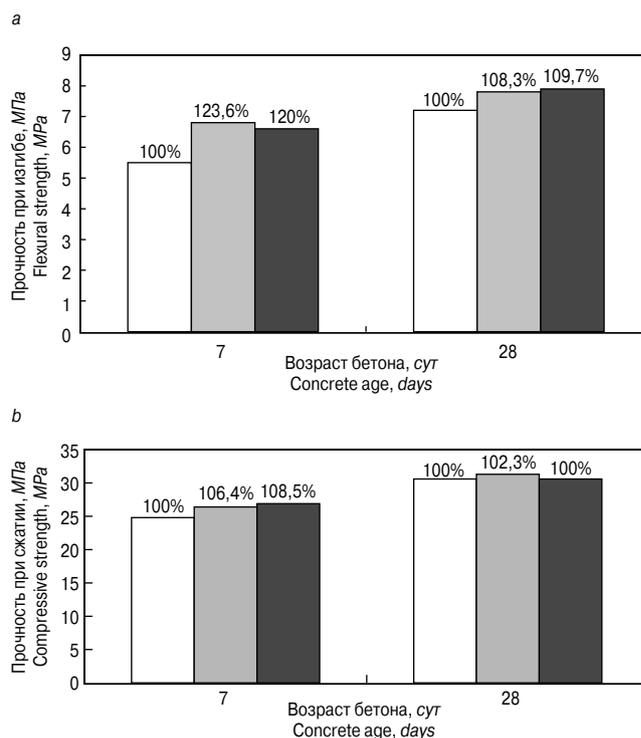


Рис. 2. Прочность цементного раствора при изгибе (а) и при сжатии (б) при различных дозировках ОГ: □ – 0%ОГ; ■ – 0,05%ОГ; ■ – 0,08%ОГ
Fig. 2. Durability of cement grout on a flexural (a) and on compression (b) at various dosages of GO: □ – 0%С; ■ – 0.05%С; ■ – 0.08%С

Comparison of received results with the published data [2–10] showed that nature of GO influence on strength properties is similar. Decrease of gain value of strength properties, apparently, can be explained with different storage conditions of samples in experiments. Samples in our case hardened in the camera of normal and moist storage whereas at cement test samples have to harden in water. Formation macro- and microstructures of cement grout and stone considerably depends on storage conditions. In fig. 3 the macrostructure of cement grout with GO additive is shown. It is accurately visible in the picture that destruction of samples happened partially on contact of sand with stone and on stone. Results of comparative tests of durability of cement grout with GO additives at the rate of 0.05 and 0.08% of cement mass are coordinated with data of other researchers and specify that introduction of GO to cement composite it is possible to achieve increase of strength properties. The mechanism of durability increase of GO-composite isn't clear yet, but all researchers dealing with this problem explain it with unique properties of GO nanosheet which possesses a large surface and rigidity due to what it can work as nanofittings in cement stone. Besides the deformed surface of GO nanosheet [11], existence of reaction between carboxyl groups of graphene oxide and products of cement hydration (C-S-H and Ca(OH)_2) promotes stronger coupling of GO nanosheet with cement matrix and has considerable impact on formation of microstructure of cement stone [3].

In fig. 4–6 micropictures received on the scanning electronic microscope of JEOL 7800F, cement grout without additive (control sample) and with additives GO 0.05% and GO 0.08% (studied samples) are presented. Comparison of microstructure of cement stone of control sample (without additive) with the studied samples with GO additive shows some difference. Microstructure of cement stone without additive (fig. 4) is characterized by larger porosity, than a microstructure of studied samples (fig. 5 and 6). Morphology of new growths is also various and presented by more densely-packed permolecular structure at samples from GO

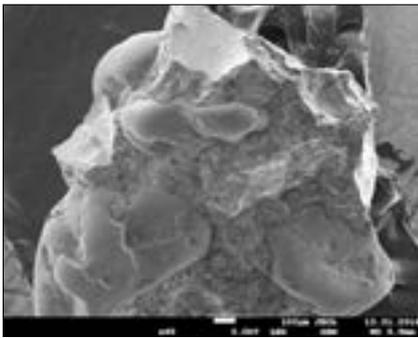


Рис. 3. Макроструктура бетонной пробы в возрасте 51 день

Fig. 3. Macrostructure of concrete test at the age of 51 days

с цементной матрицей и оказывают значительное влияние на формирование микроstructures цементного камня [4].

На рис. 4–6 представлены микроснимки, полученные на сканирующем электронном микроскопе JEOL 7800F, цементного раствора без добавки (контрольный образец) и с добавками 0,05% ОГ и 0,08% ОГ (исследуемые образцы). Сравнение микроstructures цементного камня контрольного образца (без добавки) с исследуемыми образцами с добавкой ОГ показывает некоторое отличие. Микроstructure цементного камня без добавки (рис. 4) характеризуется большей пористостью, чем микроstructure исследуемых образцов (рис. 5, 6). Морфология новообразований также различна и представлена более плотноупакованной надмолекулярной структурой у образцов с 0,05% ОГ по сравнению с контрольными образцами и образцами с 0,08% ОГ.

При этом для изучения морфологии и микроstructures цементного камня недостаточно получения снимков с большим увеличением. Для детальной расшифровки СЭМ снимков требуется использование комплекса методов исследований. Например, определение элементного состава методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (Oxford Instruments), метод инфракрасной спектроскопии и т. п.

Бетон является сложным композитным материалом, свойство которого зависит не только от качества исходных материалов и его рецептуры, но и технологии приготовления бетонной смеси, технологии изготовления бетона конструкций, условий его эксплуатации. Поэтому проведение исследований для получения бетонов с уникальными эксплуатационными характеристиками с применением первичных наноматериалов, действующих на атомно-молекулярном уровне на процессы гидратации и влияющих на формирование микроstructures, необходимо проводить на первой стадии – цементных пастах или стандартных цементных растворах. При этом методика изготовления образцов должна быть проработана тщательно, так как даже способ приготовления смеси, режим уплотнения и хранения образцов будут иметь значительное влияние на формирование структуры композитного материала, соответственно на его прочностные и другие свойства.

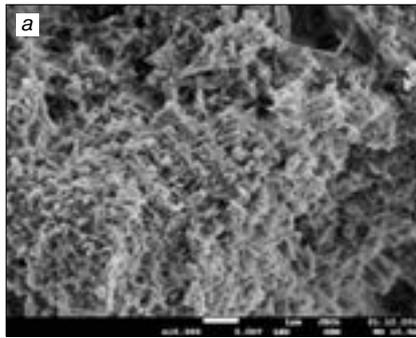


Рис. 4. СЭМ снимок контрольного образца без ОГ в возрасте 19 (a) и 51 (b) сут

Fig. 4. SEM picture of control sample without GO respectively at the age of 19 (a) and 51 (b) days

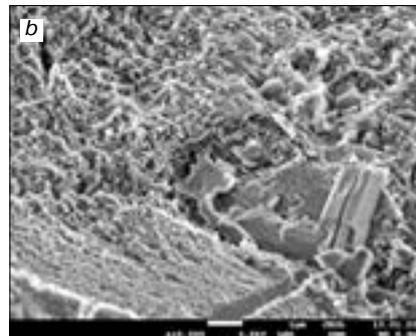
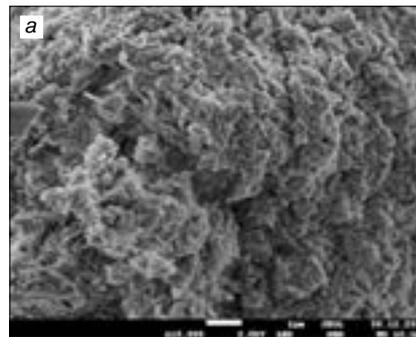
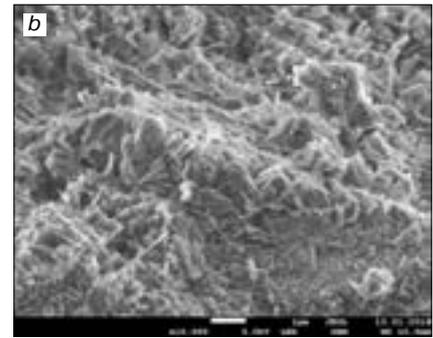


Рис. 5. СЭМ снимок исследуемого образца с 0,05% ОГ в возрасте 19 (a) и 51 (b) сут

Fig. 5. SEM picture of studied sample with GO 0.05% respectively at the age of 19 (a) and 51 (b) days

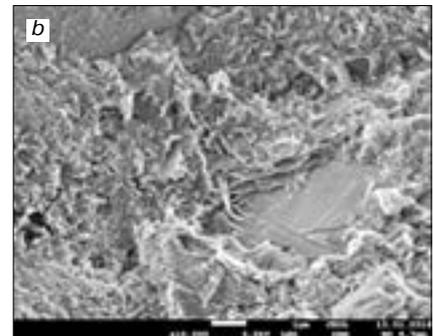
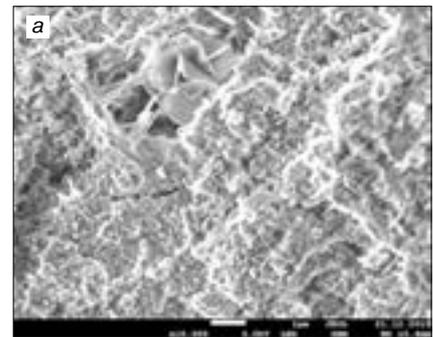


Рис. 6. СЭМ снимок исследуемого образца с 0,08% ОГ в возрасте 19 (a) и 51 (b) сут

Fig. 6. SEM picture of studied sample with GO 0.08% respectively at the age of 19 (a) and (b) 51 days

0.05% in comparison with control samples and samples with GO 0.08%.

Thus for studying of morphology and microstructure of cement stone receiving pictures with big increase isn't enough. For detailed interpretation of SEM pictures requires use a complex of researches method. For example, definition of element structure by method of power dispersive x-ray microanalysis (Oxford Instruments), method of infrared spectroscopy, etc.

Concrete is difficult composite material which property depends not only on quality of initial materials and its compounding, but also technology of concrete mix preparation, manufacturing techniques of concrete designs, conditions of its operation. Therefore carrying out researches for receiving concrete with unique operational characteristics with use of primary nanomaterials operating at the nuclear and molecular level on processes of hydration and influencing formation of microstructure it is necessary to carry out at the first stage – cement pastes or standard cement grouts. Thus production technique of samples has to be worked carefully as even a way of mix preparation, the mode of consolidation and storage of samples will have considerable influence on structure forma-

Заключение.

В данной статье приведен анализ зарубежных работ в области применения оксида графена в цементных композициях. Из опубликованного можно сделать вывод, что оксид графена положительно влияет на прочностные свойства цементных композитных материалов. Большинство авторов считают, что он благодаря высокой энергии поверхности в цементных фазах действует как центр кристаллизации, способствующий дальнейшей гидратации цемента, уплотняет микроструктуру камня, работает как арматура в микротрещинах, улучшает тепловые свойства цементного камня.

Сравнительные испытания прочностных свойств цементного раствора с добавкой ОГ в количестве 0,05 и 0,08% от массы цемента и изучение микроструктуры цементного камня подтвердили вышеуказанный вывод и оправдывают перспективность проведения исследований в более широком масштабе. Такие исследования должны быть проведены с совместным участием ученых, занимающихся фундаментальными и прикладными науками.

tion of composite material, respectively on its strength and other properties.

Conclusion.

In this article the analysis of foreign works is provided in graphene oxide scope in cement composites. From the published works it is possible to draw a conclusion that graphene oxide positively influences on strength properties of cement composite materials. Most authors consider that graphene oxide, due to high energy of surface in cement phases, works as a center of crystallization promoting further hydration of cement, condenses a stone microstructure, works as fittings in microcracks, improves thermal properties of cement stone.

Comparative tests of strength properties of cement grout with GO additive at the rate of 0.05 and 0.08% of cement mass and studying of microstructure of cement stone confirmed above conclusion and indicate prospects of carrying out researches in wider scale. Such researches have to be conducted with joint participation of the scientists who are going in for fundamental and applied sciences.

Список литературы/References

1. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // *Строительные материалы*. 2014. № 11. С. 47–79.
1. Korolev E.V. Nanotechnology in material science. Analysis of achievements and current state. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 11, pp. 47–79. (In Russian).
2. Graphene oxide reinforced cement. <http://www.monash.edu.au/assets/pdf/industry/graphene-oxide.pdf>.
3. Chuah S., Pan Z., Sanjaan J.G., Wang C.M., Duan W.H. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from grapheme oxide. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 73, pp. 113–124.
4. Pan Z., He L., Qiu L., Korayem A.H., Li G., Zu J.W., Hu, Collins F., Li D., Duan W.H., Wang M.C. Mechanical properties and microstructure of a grapheme oxide – cement composit. *Cement & Concrete Composites*. 2015. Vol. 58, pp. 140–147.
5. Moxmmed A., Sanjayn J.G., Duan W.H., Nazan A. Incorporating grapheme oxide in cement composites: A study of transport properties. *Construction and Building Materials*. Vol. 84, pp. 341–347.
6. Patent WO 2013096990 A1. *Graphene oxide reinforced cement and concrete*. Pan Z., Duan W.H., Li D., Collins F. Declared 21.12.2012. Published 04.07.2013.
7. Ahmadreza Sedaghat, Manoj K. Ram, A. Zayed, Rajeev Kamal, Natadia Shanahan. Investigation of Physical Properties of Graphene-Cement Composite for Structural Applications. *Open Journal of Composite Materials*. 2014. No. 4, pp. 12–21.
8. Muhit B.A. AL, Nam B.H., Zhai Lei, Zuyus J. Effects of microstructure on the compressive strength of graphene oxide-cement composites. *Nanotechnology in Construction*. 2015. https://pantherfile.uwm.edu/sobolev/www/NICOM-5/13_Nam.pdf (date of access 23.11.2015).
9. Horszczaruk E., Mijowska E., Kalenczuk R.J., Aleksandrak M., Mijowska S. Nanocomposite of cement/graphene oxide – Impact on hydration kinetics and Young's modulus. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 78, pp. 234–242.
10. Wang Q., Wang J., Lu C-x., Lie Bo-w., Jang R., Li C-z.. Influence of grapheme oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *New Carbon Materials*. 2015. Vol. 30. Is. 4, pp. 349–359.
11. Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Смагулова С.А. Исследование устойчивости водной суспензии оксида графена. *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 15–21.
11. Fedorova G.D., Alexandrov G.N., Smagulova S.A. Research of stability of water suspension of graphene oxide. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 15–21. (In Russian).

ГОРОД XXI ВЕКА
XVII Всероссийская специализированная выставка

24-27 МАЯ / 2016

ПРИГЛАШАЕМ ПРИНЯТЬ УЧАСТИЕ

В ЦЕНТРЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИНИЦИАТИВ

- 7 000 ПОСЕТИТЕЛЕЙ
- ОБШИРНАЯ ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА
- ПРОЕКТ «ВРЕМЯ БИЗНЕС-ВСТРЕЧ»: прямой диалог с руководителями и специалистами предпринимательской отрасли
- ВСЕРОССИЙСКИЙ КОНКУРС НА ЛУЧШУЮ ПРОДУКЦИЮ
- РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ФЕСТИВАЛЬ АРХИТЕКТУРЫ И ДИЗАЙНА

Место проведения: г. Ижевск, ул. Кооперативная, 9
Забронировать стенд можно по тел. (5412) 730-730 | gorod@vcudm.ru | gorod.vcudm.ru

vk.com/gorodxxiveka
facebook.com/groups/vcudm

УДК 691.328.43

К.А. САРАЙКИНА¹, инженер (Ksenya_s2004@mail.ru),
В.А. ГОЛУБЕВ¹, канд. техн. наук (Golubev_va@cems.pstu.ru);
Г.И. ЯКОВЛЕВ², д-р техн. наук (jakowlew@udm.net), С.В. СЫЧУГОВ², канд. техн. наук,
Г.Н. ПЕРВУШИН², д-р техн. наук

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614010, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29)

² Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

Повышение коррозионной стойкости базальтового волокна в цементных бетонах

Обеспечить защиту базальтового волокна от химической коррозии в цементах возможно используя ультрадисперсные активные модифицирующие компоненты, способные снизить щелочность среды. При этом можно повысить плотность цементной матрицы в зоне контакта с базальтовым волокном путем применения нанодисперсных добавок за счет структурной модификации системы. В работе оценивается совместное влияние метаксаолина и дисперсии углеродных нанотрубок на структуру и свойства базальтофибробетона. Проведенные исследования доказывают эффективность применения метаксаолина для защиты базальтового волокна от щелочной деструкции в цементных бетонах, а использование углеродных нанотрубок обеспечивает уплотнение граничных слоев системы базальтовое волокно – цементный камень, что способствует повышению долговечности и прочностных характеристик композита в целом.

Ключевые слова: базальтофибробетон, коррозия, метаксаолин, защита, нанотрубки, адгезия.

K.A. SARAYKINA¹, Engineer (Ksenya_s2004@mail.ru), V.A. GOLUBEV¹, Candidate of Sciences (Engineering) (Golubev_va@cems.pstu.ru);

G.I. YAKOVLEV² Doctor of Sciences (Engineering) (jakowlew@udm.net), S.V. SYCHUGOV², Candidate of Sciences (Engineering),

G.N. PERVUSHIN² Doctor of Sciences (Engineering)

¹ Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolskiy Avenue, Perm, 614990, Russian Federation)

² Izhevsk State Technical University named after M.T. Kalashnikov (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

The Corrosion Resistance Increase of Basalt Fiber Cement Concrete

Protect of basalt fiber by chemical corrosion in cements possible using of ultra-dispersed active modifiers. It can reduce alkaline of environment, in this case, it increase the density of the cement matrix in the contact with basalt fiber by including nano-dispersed additives due to the structural modification of the system. The paper is assessed the combined influence of metakaolin and the dispersion of carbon nanotubes on the basalt fiber concrete structure and properties. conducted researches demonstrate the effectiveness of metakaolin to protect basalt fiber by alkaline degradation of cement concrete due to the formation of calcium hydroaluminosilicates, and the use of carbon nanotubes contributes to compaction the contact zone of the basalt fiber – cement stone, thereby increasing the durability and strength characteristics of basalt fiber concrete in whole.

Keywords: basalt fiber concrete, corrosion, metakaolin, protect, nano-tubes, adhesion.

Дисперсно-армированные бетоны в настоящее время являются одним из перспективных конструкционных композиционных материалов. Как отмечают отечественные и зарубежные исследователи [1–5], наиболее эффективным вариантом дисперсного армирования бетонов является использование базальтовых волокон, которые способны обеспечить улучшение прочностных характеристик дисперсно-армированного бетона при повышении трещиностойкости.

Однако многие исследователи полагают, что базальтовое волокно разрушается в цементном камне в течение трех лет [6, 7] вследствие его химической коррозии в щелочной среде бетона. Введение базальтового волокна в цементный бетон способствует образованию гидросиликатов, алюминатов и ферритов кальция короткопризматической формы. Такая форма кристаллитов не обеспечивает плотное прилегание оболочки из новообразований к волокну и, как следствие, базальтовая фибра как армирующий компонент не работает [8].

Ситуация осложняется тем, что процесс появления новообразований на поверхности базальтового волокна при его взаимодействии с вяжущим компонентом в цементном бетоне имеет неконтролируемый характер. Решением данной проблемы может служить управление структурообразованием продуктов взаимодействия базальтового волокна с цементной матрицей.

Управление структурообразованием цементных систем может быть обеспечено введением нанодисперс-

Now dispersed concrete reinforcement is one of the prospective structural composite material. According to many domestic and foreign researchers [1–6] the most effective option of dispersed concrete reinforcement is the use of basalt fibers, which are able to provide improved strength characteristics of fiber concrete with an increase of crack resistance.

However, many researchers believe that the basalt fiber is destroyed in the cement stone for 3 years [7, 8] due to chemical corrosion in the interaction between CaO of cement and basalt fiber components. The interaction of basalt fiber and cement produced calcium hydrosilicates, hydroaluminates and hydroferrites by short-prismatic form. This form of crystallites doesn't provide a snug fit of the shell to the fiber, as a result the basalt fiber can't work as the reinforcing component.

The situation is complicated by the fact that the process of formation of new products on the basalt fiber surface, its interaction with the cement is uncontrollable. The solution of this problem could serve as a management of structurization of basalt fiber product interaction in cement matrix.

Management of structurization of cement systems can be achieved by introducing nano-dispersed components that confirmed by investigations of A.N. Ponomarev, G.I. Yakovlev, Simone Musso, Thanongsak Nochaiya, Monica J. Hanus et al. [9–13]. However, the effect of their use in basalt fiber concrete (BFC) today has not been studied [14].

Protect of basalt fiber by chemical corrosion in cements possible using of ultra-dispersed active modifiers. It can re-

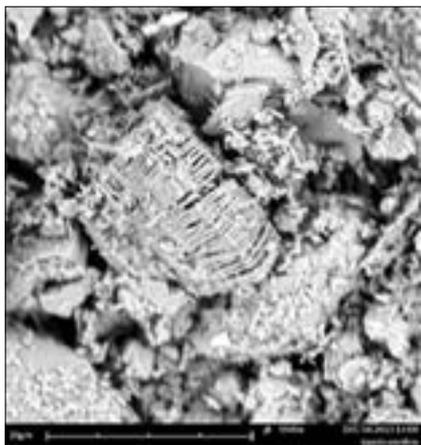


Рис. 1. Микроструктура метакАОлина
Fig. 1. The microstructure of metakaolin

ных компонентов, что подтверждается исследованиями А.Н. Пономарева, Г.И. Яковлева, Simone Musso, Thanongsak Nochaiya, Monica J. Hanus и др. [9–13]. Однако эффект их применения в базальтофибробетонах (БФБ) на сегодняшний день изучен недостаточно [14].

Обеспечить защиту базальтового волокна от химической коррозии в цементных бетонах возможно использованием ультрадисперсных активных модифицирующих компонентов, способных снизить щелочность среды, при этом можно повысить плотность цементной матрицы в зоне контакта с базальтовым волокном путем применения нанодисперсных добавок за счет структурной модификации системы. В качестве компонента, обладающего высокой пуццолановой активностью при малом расходе, может выступать высокоактивный метакАОлин (ВМК), представляющий собой аморфный силикат алюминия (рис. 1).

В качестве нанодисперсного компонента была выбрана дисперсия углеродных нанотрубок FulVec, эффективность воздействия которой на структуру цементного камня во многом связана с изменением физико-химических свойств воды затворения при введении сверхмалых доз МУНТ (рис. 2).

Исследование воды затворения, содержащей малые концентрации МУНТ, проводилось с помощью метода потенциометрии, при котором с помощью стеклянного электрода ЭКС-10603 и термодатчика ТДЛ-1000 прибора рН-150МИ определялись величины ЭДС и соответствующие значения рН реакций взаимодействия растворов, содержащих различные концентрации МУНТ, с дистиллированной водой. Как видно из приведенных зависимостей (рис. 2), с увеличением концентрации МУНТ в дисперсии происходит незначительное повышение рН затворяемой воды, но существенно снижается ЭДС, что хорошо сопоставляется с изменением прочности цементного камня. Ранее авторами [15] также показано существенное изменение физико-механических свойств цементного камня в составе бетона и базальтофибробетона, модифицированных дисперсией МУНТ.

Для оценки совместного влияния подобранных модификаторов на свойства и структуру базальтофибробетона был спланирован и проведен полный центральный ортогональный двухфакторный эксперимент с изменением каждого фактора на трех уровнях. В качестве изменяемых факторов приняты расходы МУНТ и метакАОлина при постоянном содержании базальтовой фибры в композите в количестве 0,4% от массы цемента. Расходы варьируемых факторов были приняты

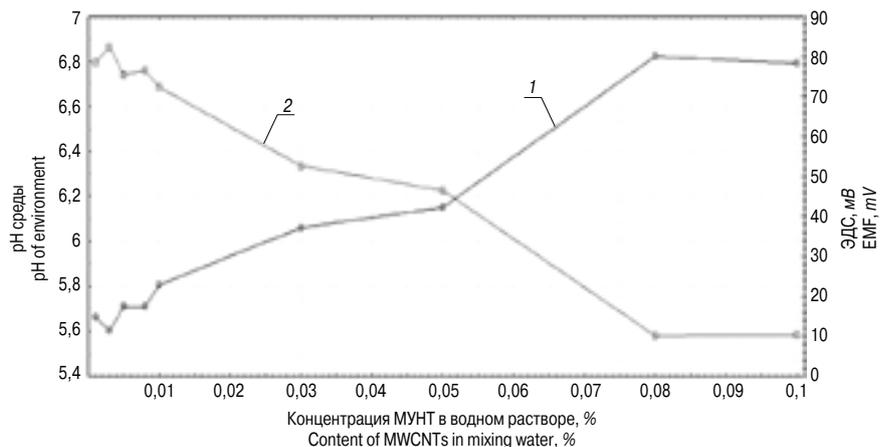


Рис. 2. Влияние содержания МУНТ на показатель рН (1) и величину ЭДС (2) затворяемой воды
Fig. 2. Dependence of the content of MWCNTs on the pH (1) and the amount of EMF (2) of mixing water

duce alkaline of environment, in this case, it increase the density of the cement matrix in the contact with basalt fiber by including nano-dispersed additives due to the structural modification of the system.

High activity metakaolin (HAM) is a component that has high pozzolanic activity at low flow rate. It is an amorphous aluminum silicate (Fig. 1).

Nano-dispersed component was chosen dispersion of carbon nanotubes FulVec. The effectiveness of the impact on the structure of cement stone is largely due to changes in physical and chemical properties of mixing water with the introduction of ultra-low doses of MWCNTs (Fig. 2).

Investigation of the mixing water containing a small concentration of MWCNT was conducted by the method of potentiometry. It were determined values of EMF and the corresponding values of pH of the reactions of solutions containing different concentrations of MWNT with of distilled water with using a glass electrode EX-10603 and thermode NCL-1000 of instrument pH 150MI. As seen from the dependencies (Fig. 2), with increasing concentrations of MWCNTs in dispersion occurs in a slight increase of the pH of the mixing water, but significantly reduced the EMF that is fine mapped to the change of cement strength. Previously, the authors [15] also shows a significant change in the physical and mechanical properties of the cement stone in the concrete composition and basalt fiber concrete with modification of MWCNTs dispersion.

To assess the influence of selected co-modifiers on the basalt fiber concrete properties and structure was planned and carried out a full central orthogonal two-factor experiment with the change of each factor on three levels. As variable factors taken costs MWCNTs and metakaolin with continuous basalt fiber content in the composite in an amount of 0.4% by weight of cement. Costs varied factors have been taken to 0.005% by weight of cement in variation increments of 0.001% and 4% by weight of cement in variation increments of 1% for of MWCNTs and BFC, respectively. Water/cement ratio is 0.4. Determination of the mutual influence of selected modifiers include such indicators as the resulting composite flexural strength and compression a series of prototypes of each composition. As a result of the experiment it was determined the optimal composition of the composite with selected modifiers relatively to a control composition of cement-sand mortar GOST 310.4 and basalt fiber concrete without of additives (Table).

The data obtained show the increase in flexural strength up to 13% with the introduction of MWCNTs and metakaolin compared to that of the basalt fiber concrete without modifications and it increase up to 20% compared to that of

0,005% от массы цемента с шагом варьирования 0,001% и 4% от массы цемента с шагом варьирования 1% для МУНТ и ВМК соответственно. При проведении экспериментальных исследований для обеспечения требуемой подвижности растворной смеси В/Ц для каждого состава составило 0,4. Определение взаимного влияния подобранных модификаторов производилось по таким показателям полученного композита, как предел прочности при изгибе и сжатии серии опытных образцов каждого состава. По результатам эксперимента был определен оптимальный состав композита с применением подобранных модификаторов относительно контрольного состава из цементно-песчаного раствора по ГОСТ 310.4 и базальтофибробетона без применения добавок (см. таблицу).

Анализируя прочностные характеристики контрольных и модифицированных образцов, необходимо отметить, что прирост прочности при изгибе при введении МУНТ и метакаолина составляет до 13% относительно базальтофибробетона без модификаторов и до 20% в сравнении с контрольным цементно-песчаным раствором. При модифицировании БФБ наблюдается увеличение прочности при сжатии до 40% относительно немодифицированного БФБ и до 50% в сравнении с контрольным составом. При этом внутрисерийный коэффициент вариации при испытаниях образцов на прочность при изгибе и сжатии не превышает 5%.

Представленные результаты определения прочностных показателей образцов доказывают значительный вклад дисперсии МУНТ и метакаолина в формирование высококачественного композиционного материала. Для подтверждения эффективности комплексного модифицирования базальтофибробетона и изучения влияния подобранных компонентов проведены исследования структуры полученного композита.

На рис. 3, а наблюдается плотное прилегание оболочки, состоящей из продуктов взаимодействия, к поверхности базальтового волокна. При этом необходимо отметить кубическую форму кристаллов данных новообразований. Судя по химической реакции взаимодействия метакаолина и гидроксида кальция, образующегося при гидратации цемента, продуктами их взаимодействия являются гидроалюмосиликаты кальция (гидрогранаты). Для данных соединений, согласно исследованиям В.С. Горшкова [16], характерны бесцветные октаэдрические кристаллы без спайности (правильные кубы и октаэдры), наличие которых подтверждается

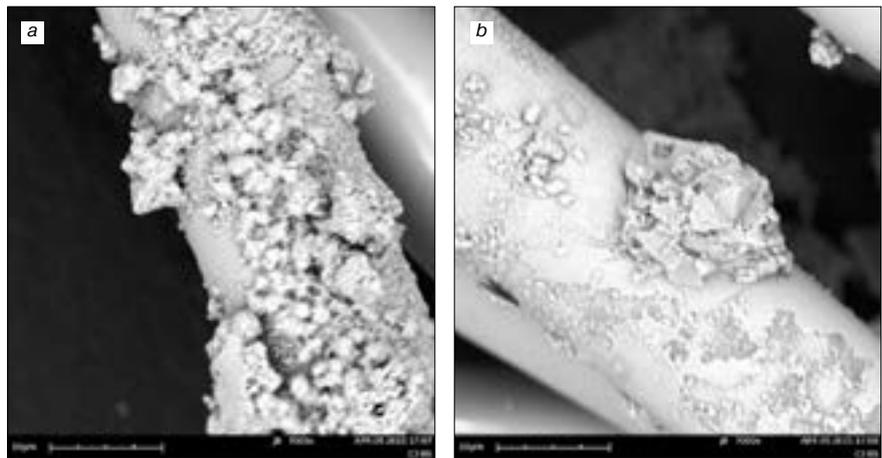


Рис. 3. Поверхность базальтового волокна после контакта с цементом, модифицированным метакаолином и МУНТ: а – оболочка из новообразований кубовидной формы; б – фрагмент кристаллов гидроалюмосиликатов кальция на поверхности базальтового волокна

Fig. 3. The surface of basalt fiber after contact with cement by modification of metakaolin and MWCNT: a – shell of new products of cubic form b – fragment of calcium hydroaluminosilicate crystals on the basalt fiber surface

Состав Composition	Факторы Factors		Функции отклика Response functions	
	МУНТ, % Ц MWCNTs, % mass of cement	ВМК, % Ц HAM, % mass of cement	$R_{изг}$, МПа R_b , МПа	$R_{сж}$, МПа R_{com} , МПа
Оптимальный Optimal	0,005	3	6,1	51,8
Контрольный Control	0	0	4,95	28,13
БФБ BFC	0	0	5,45	32,41

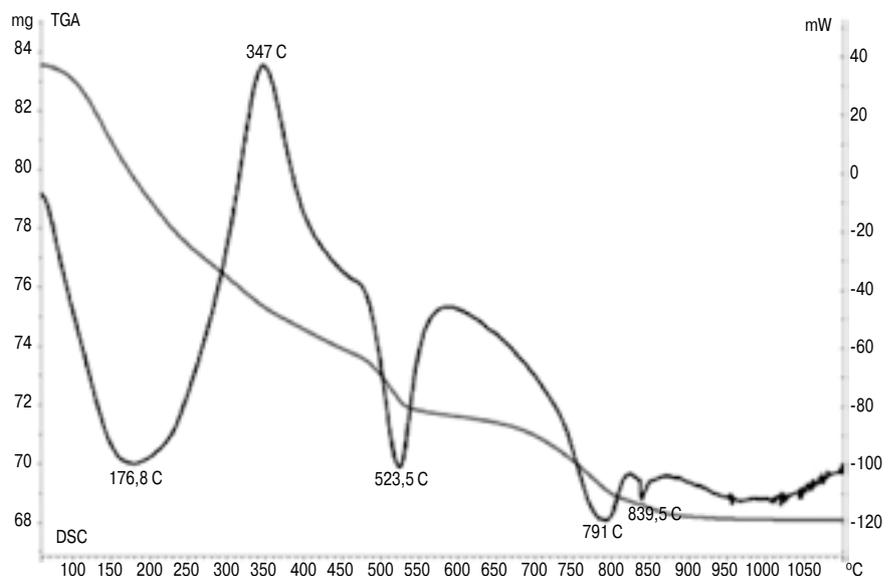


Рис. 4. Дериватограмма базальтофибробетона, модифицированного метакаолином и дисперсией МУНТ

Fig. 4. Derivation of basalt fiber concrete modified metakaolin and dispersion of MWNTs

the control sample. The compression strength of modifying BFC increase up to 40% compared to that of unmodified BFC and up to 50% compared to the control composition. Thus the variation coefficient in testing samples for flexural strength and compression does not more than 5%.

представленным снимком микро-структуры (рис. 3, *b*). Таким образом, метакеолин связывает образующийся гидроксид кальция в цементной системе в гидроалюмосиликаты кальция, тем самым снижая щелочность среды и защищая базальтовое волокно от разрушения. Для подтверждения выдвинутых гипотез проведен дифференциально-термический анализ комплексно-модифицированных образцов БФБ, результаты которого представлены на рис. 4.

При анализе спектра дифференциально-термического анализа образцов комплексно-модифицированного базальтофибробетона отмечается, что при обезвоживании гидроксида кальция происходит значительно меньшая потеря массы образца относительно контрольного состава, следовательно, свободной извести в данной среде меньше. При этом дегидратация гидросиликатов кальция происходит при больших температурах относительно контрольного образца, что говорит об изменении соотношения CaO/SiO_2 в системе и образовании гидросиликатов другой основности. Эти данные согласуются с результатами дифференциальной сканирующей калориметрии базальтофибробетона, модифицированного каждым компонентом в отдельности [17].

На рис. 5 представлены снимки микроструктуры базальтофибробетона при введении подобранных оптимальных функциональных модификаторов структуры.

На данных снимках отчетливо видно уплотнение структуры при комплексной модификации базальтофибробетона. При этом в затвердевшем цементном камне отсутствуют структуры, соответствующие гидроксиду кальция, что говорит о связывании свободной извести метакеолом. Наличие плотной структуры указывает на встраивание продуктов взаимодействия метакеолона и гидроксида кальция (гидроалюмосиликатов кальция) в цементный камень. При этом плотная оболочка вокруг армирующего волокна указывает на хорошее сцепление новообразований и базальтового волокна, а результаты механических испытаний подтверждают эффективность их совместной работы.

Таким образом, проведенные исследования доказывают эффективность применения метакеолона для защиты базальтового волокна от щелочной деструкции в цементных бетонах вследствие образования гидроалюмосиликатов кальция, а использование углеродных нанотрубок способствует уплотнению контактной зоны системы базальтовое волокно – цементный камень, что способствует повышению долговечности и прочностных характеристик базальтофибробетона в целом.

Список литературы

1. Красиникова Н.М., Морозов Н.М., Хохряков О.В., Хозин В.Г. Оптимизация состава цементного бетона для аэродромных покрытий // *Известия КГАСУ. Строительные материалы и изделия*. 2014. № 2 (28). С. 166–172.
2. Перфилов В.А. Базальтовое фибровое волокно как основной компонент дисперсно-волокнистого ар-

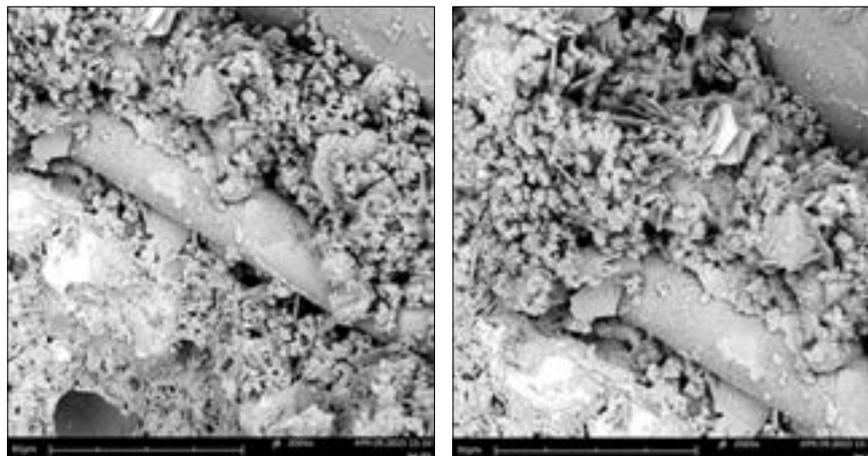


Рис. 5. Структура базальтофибробетона при модификации системы метакеолом и МУНТ
Fig. 5. Structure of basalt fiber concrete by modification of metakaolin and MWCNTs

A significant contribution of MWCNT dispersion and metakaolin to the formation of a high quality composite is clearly seen when studying the microstructure of the obtained samples.

Fig. 3, *a* demonstrated a snug fit shell consisting of reaction products to the basalt fiber surface. It should be noted new products have a cubic crystalline form. Based on chemical reaction between metakaolin and calcium hydroxide the products of their interactions are calcium hydroaluminosilicates (hydrogarnet). These compounds, according to research Gorshkov V.S. [16] have colorless octahedral crystals without cleavage (correct cubes and octahedra), their existence is confirmed by the presented pictures of the microstructure (Fig. 3, *b*). Thus, metakaolin connects formed calcium hydroxide in the cement system in calcium hydroaluminosilicates, thereby it reduce alkalinity of the environment and protect the basalt fiber from corrosion. Differential thermal analysis of complex-modified samples BFC conducted for confirmation of the hypotheses advanced, the results of which are shown in Fig. 4.

The analysis of the differential thermal spectrum of complex-modified basalt fiber concrete shows that the dehydration of calcium hydroxide is much smaller weight loss of the sample relative to a control composition, therefore, free lime in the environment is less. This dehydration calcium hydrosilicates occurs at higher temperatures relative to a control sample. It indicate a change in the ratio CaO/SiO_2 system and the formation of other basic Hydrosilicates. These data coreponds with the results of differential scanning calorimetry of basalt fiber concrete modified by each component [17]. Fig. 5 shows images of the BFC microstructure with the introduction of functional optimal modifiers of the structure.

The image clearly shows compaction of complex-modified basalt fiber concrete structure. In this case, cement stone structures don't correspond to calcium hydroxide, which indicates the binding of free lime by metakaolin. The presence of a dense structure indicates the embedding of products of interaction of metakaolin and calcium hydroxide (hydroaluminosilicates calcium) in the cement stone. In this dense shell around the reinforcing fiber indicates a good adhesion new products and basalt fiber and mechanical test results confirm the effectiveness of their joint work.

Thus, conducted researches demonstrate the effectiveness of metakaolin to protect basalt fiber by alkaline degradation of cement concrete due to the formation of calcium hydroaluminosilicates, and the use of carbon nanotubes contributes to compaction the contact zone of the basalt fiber – cement stone, thereby increasing the durability and strength characteristics of basalt fiber concrete in whole.

мирования бетонов // *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*. 2013. Вып. 3 (101). С. 146–148.

3. Chaohua Jiang, Ke Fan, Fei Wu, Da Chen Experimental study on the mechanical properties and microstructure of chopped basalt fibre reinforced concrete // *Materials and Design*. 2014. No. 58, pp. 187–193.
4. Jongsung Sim, Cheolwoo Park, Do Young Moon Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures // *Composites Part B: engineering*. 2005. No. 36, pp. 504–512.
5. Tumadhir Merawi Borhan Properties of glass concrete reinforced with short basalt fibre // *Materials and Design*. 2012. Vol. 42, pp. 265–271.
6. Бабаев В.Б. Мелкозернистый цементобетон с использованием базальтового волокна для дорожного строительства. Дис. ... канд. техн. наук. Белгород. 2013. 21 с.
7. Бучкин А.В., Степанова, В.Ф. Цементные композиции повышенной коррозионной стойкости, армированные базальтовыми волокнами // *Строительные материалы*. 2006. № 7. С. 82–83.
8. Баталин Б.С., Сарайкина К.А. Взаимодействие стекловолокна с цементным камнем // *Стекло и керамика*. 2014. № 8. С. 37–40.
9. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // *Инженерно-строительный журнал*. 2009. № 6. С. 25–33.
10. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я., Мачулайтис Р., Пудов И.А., Полянских И.С., Сеньков С.А., Политаева А.И., Гордина А.Ф., Шайбадуллина А.В. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении: Монография / Под общей редакцией Г.И. Яковлева. Ижевск: Изд-во ИЖГТУ им. М.Т. Калашникова, 2014. 196 с.
11. Simone Musso, Jean-Marc Tulliani, Giuseppe Ferro, Alberto Tagliaferro Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites // *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69. Is. 11–12, pp. 1985–1990.
12. Thanongsak Nochaiya, Arnon Chaipanich Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. Is. 6, pp. 1941–1945.
13. Monica J. Hanus, Andrew T. Harris Nanotechnology innovations for the construction industry // *Progress in Materials Science*. 2013. Vol. 58. Is. 7, pp. 1056–1102.
14. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Розина В.Е., Буянтуев С.Л. Мелкозернистый базальтофибробетон с нанокремнеземом // *Строительные материалы*. 2015. № 6. С. 45–48.
15. Сарайкина К.А., Голубев В.А., Яковлев Г.И., Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Плеханова Т.А., Дулесова И. Г. Модификация базальтофибробетона нанодисперсными системами // *Строительные материалы*. 2015. № 10. С. 64–69.
16. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. 335 с.
17. Яковлев Г.И., Галиновский А.Л., Голубев В.А., Сарайкина К.А., Политаева А.И., Зыкова Е.С. Наноструктурирование как способ повышения адгезионных свойств системы «цементный камень – армирующее базальтовое волокно» // *Известия КГАСУ*. 2015. № 2 (32). С. 281–288.

References

1. Krasinikova N.M., Morozov N.M., Hohryakov O.V., Hozin V.G. Optimization of concrete for airfield pavements. *Izvestiya KGASU. Stroitel'nye materialy i izdeliya*. 2014. No. 2 (28), pp. 166–172. (In Russian).
2. Perfilov V.A. Basalt fiber as the main component of the dispersion-fiber reinforcement of concrete *Vestnik Donbasskoj nacional'noj akademii stroitel'stva i arhitektury*. 2013. Vol. 3 (101), pp. 146–148. (In Russian).
3. Chaohua Jiang, Ke Fan, Fei Wu, Da Chen. Experimental study on the mechanical properties and microstructure of chopped basalt fibre reinforced concrete. *Materials and Design*. 2014. No. 58, pp. 187–193.
4. Jongsung Sim, Cheolwoo Park, Do Young Moon Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures. *Composites Part B: Engineering*. 2005. No. 36, pp. 504–512.
5. Tumadhir Merawi Borhan Properties of glass concrete reinforced with short basalt fibre. *Materials and Design*. 2012. Vol. 42, pp. 265–271.
6. Babaev V.B. Fine-grained cement concrete with basalt fibers for road construction. Cand. Diss. (Engineering). Belgorod. 2013. 21 p. (In Russian).
7. Buchkin A.V., Stepanova V.F. Cement compositions enhanced corrosion resistance, reinforced with basalt fibers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2006. No. 7, pp. 82–83. (In Russian).
8. Batalin B.S., Saraykina K.A. Interaction of glass fiber and hardened cement paste. *Glass and Ceramics*. 2014. Vol. 71. No. 7–8, pp. 294–297.
9. Ponomarev A.N. High-quality concrete. An analysis of the opportunities and the practice of using biotechnology methods. *Inzhenerno-stroitel'nyj zhurnal*. 2009. No. 6, pp. 25–33. (In Russian).
10. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Polyanskikh I.S., Kerene Ya., Machulaitis R., Pudov I.A., Sen'kov S.A., Politaeva A.I., Gordina A.F., Shaibadullina A.V. Nanostруктурирование kompozitov v stroitel'nom materialovedenii [Nanostructuring composites in construction materials science]. Izhevsk: Izdatel'stvo IzhGTU. 2014. 196 p.
11. Simone Musso, Jean-Marc Tulliani, Giuseppe Ferro, Alberto Tagliaferro Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69. Is. 11–12, pp. 1985–1990.
12. Thanongsak Nochaiya, Arnon Chaipanich Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. Is. 6, pp. 1941–1945.
13. Monica J. Hanus, Andrew T. Harris Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*. 2013. Vol. 58. Is. 7, pp. 1056–1102.
14. Urhanova L.A., Lhasaranov S.A., Rozina V.E., Buyantuev S.L. Fine basalt-fibrous-concrete with nanosilica. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 6, pp. 45–48. (In Russian).
15. Sarajkina K.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I., Fedorova G.D., Aleksandrov G.N., Plekhanova T.A., Dulesova I.G. Modification of basaltfiberconcrete by nanodispersed system. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 10, pp. 64–69. (In Russian).
16. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. Metody fiziko-himicheskogo analiza vyazhushchih veshchestv [Methods of physicochemical analysis binders]. Moscow: Vysshaya shkola. 1981. 335 p.
17. Yakovlev G.I., Galinovskij A.L., Golubev V.A., Sarajkina K.A., Politaeva A.I., Zykova E.S. Nanostructuring as a way to improve the adhesive properties of the “cement stone – basalt fiber reinforcement”. *Izvestiya KGASU*. 2015. No. 2 (32), pp. 281–288. (In Russian).

удк 691.32

Л.А. УРХАНОВА, д-р техн. наук (urkhanova@mail.ru), С.Л. БУЯНТУЕВ, д-р техн. наук,
С.А. ЛХАСАРАНОВ, канд. техн. наук (solbon230187@mail.ru), А.Ю. КУЗНЕЦОВА, магистрант
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления (670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40 В, строение 1)

Использование фуллеренсодержащей добавки для улучшения свойств цемента и бетона*

Представлены результаты исследований по модифицированию цементного камня и бетона фуллеренсодержащей добавкой, полученной в качестве сопутствующего продукта при плазменной газификации угля. Рассмотрены вопросы равномерного распределения фуллеренсодержащей добавки в объеме воды затворения путем функционализации поверхности в среде изопропилового спирта. Определены физико-механические и эксплуатационные свойства бетонов при введении фуллеренсодержащей добавки. Введение фуллеренсодержащей добавки повышает физико-механические и эксплуатационные свойства бетонов за счет изменения фазового состава портландцемента и улучшения микроструктуры цементного камня.

Ключевые слова: портландцемент, функционализация поверхности, модифицированный бетон, фуллеренсодержащая добавка.

L.A. URKHANOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (urkhanova@mail.ru), S.L. BUIANTUEV, Doctor of Sciences (Engineering),
S.A. LKHASARANOV, Candidate of Sciences (Engineering) (solbon230187@mail.ru), A.Yu. KUZNETSOVA, Master student
East Siberia State University of Technology and Management (40V, Klyuchevskaya Street, Ulan-Ude, 670013, Republic of Buryatia, Russian Federation)

Using the Fullerene Additive for Improve the Properties of Cement and Concrete*

The article presents the results of the modification of the cement stone and concrete with the fullerene additive produced as a by-product of the plasma gasification of coal. It deals with the problem of even distribution of the fullerene additive in the volume of water by the surface functionalization in the medium of isopropanol. The physical-mechanical and performance properties of the concrete with fullerene additive are determined. The introduction of fullerene additive enhances the physical and mechanical properties of concrete and its performance by accelerating the processes of hydration and improving the microstructure of cement stone.

Keywords: Portland cement, electron microscopic analysis, modified concrete, fullerene additive

В качестве модификаторов цементных композитов перспективными считаются углеродные наноструктуры: нанотрубки, фуллерены, астралены, наноалмазы и др. Использование в составе композиции углеродных наноматериалов, в результате их комплексного физико-химического воздействия на стадии образования и твердения цементного вяжущего, приводит к повышению прочностных показателей конечного продукта [1–4]. Стоит отметить, что дозировки углеродных наноматериалов составляют 10^{-5} – $10^{-2}\%$ от массы вяжущего вещества и, несмотря на их высокую стоимость, не вносят значительных изменений в структуру материальных затрат на производство бетона.

Широкое развитие и промышленное внедрение углеродных наноматериалов требует оптимизации способов и условий их получения. Особое место в этой связи занимают способы, в которых образование углеродных наноматериалов происходит попутно. Углеродные наноматериалы, полученные данными способами, наряду с их структурообразующим воздействием на материал в меньшей степени будут влиять на повышение себестоимости конечного продукта.

В проводимых исследованиях для модификации цементного камня была использована фуллеренсодержащая добавка, полученная на установке при плазменной обработке угля. Под действием электродуговой плазмы из материала электродов и угля, подаваемого для газификации, в одной установке образуются синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), активированный уголь (сорбент) и углеродный наноматериал – фуллеренсодержащая сажа (ФСС) [5, 6].

Carbon nanostructures – nanotubes, fullerenes, astralenes, nanodiamonds, and others – are considered as promising modifiers of cement composites. The use of carbon nanomaterials leads to the increase of resistance characteristics of the final product due to their complex physical and chemical influence on the stage of formation and hardening of the cement binder [1–4]. It should be noted that the dosage of carbon nanomaterials constitutes 10–5–10–2% by weight of binder, and, despite their high costs, they do not make significant contribution to the change in the structure of material costs for the concrete production.

The extensive development and commercialization of carbon nanomaterials requires the optimization of methods and conditions of their production. In this regard, a special attention is required by the methods which result in the formation of carbon nanomaterials as one of by-products. Carbon nanomaterials produced these ways, along with their structure-forming effects on the material, won't lead to the cost increase of the final product.

The present research involved the use of fullerene-containing additive (FCA) for the modification of cement stone; FCA was produced during the treatment of coal plasma. The plasma arc of electrode and coal fed for the gasification generates synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$), activated carbon and carbon nanomaterial (FCA) [5, 6]. The results of determining the phase composition indicate that the main phase in FCA is fullerene C60 – approximately 1.5–2%.

According to the electron microscopic analysis, the obtained carbon nanomaterial has an average primary particle size of less than 100 nm [5]. These carbon nanomaterials have

* Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности № 1341 по теме «Исследование и разработка энерго- и ресурсосберегающих технологий для объектов энергетики, стройиндустрии и жилищно-коммунального хозяйства» ВСГУТУ.

* The work was carried out as a basic part of the government assignment of in the sphere of scientific work №1341 “Research and development of energy-saving technologies for energy facilities, construction, housing and communal services” at East Siberia State University of Technology and Management.

По данным электронно-микроскопического анализа, полученный углеродный наноматериал имеет средний размер первичных частиц не более 100 нм [5]. Полученные углеродные наноматериалы имеют как компактную, так и волокнистую ультрадисперсную структуру, что указывает на наличие в них таких основных форм наночастиц, как «луковичные углеродные структуры» (многослойные, гиперфуллерены) и «нитевидные углеродные структуры» (нанотрубки, нановолокна). Хроматографическое исследование углеродного наноматериала методом жидкостной хроматографии путем растворения исследуемого вещества в толуоле и разделение на колонке Cosmosil «Buckyprep waters» показало выделение из фуллереновой смеси C60 и C70.

Положительное влияние углеродных наноматериалов на характеристики цементного камня и бетонов в полном объеме проявляется при условии их равномерного распределения по всему объему композита. Для этого используется кавитационно-импульсная обработка (ультразвуковая обработка, гидродинамическая кавитация) воды затворения с нанодисперсными добавками. Авторами были проведены исследования и установлено, что ультразвуковая обработка воды затворения обеспечивает распределение ФСС в незначительном объеме воды затворения. Для распределения ФСС в объемах, необходимых для промышленного производства, ультразвуковая обработка требует значительных затрат энергии, передача которой посредством звукового поля затруднительна. Для равномерного распределения ФСС, исключения возможности ее агрегации и седиментации при введении в смесь сверхмалых количеств воды затворения при добавлении ФСС подвергали нагреву до температуры 50–60°C [7].

Кроме физических методов воздействия используют модификаторы, такие как супер- и гиперпластификаторы, в качестве диспергирующих агентов [2–4]. Исследования по распределению углеродных наноматериалов сосредоточены на методах, совместимых с химией портландцемента, и применении эффективных растворителей. В этой связи применение для этой цели органических растворителей будет негативно сказываться на процессах гидратации цемента.

Перспективным направлением решения проблемы распределения углеродного наномодификатора в объеме воды затворения является функционализация поверхности его частиц путем прививания к ним функциональных групп. Функционализация ФСС органическими растворителями приводит к равномерному распределению наночастиц в объеме воды затворения, поскольку функциональные группы способствуют гидрофилизации частиц ФСС, высокой седиментационной устойчивости полученных суспензий и сокращению общего времени обработки. В исследованиях функционализацию ФСС проводили путем ультразвуковой обработки в среде изопропилового спирта в течение 5 мин с последующим выпариванием спирта.

Электронно-микроскопический анализ частиц ФСС (TESCAN VEGA3, Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет) после их диспергации в воде затворения показал, что частицы, подвергнутые функционализации, более равномерно распределяются по всему объему воды (рис. 1).

Это связано с тем, что функциональные группы, привитые к поверхности частиц, приводят к направленному ориентационному взаимодействию с водой. Введение наночастиц приводит к стабилизации процессов самоорганизации водной системы, сопровождающейся образованием фрактальной сетки за счет сорбции на их поверхности гидроксильных групп и образования сольватных оболочек [1]. Поскольку при

both compact and ultra-disperse fibrous structures, which indicates the presence of some basic forms of nanoparticles as “onion carbon structures” (multiwall, hyperfullerens) and “filamentous carbon structures” (nanotubes, nanofibers). The chromatographic study of the carbon nanomaterial (liquid chromatography by dissolving the test substance in toluene and the separation on the column Cosmosil “Buckyprep waters”) showed the excretion of C60 and C70 from the fullerene mixture [4]

The positive impact of carbon nanomaterials on the characteristics of cement stone and concrete is fully manifested (given that they are evenly distributed throughout the whole volume of the composite). This is achieved by the pulse cavitation treatment (sonication, hydrodynamic cavitation) of the mixing water with nanodispersed additives. The authors carried out the research and established that the ultrasonic treatment of mixing water ensures the FCA distribution in a small amount of mixing water. The distribution of FCA in the volumes sufficient for the industrial production by the ultrasonic treatment requires significant amounts of energy which are quite difficult to transmit through the sound field. The even distribution of carbon nanomaterials in the total raw mixture, excluding the possibility of aggregation and sedimentation when introduced into a mixture of ultrasmall, mixing water with addition of carbon nanomaterials was heated to a temperature of 50–60°C [7]. The mixing water was heated up to 50–60°C when FCA was added to eliminate the risks of its aggregation and sedimentation under the introduction of extra small quantities of FCA and to ensure the FCA even distribution [7].

In addition to the physical methods of impact, some modifiers are used: for instance, superplasticizers and hyperplasticizers can function as dispersing agents [2–4]. The studies on the distribution of carbon nanomaterials are focused on the efficient use of solvents and the methods that are compatible with the chemistry of Portland cement. In this regard, the use of organic solvent will negatively affect the process of cement hydration and doesn't suit the mentioned purpose.

One of the promising directions in the solution of the carbon nanomodifiers distribution in the volume mixing water is the functionalization of its particles surface by “grafting” functional groups to them. The functionalization of FCA by organic solvents leads to the even distribution of nanoparticles in the volume of mixing water; it can be explained by the favorable influence of the functional groups on the hydrophilization of FCA, the high sedimentation stability of the suspensions and the reduction of the total processing time. The FCA functionalization was carried out by sonication in the medium of isopropyl spirit for 5 minutes, followed by the evaporation of spirit.

The electron microscopic analysis of FCA particles (TESCAN VEGA 3, Saint-Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering) after their dispersion in the mixing water showed that the functionalized particles were distributed more evenly in the volume of water (Fig. 1).

This can be explained by the fact that the functional groups grafted to the particle surface contribute to the directional orientation interaction with water. The introduction of nanoparticles leads to the stabilization of self-organization processes taking place the water system, accompanied by the formation of fractal grid by the sorption at their surface of hydroxyl groups and the formation of solvate shells [1]. Since the functionalization of FCA exposes particles to the ultrasonic treatment, at this stage along with the “grafting” of functional groups the globules of FCA particles are equalized. The agglomerates of particles are not even in size in the original FCA therefore they require stronger ultrasound impact for the even distribution in comparison with the functionalized FCA.

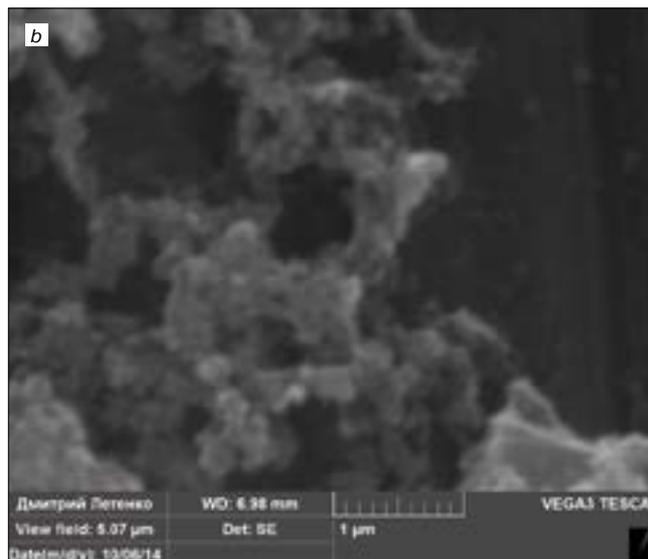
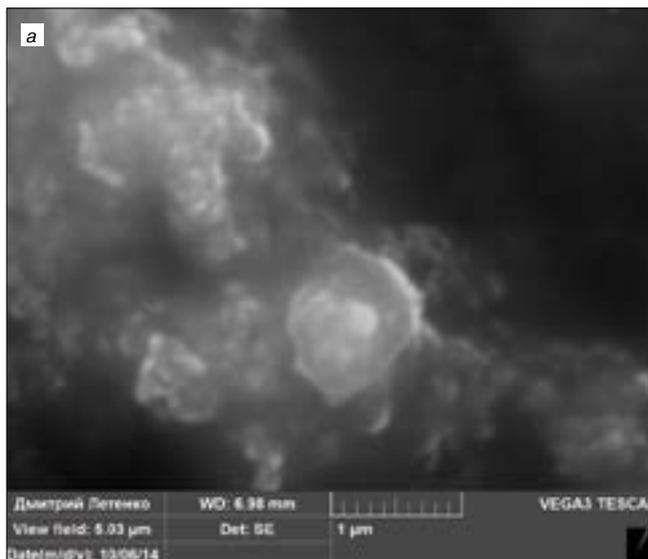


Рис. 1. Электронно-микроскопический анализ частиц ФСС: а – исходные частицы; б – после функционализации в изопропиловом спирте
Fig. 1. Electron microscopic analysis of FCA particles: a – initial particles, b – after the functionalization in isopropyl alcohol

функционализации ФСС подвергается ультразвуковой обработке, на данном этапе наряду с прививанием функциональных групп происходит выравнивание глобул частиц ФСС по размеру. В исходной ФСС агломераты частиц по размеру неоднородны, поэтому для их равномерного распределения требуется большее время обработки или, возможно, более мощное воздействие ультразвука по сравнению с функционализированной ФСС.

С целью выявления характеристик распределения ФСС в воде затворения был проведен анализ распределения частиц по размерам исследованных проб (Malvern Zetasizer Nano ZSP). Для этого две пробы ФСС, исходной и функционализированной в среде изопропилового спирта, были подвергнуты ультразвуковой обработке в течение 1,5 мин. После обработки проведено сравнение характера распределения частиц по размерам (рис. 2).

Характер распределения как исходной, так и функционализированной ФСС является схожим, однако у функционализированной ФСС происходит небольшое смещение кривой в сторону уменьшения размеров агрегатов частиц. На наш взгляд, схожий характер распределения агрегатов частиц и достаточно высокий диапазон размеров агрегатов связан с параметрами концентрации ФСС в воде и мощности ультразвукового воздействия. Основная доля агрегатов частиц ФСС находится в диапазоне 80–120 нм. Это, возможно, связано с тем, что возникающие при ультразвуковом воздействии силы (силы Бьеркнеса, Бернулли и др.) приводят в основном к коагуляции дисперсных фаз, а диспергирование проявляется в некоторых локализованных объемах [8, 9].

Проведенные исследования по функционализации ФСС с целью улучшения распределения частиц в объеме воды затворения должны в конечном счете приводить к улучшению характеристик цементного композита. Однако здесь возможны негативные эффекты, поскольку привитые функциональные группы могут активно влиять на процессы гидратации.

Исследование физико-механических свойств цементного камня с исходной и функционализированной ФСС (рис. 3) показало, что наибольший эффект увеличения прочности наблюдается у составов с исходной и функционализированной добавкой при концентрации 0,01%. Частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и

In order to identify the characteristics of FCA distribution in the mixing water, the analysis of particle distribution by their size was investigated (Malvern Zetasizer Nano ZSP). For this purpose, the two samples of FCA – initial and functionalized in the medium of isopropyl spirit, were subjected to the ultrasonic treatment for 1.5 min. After the end of treatment, the comparison of the distribution of particles was carried out according to their sizes (Fig. 2).

The distribution characters of both the original and functionalized FCA are similar; however, the functionalized FCA has a slight shift of the curve towards the size reduction of particle aggregates. In our opinion, a similar distribution pattern and a relatively wide range of sizes of units is connected to the parameters of FCA concentrations in water and sonication power. The main share of FCA particles aggregates is in the range of 80–120 nm. This is probably explained by the fact that forces formed by sonication (forces of Bjerknes, Bernoulli, and others) lead mainly to the coagulation of dispersed phases and the dispersion taking place in some localized volumes [8, 9].

The study of FCA functionalization aimed at improving the particles distribution in the volume of mixing water should ultimately lead to the better performance characteris-

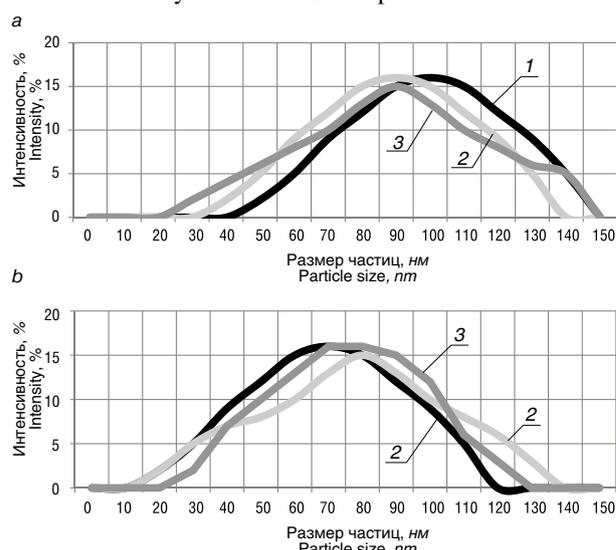


Рис. 2. Распределение размеров: а – исходных частиц ФСС; б – функционализированных частиц ФСС; 1 – проба 1, 2 – проба 2; 3 – проба 3
Fig. 2. The size distribution: a – initial particles of the FCA; b – functionalized particles of the FCA; 1 – sample 1, 2 – sample 2; 3 – sample 3

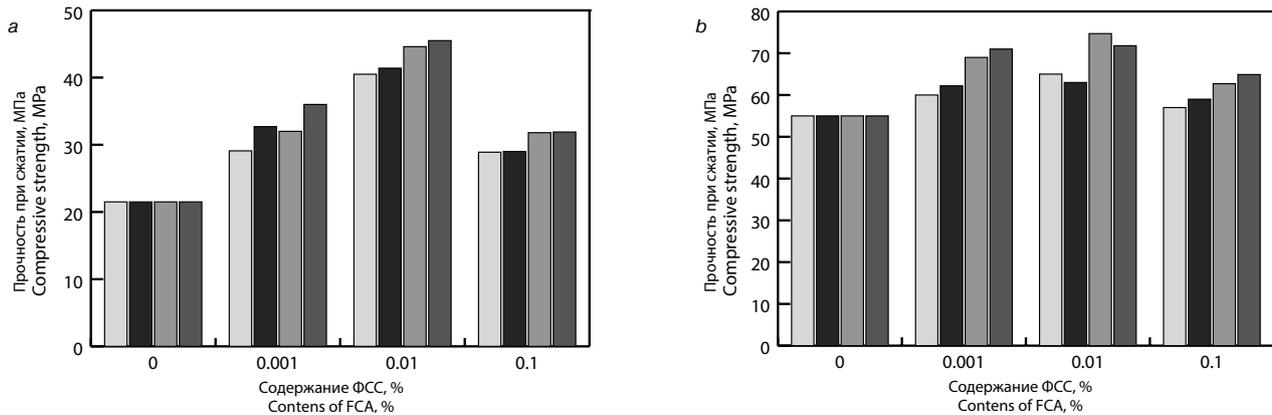


Рис. 3. Физико-механические показатели цементного камня с исходной и функционализированной ФСС в возрасте 2 сут (а) и 28 сут (б) при различном содержании ФСС и времени ультразвуковой обработки: □ – исходная ФСС, 10 мин; ■ – функционализированная ФСС, 10 мин; ▒ – исходная ФСС, 20 мин; ▓ – функционализированная ФСС, 20 мин

Fig. 3. Physical and mechanical properties of cement stone with original and functionalized FCA at 2 days (a) and 28 days (b) with different contents of FCA and sonication time: □ – initial FCA, 10 minutes; ■ – functionalized FCA, 10 minutes; ▒ – initial FCA, 20 minutes; ▓ – functionalized FCA, 20 minutes

твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

Оптимальная концентрация ФСС в составе портландцемента 0,001–0,01%; при увеличении количества добавки до 0,1% наблюдается снижение прочности цементных композитов. Данный факт связан с комплексным механизмом действия наноразмерной ФСС, в наибольшей мере проявляющимся при очень малых концентрациях. При увеличении времени ультразвуковой обработки от 10 до 20 мин прочность цементного камня с исходной и функционализированной ФСС увеличивается на 5–15%.

Функционализация поверхности частиц ФСС приводит к лучшему смачиванию водой затвердения, в то время как исходная ФСС обладает относительно гидрофобными свойствами. Составы цементных композитов с функционализированной ФСС вместе с тем не имеют значительного улучшения показателей прочности при сжатии по сравнению с исходной ФСС. Это связано, на наш взгляд, с присоединением различных негативных функциональных групп. Некоторые из них негативным образом сказываются на процессах гидратации цемента, блокируя цементное зерно от взаимодействия с ФСС. Для устранения данного фактора необходимо видится очистка функционализированной ФСС от таких групп, а также, возможно, нахождение растворителей, совместимых с компонентами портландцемента.

Микроструктура образцов с использованием исходной и функционализированной ФСС более плотная по сравнению с контрольным составом (рис. 4). В контрольном составе наблюдается большее количество пор, которые в процессе твердения заполняются кристаллами извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Введение фуллеренсодержащей сажи (составы с исходной и функционализированной ФСС) приводит к снижению капиллярной пористости, к увеличению количества мельчайших гелевых пор, входящих в состав кальциево-силикатного гидрогеля. При наблюдении контактной зоны образовавшегося портландита отмечается густое микроармирование и связывание его в дополнительные гидросиликаты кальция, что приводит к повышению плотности и прочности композита. В отличие от контрольного состава количество новообразований гидросиликатов кальция в составе с фуллеренсодержащей сажой значительно больше уже в раннем возрасте твердения (3 сут). Это свидетельствует об ускоренной гидратации клинкерных минералов при введении фуллеренсодержащей сажи и его структурообразующем взаимодействии с зернами цемента. При дальнейшем твердении (28 сут) в модифици-

tics of the cement composite. However, there are possible negative effects as graft functional groups may actively influence the hydration process.

The study of physical and mechanical properties of the cement stone with the original and functionalized FCA (Fig. 3) showed that the largest effect of resistance increase was observed in the compositions with original and functionalized additives at the concentration of 0.01% by weight. Nanomodified carbon particles act as nucleation centres of cement hydration products, which accelerates the cement hydration and hardening, especially in the initial period of hardening.

The optimal concentration of FCA as a part of Portland cement is 0.001–0.01%. There is a decrease of strength of cement composites with the increase in the amount of additives to 0.1%. This fact is associated with a complex action mechanism of nanosized FCA, manifested to the maximum extent at very small concentrations. The increase of sonication time from 10 to 20 minutes results in the strength of cement stone with initial and functionalized FCA increased by 5–15%.

The functionalization of the FCA particle surface leads to better wetting with the mixing water, while the original FCA is relatively hydrophobic. The compositions of cement composites with functionalized FCA, however, have no significant improvements in compressive strength compared to the original FCA. In our opinion, this is connected to the addition of various negative functional groups. Some of them have a negative effect on the hydration process of cement: they may block cement grains from the interaction with the FCA. In order to eliminate this factor it is necessary to clean the functionalized FCA from such groups as well as search for the solvents that are compatible with the components of Portland cement.

The microstructure of the samples with original and functionalized FCA is denser in comparison with the control composition (Fig. 4). The control composition includes a large amount of pores which are filled with crystals of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ during hardening. The introduction of FCA (initial and functionalized) reduces capillary porosity, increases the number of smallest gel pores which form the content of calcium-silica hydro-gel. The observation of the contact zone of the form portlandite shows the dense structure and the micro-bonding of portlandite with additional CSH, which leads to the increase in density and strength of the composite. Unlike the control composition with FCA, there are significantly more newly-formed CSH even in the early age of hardening (3 days). This indicates the accelerated hydration of clinker minerals with the introduction of FCA and interaction with the cement grains. The further hardening (28 days)

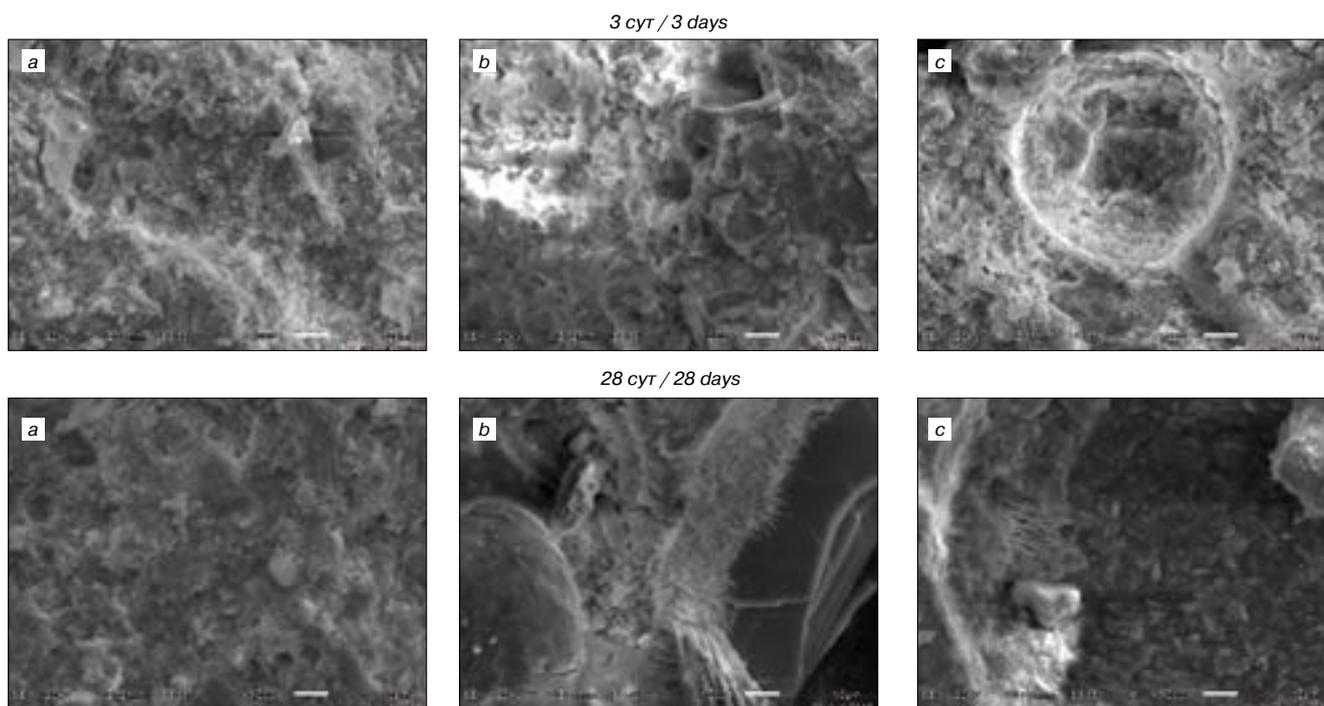


Рис. 4. Микроснимки скола цементного камня ($\times 1000$): а – контрольный состав; б – ПЦ + исходная ФСС; с – ПЦ + функционализированная ФСС
Fig. 4. Micrographs of cleavage in cement stone ($\times 1000$): a – control composition; b – OPC + original FCA, c – OPC + functionalized FCA

рованных составах просматривается прорастание и утолщение игольчатых спицеобразных кристаллов гидросиликатов кальция. Структура характеризуется однородным плотным строением, которые скреплены со всех сторон продуктами гидратации, отмечается наличие плотных новообразований. Введение ФСС приводит к снижению пористости цементного камня за счет образования гелевидных продуктов гидратации, заполняющих межпоровое пространство. Все это благоприятным образом сказывается на изменении физико-механических характеристик модифицированного цементного камня.

Положительное влияние ФСС на свойства портландцемента приводит к улучшению свойств модифицированного бетона. При подборе составов модифицированных бетонов использована исходная и функционализированная ФСС в оптимальной концентрации 0,01% от массы вяжущего. Были определены основные технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства бетонной смеси и бетона (см. таблицу). Введение ФСС увеличивает прочность при сжатии бетона на 15–20% по сравнению с контрольным бездобавочным составом. Комплексное воздействие ФСС на разных этапах твердения бетона способствует созданию высокоплотной структуры, изменяя характер пористости и улучшая

leads to the germination and thickening of the needle-like CSH crystals in the modified compositions. The structure is characterized by a homogeneous dense structure, which is fastened on all sides by the hydration products; the presence of dense growths is observed. The introduction of FCA reduces the porosity of the cement stone due to the formation of hydration gel-like products which fill the interporous space. The mentioned factors have the favorable impact on the change in physical and mechanical properties of the modified cement stone.

The positive impact of FCA on the properties of Portland cement improves the properties of the modified concrete. The selection of modified concrete compositions involves the optimal concentration of 0.01% by weight of original and functionalized FCA. The main technological, physical, mechanical and performance properties of concrete and concrete mix were identified (Table). The introduction of FCA increases the compressive strength of concrete by 15–20% in

Характеристика Characteristics	Показатели бетонов Concrete indicators		
	Контрольный Control	Исходная ФСС Initial FCA	Функционализированная ФСС Functionalized FCA
Подвижность, см Flowability, cm	17	17,5	18
Прочность при сжатии, МПа, в возрасте: Compressive strength, MPa, at the:			
3 сут / 3 days	8,9	10,6	9,7
7 сут / 7 days	17,7	18,9	18,4
28 сут / 28 days	24,5	32,8	29,9
Водостойкость, $K_{разм}$ Water resistance	0,86	0,91	0,9
Водопоглощение по массе, % Water absorption by weight, %	1,4	1,1	1,2
Морозостойкость, циклы Frost resistance, cycles	100	150	125

гидрофизические и эксплуатационные показатели модифицированного бетона.

В исследуемых составах повышение морозостойкости наблюдается у образцов, характеризующихся наилучшими физико-механическими характеристиками. Однако повышение прочности при сжатии бетонов не является ключевым фактором при улучшении показателя морозостойкости. Значимую роль играет изменение структуры пористости материала. При введении в бетонную смесь ФСС происходят изменения в процессах структурообразования вяжущего и улучшение характера пористости.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– функционализированная ФСС лучше распределяется в объеме воды при ультразвуковой обработке, но не способствует существенному приросту прочности по сравнению с исходной ФСС. Вероятно, это обусловливается присутствием в добавке негативных функциональных групп, появившихся в процессе функционализации;

– введение ФСС приводит к улучшению физико-механических, гидрофизических и эксплуатационных свойств тяжелого бетона.

Список литературы

1. Пухаренко Ю.В., Аубакирова И.У., Никитин В.А., Староверов В.Д. Структура и свойства наномодифицированных цементных систем. *Международный конгресс «Наука и инновации в строительстве «SIB-2008»: Современные проблемы строительного материаловедения и технологии*. Воронеж. 2008. Т. 1. Кн. 2. С. 424–429.
2. Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes // *Carbon*. 2005. No. 43, pp. 1239–1245.
3. De Ibarra Y.S., Gaitero J.J., Campillo I. Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions // *Physica status solidi (a)*. 2006. No. 203, pp. 1076–1081.
4. Swirzen, A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites // *Advances in Cement Research*. 2008. No. 20, pp. 65–73.
5. Патент РФ 2488984. *Способ получения углеродных наноматериалов с помощью энергии низкотемпературной плазмы и установка для его осуществления* / Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Дамдинов Б.Б.; Заявл. 22.02.2011. Опубл. 27.07.2013. Бюл. № 21.
6. Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б. Особенности получения углеродных наноматериалов методом комплексной плазменной переработки углей // *Вестник ВСГУТУ*. № 3 (42). 2013. С. 21–25.
7. Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Лхасаранов С.А., Кондратенко А.С. Бетоны на композиционных вяжущих с нанодисперсной фуллеренсодержащей добавкой // *Нанотехнологии в строительстве. Научный интернет-журнал*. № 1. 2012. С. 22–25.
8. Королев Е.В., Иноземцев А.С. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов // *Строительные материалы*. 2012. № 4. С. 76–79.
9. Королев Е.В., Кувшинова М.И. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 85–88.

comparison to the control composition. The combined effects of FCA at different stages of concrete hardening helps to create a high-density structure, changing the character of porosity and improving hydro physical and performance properties of modified concrete.

The increase of frost resistance is observed in compositions characterized by the best physical and mechanical properties. However, the increase in the compressive strength of concrete is not a key factor in improving the frost resistance indicator. The significant role is played by the change in the structure of porous material. When FCA is introduced into the concrete mix, changes in the process of structure formation of the binder occur and the character of porosity is improved.

As the result of the research, the following conclusions can be made:

– Functionalized FCA is better distributed in the volume of water during sonication, but it does not lead to a significant increase in strength compared to the original FCA. This is probably caused by the presence of negative functional groups that appeared in functionalization process;

– The introduction of FCA leads to the improvement of physical-mechanical, hydro-physical and performance characteristics of concrete.

References

1. Pukharenko Yu.V., Aubakirova I.U., Nikitin V.A., Staroverov V.D. The structure and properties of nano-modified cement systems. *International Congress Science and Innovation in the construction “SIB-2008”. Modern issues of building materials and technology*. Voronezh. 2008. Vol. 1. B. 2, pp. 424–429. (In Russian).
2. Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2005. No. 43, pp. 1239–1245.
3. De Ibarra Y.S., Gaitero J.J., Campillo I. Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions. *Physica status solidi (a)*. 2006. No. 203, pp. 1076–1081.
4. Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen K., Penttala V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. *Advances in Cement Research*. 2008. No. 20, pp. 65–73.
5. Patent RU 2488984. *Sposob polucheniya uglerodnikh nanomaterialov s pomoshch'yu energii nizkotemperaturnoi plazmy i ustanovka dlya ego osushchestvleniya* [A method of obtaining carbon nanomaterials using low-temperature plasma energy and installation for its realization] / Buiantuev S.L., Kondratenko A.S., Damdinov B.B.; Declared 22.02.2011. Published 07.27.2013. Bul. No. 21.
6. Buiantuev S.L., Kondratenko A.S., Khmelev A.B. Specifics of obtaining carbon nanomaterials by complex plasma coal processing. *Vestnik ESSUTM*. 2013. No. 3 (42), pp. 21–25. (In Russian).
7. Urkhanova L.A., Buiantuev S.L., Lkhasaranov S.A., Kondratenko A.S. Concrete on composite binders with nanostructured fullerene additive. *Nanotekhnologii v stroitel'stve. Scientific Internet-Journal*. 2012. No. 1, pp. 22–25. (In Russian).
8. Korolev E.V., Inozemtsev A.S. Efficiency of physical impacts for dispersing nanoscale modifiers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 4, pp. 76–88. (In Russian).
9. Korolev E.V., Kuvshinova M.I. Ultrasonic parameters for the homogenization of disperse systems with nanoscale modifiers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 9, pp. 85–88.

А.С. ИНОЗЕМЦЕВ, канд. техн. наук (InozemcevAS@mgsu.ru), Е.В. КОРОЛЕВ, д-р техн. наук, директор Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии», советник РААЧ (korolev@nocnt.ru) Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Анализ кинетики деструкции наномодифицированных высокопрочных легких бетонов методом акустической эмиссии

Приводятся экспериментальные данные и анализ зависимостей энергии акустической эмиссии (АЭ) от физико-механических свойств высокопрочного легкого бетона, наполненного полыми керамическими микросферами. Показано, что кинетику энергии акустической эмиссии исследуемых бетонов можно охарактеризовать тремя стадиями, отличающимися по интенсивности и продолжительности. Установлено, что введение полых керамических микросфер в мелкозернистый песчаный бетон до определенного предела (не более 18% по массе) обеспечивает формирование структуры композита с более продолжительной «зоной надежности» – стадией, когда при увеличении нагрузки энергия АЭ изменяется с наименьшей интенсивностью. Продолжительность этой стадии зависит от механических характеристик легкого наполнителя, цементно-минеральной матрицы и силы их взаимного сцепления. Снижение дефектности структуры высокопрочного легкого бетона с большим содержанием полых микросфер может быть достигнуто за счет модифицирования его структуры, направленного на решение задачи по созданию прочного каркаса цементного камня между микрочастицами наполнителя и усилению адгезии на границе раздела фаз. Анализ деструкции наномодифицированных высокопрочных легких бетонов методом акустической эмиссии позволяет установить закономерности преобразования структуры при использовании наноразмерного модификатора и определить граничные значения для формирования условий наименьшей дефектности материала. Показано, что наибольший эффект от применения наномодификатора наблюдается у составов со средней плотностью менее 1500 кг/м³ и выражается как в увеличении относительного изменения предела прочности при сжатии, так и в изменении характера регистрируемых параметров АЭ. Метод АЭ является эффективным для исследования влияния наноразмерных добавок на структуру и свойства строительных композитов.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, высокопрочный легкий бетон, деструкция, полые микросферы, дефекты структуры.

A.S. INOZEMTCEV, Candidate of Sciences (Engineering) (InozemcevAS@mgsu.ru), E.V. KOROLEV, Doctor of Sciences (Engineering), Director Research and Education Center «Nanomaterials and Nanotechnology», Advisor RAACS (korolev@nocnt.ru) Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (26, Yaroslavl'skoe Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

Analysis of the Destruction Kinetics of Nanomodified High-Strength Lightweight Concrete by Acoustic Emission

The paper presents the experimental data and analysis of the dependence of energy of acoustic emission on the physical and mechanical properties of high-strength lightweight concrete filled hollow ceramic microspheres. Shown that the kinetics of acoustic emission energy of the studied concrete can be described in three stages with different intensity and duration. The introduction of hollow ceramic microspheres into fine-grained sand concrete up to some limit (not more than 18% by weight) allows the formation of composite structure with longer «safety stage», when acoustic emission energy varies with the lowest intensity at increasing the load. The duration of this stage depends on the mechanical properties of lightweight aggregate, cement-mineral matrix and strength of their mutual coupling. The hardening of the phase boundary between the filler and cement-mineral matrix will reduce the defectiveness of the structure of high-strength lightweight concrete with high content of hollow microspheres. Analysis of the destruction of high-strength lightweight concrete by the acoustic emission method allows to determine the dependences of structure conversion when using nanoscale modifier and identify the limit of the formation the conditions for the smallest defects in material. Shown that the greatest effect of the application of nanomodifier is observed for the compositions with average density less than 1500 kg/m³. It is expressed as an increase in the relative change in the compressive strength and the changing the nature of the recorded parameters of acoustic emission. The acoustic emission method is an effective method to study the influence of nanoscale additives on the structure and properties of construction materials.

Keywords: acoustic emission, high-strength lightweight concrete, destruction, hollow microspheres, structural defects.

При разработке новых строительных материалов фактические показатели эксплуатационных свойств не дают полного представления о внутреннем напряженном состоянии композита и кинетике разрушения разработанного материала. Важнейшее значение для сохранения целостности структуры и свойств композиционных материалов имеет понимание механизмов его разрушения [1–3]. Представление о деструктивных процессах при воздействии эксплуатационных нагрузок позволяет не только определять область применения материала, но и прогнозировать его долговечность.

Одним из распространенных методов для анализа особенностей внутреннего напряженного состояния и формирования дефектов при воздействии внешних нагрузок является метод акустической эмиссии (АЭ). Работы [4–9] свидетельствуют о различных подходах к использованию этого метода, методиках его анализа,

Average values of operational properties of new building materials do not provide sufficient information about the internal state of stress in composite under development. Nevertheless, kinetics of destruction and data concerning destruction mechanisms of composite materials are essential for maintaining the structural integrity and constant properties [1–3]. The notion of destructive processes under the influence of operational loads allows to define the application area of the material and to predict service life.

The acoustic emission (AE) method is the well-known method that can successfully be used for analysis both the internal state of stress and formation of defects under the influence of external loads. Though, there are many ways to apply acoustic emission method, and there are also several techniques that can be utilized during analysis and interpretation of device data [4–9]. It was shown [10–15] that the acoustic emission method can be used to study the nature of

* Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ молодым ученым МК-5950.2015.8.

* The work was carried with the support by the grant of the President of the Russian Federation to young scientists МК-5950.2015.8.

интерпретации и области исследования. Авторами [10–15] показано, что метод акустической эмиссии может быть использован как для исследования характера разрушения материала, так и для прогнозирования его свойств, например трещиностойкости.

Исходя из этого, метод акустической эмиссии является информативным инструментом для исследования кинетики разрушения строительных материалов и может быть эффективным для анализа особенностей деформации высокопрочных легких бетонов на полых керамических микросферах, обладающих комплексом свойств, характерных для разных видов материалов (легкие и тяжелые бетоны).

Испытания образцов высокопрочного легкого бетона осуществлялись с помощью уникальной комплексной установки «Унисон» (подробные параметры оборудования доступны на сайте www.nocnt.ru/oborudovanie) с авторским программным обеспечением [16] на базе сервогидравлической испытательной системы Advantest 9 (рис. 1).

В состав устройства включены приемники, предварительный и основной усилитель, полосовой фильтр (20 и 96 кГц), аналого-цифровой преобразователь (192 кГц) и схема подавления помех. Схема испытания и расположения датчиков представлена на рис. 2.

Предметом исследования являются высокопрочные легкие бетоны, приготовленные согласно [17] и в соответствии с EN 196-1. Изготавливались по две серии образцов-балочек $40 \times 40 \times 160$ мм из легкого бетона средней плотностью 1300, 1400, 1500, 1600, 1800 и 2000 кг/м³, одна из которых отличалась наличием наноразмерной добавки, привитой на поверхности полого наполнителя. Расчет количества основных компонентов для достижения требуемой средней плотности бетона осуществлялся в соответствии с [18, 19]. В качестве вяжущего вещества для приготовления бетонов был использован портландцемент СЕМ I 42,5. Минеральная часть состояла из микрокремнезема МК-85 с размером частиц 1–100 мкм и массовой долей SiO₂ не менее 85%, фракционированного кварцевого песка фр. 0,16–0,63 мм и каменной муки с удельной поверхностью 700–800 м²/кг. Функциональным наполнителем являлись полые керамические микросферы производства «ИноТэк» со средним размером частиц 70 мкм. Сухие компоненты бетонной смеси затворялись водой с пластифицирующей добавкой Melflux 1641F. Активным наноразмерным модификатором, привитым к поверхности полых микросфер, выступал комплексный наномодификатор BisNanoActivus [20], состоящий из компонентов, взаимодействующих с цементом и продуктами его гидратации.

В работе для анализа параметров акустической эмиссии образцов высокопрочного легкого бетона при механическом испытании предела прочности при сжатии исследовались основные параметры – количество ультразвуковых импульсов акустической эмиссии N с амплитудой A . Общий вид получаемых первичных данных АЭ представлен на рис. 3.

На рис. 3 видно, что характер изменения количества сигналов АЭ и характер суммарной величины амплитуды имеют схожий вид. На графике кинетики N и ΣA отчетливо можно выделить три участка, характеризующихся различной скоростью изменения: на I стадии наблюдается интенсивное приращение значений при небольшой продолжительности; II стадия описывается медленным (близким к статическому) изменением значений в течение 80–85% всего времени испытания; на

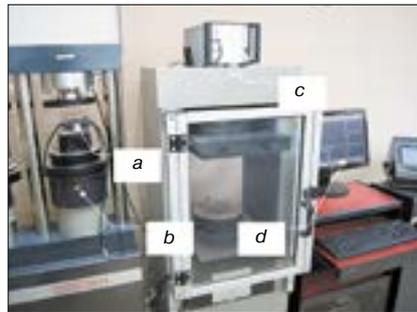


Рис. 1. Комплексная испытательная установка: а – образец с датчиками; б – нижняя плита сервогидравлической системы Advantest 9 с усилием до 250 кН; в – акустико-эмиссионный блок; д – единый пульт управления установкой

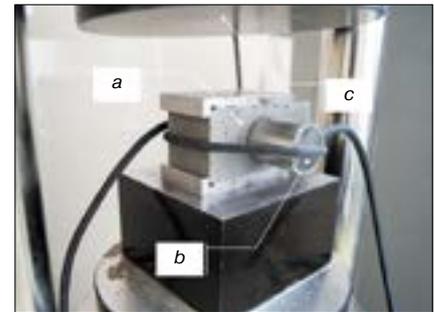


Рис. 2. Схема испытания образцов на сжатие с расположением датчиков сигнала акустической эмиссии: а – образец; б – высокочувствительный датчик; в – верхняя плита испытательного пресса с усилием до 250 кН

Fig. 2. The scheme test of the samples for compressive test: a – the sample; b – the highly sensitive sensor; c – the load plate

the destruction of the investigated materials and to predict the properties such as fracture toughness.

Therefore, the acoustic emission method should be considered as an efficient and informative tool that allows to examine the kinetics of destruction, in particular – destruction of high-strength lightweight concretes filled with hollow ceramic microspheres. By means of acoustic emission method it is possible to reveal new parameters of destruction for materials combining features that are typical for different types of materials (light and heavy concretes).

The tests of samples of high-strength lightweight concrete was carried out using a unique integrated platform «Unison» [16] (Fig. 1) that is partially based on «Malachite» (Russia) acoustic emission system and «Advantest 9» (Italy) servo-hydraulic test system.

The apparatus includes receivers, preliminary and main amplifier, a bandpass filter (20 and 96 kHz), an ADC (192 kHz) and the noise suppression circuit. The scheme of the test and location of the sensors is shown in Fig. 2.

The subject of research is a high-strength lightweight concrete [17] prepared according to EN 196-1. Two series of prism samples with dimensions of $40 \times 40 \times 160$ mm and average density 1300, 1400, 1500, 1600, 1800 and 2000 kg/m³ were produced. One of a series was made of nanomodified material. The nanomodification was performed by means of

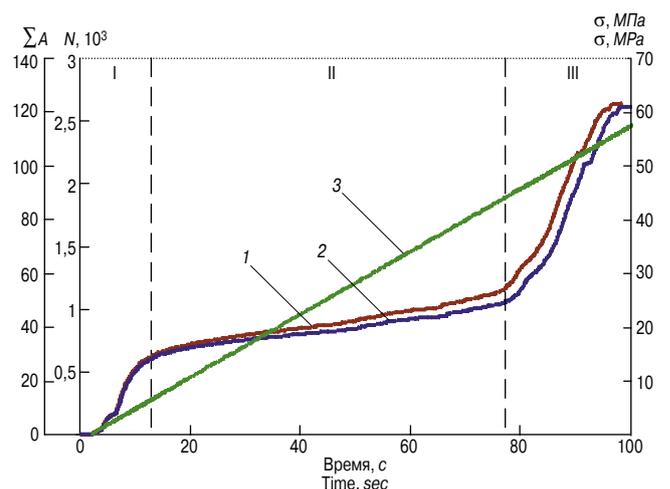


Рис. 3. Общий вид кинетики изменения количества сигналов АЭ N (1), суммарной величины амплитуд ΣA (2) и величины нагружения σ (3) образцов при испытании на сжатие

Fig. 3. The general form of the kinetics of changes in the number of AE signals N (1), the total value of the amplitude ΣA (2) and loading values σ (3) of the samples at the compressive test

конечной III стадии испытания увеличение значений контролируемых параметров имеет лавинный характер. Очевидно, что подобный вид кривой как для N , так и ΣA отражает процессы формирования дефектов в структуре материала и характеризует особенности его разрушения при воздействии прилагаемых нагрузок. Для анализа этих особенностей и установления закономерностей их изменения необходимо использовать показатель, обобщающий описанные выше параметры и позволяющий оперировать как качественными, так и количественными данными. Таким показателем может быть суммарная энергия акустической эмиссии $E_{AЭ}$, расчет которой осуществляется по формуле [21]:

$$E_{AЭ} = \sum N_i A_i^2,$$

где N_i – количество сигналов АЭ в i -й момент времени; A_i – величина амплитуды в i -й момент времени.

Получены данные о кинетике энергии АЭ для образцов бетона различной средней плотностью 1300–2400 кг/м³ в соответствии с таблицей. Так как нагружение образцов при испытании протекает с равномерной скоростью 0,6 МПа/с, целесообразно представить зависимость энергии АЭ от предела величины, характеризующей эксплуатационное воздействие – нагрузки σ (рис. 4).

Из рис. 4 видно, что увеличение содержания полых микросфер в составе тяжелого бетона, снижающее его среднюю плотность, приводит к смещению графика $E_{AЭ}=f(\sigma)$ в зону меньших значений: снижается прочность бетона и суммарная энергия АЭ. При этом также наблюдается изменение вида этой кривой. Если содержание микросфер (массовая доля) в бетоне не превышает 13%, то изменение энергии АЭ имеет описанный выше характер с ярко выраженными тремя участками. Наполнение бетонной смеси микросферами до 22% (средняя плотность бетона составляет 1300 кг/м³) приводит к формированию близкой к линейной зависимости исследуемых параметров. Причем суммарная энергия АЭ увеличивается при меньших значениях внешних нагрузок.

Описанная выше закономерность объясняется увеличением количества более слабых элементов структуры (полых микросфер), которые при достижении критического содержания в объеме материала формируют границу раздела фаз с цементно-минеральной матрицей, не способную сопротивляться воздействиям, аналогичным тем, которые не приводят к формированию трещин в составах с большей долей плотных компонентов. То есть керамические микросферы, являясь искусственно введенными в состав бетона дефектами структуры, при содержании более 40 об. %, формируют перенасыщенную структуру и при приложении меньших нагрузок способствуют интенсивному образованию трещин и их развитию в теле бетона.

Анализ графиков на рис. 4 позволяет идентифицировать стадии деформации материала по интенсивности увеличения энергии АЭ в точках резкого перегиба кривой. Таким образом, для каждого из составов найдены точки, характеризующие границу трех стадий деформаций (см. таблицу на с. 42).

На основе анализа данных таблицы и рис. 4 можно сделать следующие предположения:

- начальная стадия I характеризует первичные деформации материала, связанные с разрушением слабых связей в структуре. Это могут быть разрушения как отдельных частиц микросфер, так и нарушение сцепления цементного камня в зоне контакта с ними. При этом для тяжелого высокопрочного бетона эта стадия имеет более пологий вид (точка перегиба наблюдается при достижении 43% от марочной прочности и 47% от суммарной энергии АЭ), что связано с отсутствием хрупких частиц полого напол-

surface processing of the hollow filler by the nanosized additives.

The calculation of the main components was carried out in accordance to [18, 19] to achieve the desired average density of the concrete. The Portland cement CEM I-42.5 R («Mordovement») was used for preparation of test concrete samples. The mineral part of concrete mixture includes siliceous materials with different dispersion: quartz sand (fraction 0.16–0.63 mm) consists of fraction 0.16–0.315 mm – 20–30% and fraction 0.315–0.63 mm – 70–80%, stone powder was produced by grinding quartz sand (specific surface area is 700–800 м²/kg) and microsilica МК-85 (particles size is less than 10⁻⁶ m) where silicon dioxide SiO₂ is more than 85%. Alumina-silicate hollow microspheres «Inotek» were chosen as functional filler for lightweight concrete. Plasticizer «Melflux 1641F» on the basis of polycarboxylate produced by BASF Construction Polymers was used to decrease W/C ration and improve mobility of concrete mixture. The nanoscale additive «BisNanoActivus» [20] based on sol of iron hydroxide and silicic acid is offered as an adhesive. The chemical interaction is intensified by the proposed modifier and provides formation of additional products of cement hydration in the contact zone.

In this paper the number of ultrasound pulses (N) and the amplitude (A) were studied for the analysis of acoustic emission parameters of the samples of high-lightweight concrete at the mechanical testing of compressive strength. The general view of obtained primary data of acoustic emission is shown in Fig. 3.

Fig. 3 shows that the character of the change in the number of AE signals and the total value of the amplitude have a similar appearance. Three parts with different intensity of the changes can be identified in the graph of the kinetics of N and ΣA . Intensive increment of values at short duration is observed in the stage I. The stage II is described by the slow change (close to static) in values for 80–85% of the total time of the test; the gain of values for controlled parameters (N and ΣA) has avalanche character in the final stage III. Obviously, this type of the curve for the N and ΣA reflects the processes of formation of defects in the structure of the material and describes features of destruction when the loads is applied. The analysis of the features and determination of the laws of their changes must be carried out by using the indicator which generalizes these two parameters (N and ΣA). The total energy of the acoustic emission E_{AE} calculated by [21] can be used as indicator:

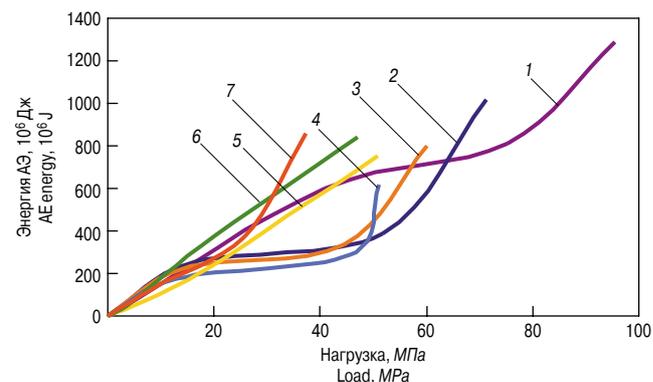


Рис. 4. Изменение энергии АЭ исследуемых бетонов от величины приложенной нагрузки при испытании на сжатие: 1 – тяжелый высокопрочный бетон, $\rho_{cp}=2400$ кг/м³; 2 – высокопрочный легкий бетон (ВЛБ), $\rho_{cp}=2000$ кг/м³; 3 – то же, $\rho_{cp}=1800$ кг/м³; 4 – то же, $\rho_{cp}=1600$ кг/м³; 5 – то же, $\rho_{cp}=1500$ кг/м³; 6 – то же, $\rho_{cp}=1400$ кг/м³; 7 – то же, $\rho_{cp}=1300$ кг/м³

Fig. 4. The dependencies between AE energy and compressive load: 1 – heavy high-strength concrete, $\rho_{av}=2400$ kg/m³; 2 – high-strength lightweight concrete, $\rho_{av}=2000$ kg/m³; 3 – same, $\rho_{av}=1800$ kg/m³; 4 – same, $\rho_{av}=1600$ kg/m³; 5 – same, $\rho_{av}=1500$ kg/m³; 6 – same, $\rho_{av}=1400$ kg/m³; 7 – same, $\rho_{av}=1300$ kg/m³

нителя и, очевидно, с лучшим сцеплением цементно-минеральной матрицы с зернами песка угловатой формы. На этой стадии материал испытывает значительные деформации за короткий период времени, связанные со смещением элементов структуры в связи с образованием полостей (микропор) на месте разрушенных микросфер;

- стадия II характеризуется асимптотическим изменением энергии АЭ, так называемой «зоной надежности», когда при увеличении нагрузки материал деформируется незначительно. Наибольшая продолжительность этого периода будет наблюдаться у материала, где напряжения, накапливаемые вследствие приложения нагрузки, равномерно распределяются по объему, что приводит к замедленному формированию дефектов и развитию трещин. К таким составам относятся высокопрочные легкие бетоны со средней плотностью 1600–2000 кг/м³. То есть составы такого бетона содержат достаточное количество микросфер как для формирования прочной цементно-минеральной оболочки вокруг полого наполнителя, так и для равномерного распределения напряжений по поверхности частиц. При уменьшении средней плотности полые микросферы образуют каркас с близкорасположенными частицами, что препятствует ветвлению трещин и уменьшает толщину прослойки вяжущего;
- стадия III характеризуется резким изменением кинетики выделения АЭ. Интенсивное увеличение энергии АЭ связано с лавинообразным формированием дефектов и нарушением сплошности структуры. Видно, что для высокопрочных легких бетонов с содержанием микросфер не более 18 мас. % эта стадия начинается при приложении 73–89% от разрушающей нагрузки или более 40 МПа. Такая закономерность объясняется прочностными характеристиками полого наполнителя. В исследовании используются керамические микросферы, 90% которых способны сопротивляться разрушению при сжимающей нагрузке более 35 МПа. То есть с учетом прочности цементно-минеральной матрицы при увеличении нагрузки более 40 МПа количество разрушающихся микросфер в составе бетона начинает резко увеличиваться. При этом скорость изменения зависимости (тангенс угла наклона кривой) на этой стадии является характеристикой для оценки хрупкости разрушения материала.

Таким образом, установлено, что значения энергии акустической эмиссии, учитывающие суммарную амплитуду и количество сигналов, имеют хорошую корреляцию с механическими свойствами материала (рис. 5 и таблица).

Например, у высокопрочного тяжелого бетона, обладающего наибольшей прочностью из исследуемых материалов, суммарная энергия АЭ достигает 1285 МДж, а снижение прочности с 95,5 до 51 МПа (за счет введения полых микросфер) сопровождается пропорциональным снижением ЕАЭ. При испытании бетонов со средней плотностью 1300 кг/м³ этот параметр больше, чем у бетона со средней плотностью 1600 кг/м³ при тех же значениях нагрузки, что свидетельствует о наличии более дефектной структуры и, как следствие, более интенсивной деструкции.

Для формирования прочной структуры легкого бетона, наполненного полыми микросферами, необходимо сформировать условия с наименьшим влиянием деструктивных факторов. То есть повышение механических свойств высокопрочных легких бетонов может быть достигнуто за счет создания прочного каркаса между микрочастицами наполнителя и усиления их сцепления с цементно-минеральной матрицей. Таким

$$E_{AE} = \sum N_i A_i^2,$$

where N_i is a number of AE signals at the i -th period of time; A_i is a value of amplitude at the i -th period of time.

The kinetics of acoustic emission energy were obtained for concrete samples with different average density (1300–2400 kg/m³) according to Table. Because the loading of the samples during tests proceeds with uniform speed (0.6 MPa/sec), the dependences between AE energy and load are of most interest (Fig. 4).

Fig. 4 shows that increasing the content of the hollow microspheres in the composition of heavy concrete in order to reduce the average density leads to shift of the graph to the region of smaller values: the strength of concrete and the total AE energy is decreased. In this case the change of the type of the curve is observed also. If the microspheres content (mass fraction) in the concrete does not exceed 13%, then the change in AE energy is of the similar character with three expressed stages. The filling concrete mixture up to 22% (average concrete density is 1300 kg/m³) leads to the almost linear dependence between studied parameters. The total AE energy is increased at lower values of external loads.

The above described pattern can be explained by an increase in the number of the weaker elements (hollow microspheres) in the structure. These elements form the interface phase boundary to the cement and mineral matrix which is not able to resist the operational loads when the critical content in the bulk material is achieved. That is, the ceramic microspheres being artificially introduced defects into the concrete promote intensive formation and growth of cracks in a supersaturated structure.

Analysis of the graphs in Fig. 4 allows to identify the deformation stages of the material by the intensity of increasing acoustic emission energy in the inflection points. Thus, the points describing the boundary of the three stages of deformation for each of the compositions were found (Table).

The following assumptions were made based on the data analysis in the Table and Fig. 4:

- The first stage I characterizes the initial deformations of the material associated with the destruction of the weak bonds in the structure. It may be the destruction of individual particles of microspheres and debonding of the cement stone with hollow filler in the contact zone. This stage for the heavy fine-grained concrete is described more acclivous view of a curved line on a graph (the inflection point is observed at 43% of the compressive strength and 47% of the total AE energy). It is due to the absence of the fragile particles of the hollow filler and the best adhesive the cement-mineral matrix to the sand grains with angular shape. On this stage the material is exposed to considerable deformation in a short period of

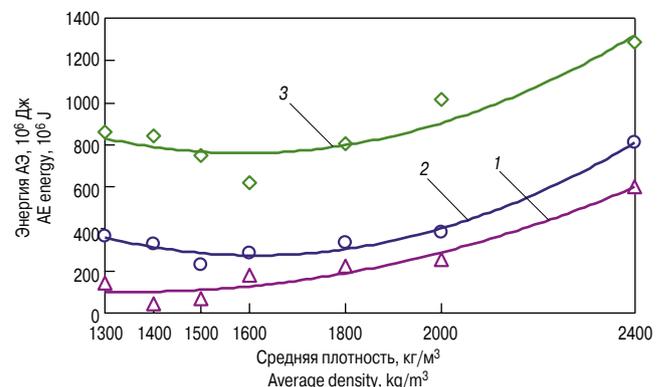


Рис. 5. Изменение энергии АЭ в зависимости от средней плотности бетона: 1 – конец стадии I; 2 – конец стадии II; 3 – конец стадии III

Fig. 5. The dependence of the AE energy from the average density of the concrete: 1 – the end of stage I; 2 – the end of stage II; 2 – the end of stage III

Координаты точек, соответствующих точкам перегиба на графике $E_{AЭ}=f(\sigma)$,
характеризующих границы различных стадий испытания образцов
The coordinates of points corresponding to the inflection points on the graph $E_{AЭ}=f(\sigma)$
characterizing the limits of the various stages of the test of the samples

Средняя плотность, кг/м ³ Average density, kg/m ³	Условная стадия испытания The conditional stage of the test					
	Конец I стадии The end of stage I		Конец II стадии The end of stage II		Конец III стадии The end of stage III	
	X _I	Y _I	X _{II}	Y _{II}	X _{III}	Y _{III}
1300	$\frac{9,2}{0,25}$	$\frac{145}{0,17}$	$\frac{25,5}{0,69}$	$\frac{370}{0,43}$	$\frac{37}{1}$	$\frac{860}{1}$
1400	$\frac{3,7}{0,08}$	$\frac{45}{0,05}$	$\frac{17,5}{0,37}$	$\frac{330}{0,39}$	$\frac{47}{1}$	$\frac{840}{1}$
1500	$\frac{7}{0,14}$	$\frac{98}{0,13}$	$\frac{19}{0,38}$	$\frac{230}{0,31}$	$\frac{51}{1}$	$\frac{750}{1}$
1600	$\frac{13}{0,26}$	$\frac{175}{0,29}$	$\frac{45,5}{0,89}$	$\frac{285}{0,46}$	$\frac{51}{1}$	$\frac{620}{1}$
1800	$\frac{14,5}{0,24}$	$\frac{225}{0,28}$	$\frac{44,5}{0,74}$	$\frac{335}{0,42}$	$\frac{60}{1}$	$\frac{800}{1}$
2000	$\frac{16}{0,23}$	$\frac{255}{0,25}$	$\frac{51,5}{0,73}$	$\frac{385}{0,38}$	$\frac{71,5}{1}$	$\frac{1015}{1}$
2400	$\frac{41}{0,43}$	$\frac{605}{0,47}$	$\frac{75,5}{0,79}$	$\frac{810}{0,63}$	$\frac{95,5}{1}$	$\frac{1285}{1}$

Примечание. X_i – координаты точек на графике $E_{AЭ}=f(\sigma)$ по оси абсцисс, соответствующих величине нагрузки, МПа; Y_i – координаты точек на графике $E_{AЭ}=f(\sigma)$ по оси ординат, соответствующих величине энергии АЭ, 10⁶ Дж; в числителе указаны фактические значения, соответствующие точке перегиба, в знаменателе – относительное значение к максимальному.
Notes: X_i – the coordinates of points on the graph $E_{AЭ}=f(\sigma)$ on the abscissa, corresponding to the load, MPa; Y_i – the coordinates of points on the graph $E_{AЭ}=f(\sigma)$ on the ordinate, corresponding to the AE energy, 10⁶ J; the actual values in the graph are shown in the numerator, the relative values in the graph are shown in the denominator.

образом, модифицирование исследуемых составов, направленное на решение этих задач, позволит улучшить механические свойства и как следствие, снизить дефектность структуры, идентифицируемой по энергии АЭ на различных стадиях для легких бетонов различной средней плотности.

Снижение дефектности легкого бетона на керамических микросферах может быть достигнуто за счет модифицирования поверхности полого наполнителя наноразмерной добавкой [19, 22, 23]. Поэтому актуальной является задача по поиску методов оценки влияния наномодификаторов на структуру и свойства строительных материалов, и высокопрочных легких бетонов на полых микросферах в частности.

Анализ эффективности наномодифицирования строительных материалов оценивается по косвенным параметрам и основывается на изменении контрольных макропоказателей, характеризующих результат преобразования структуры, например повышение плотности и сопровождающее его повышение прочности, морозостойкости и т. д. При этом дополнительным инструментом непосредственно для исследования структуры материала выступает микроскопия различных видов.

В работе изучено влияние комплексного наноразмерного модификатора на дефектность высокопрочных легких бетонов различной плотности (рис. 6).

Видно, что в зависимости от средней плотности материала кривая энергии АЭ составов бетона на полых микросферах с наноразмерным модификатором изменяется не только по положению точек перегиба, но и по виду. Так, на рис. 6, а можно отметить, что для составов со средней плотностью более 1500 кг/м³ влияние наномодификатора проявляется в меньшей степени, а зависимость $E_{AЭ}=f(\sigma)$ для высокопрочного легкого бетона с $\rho_{cp}=2000$ кг/м³ показывает отрицательный эффект. То есть точки перегиба кривой, где наблюдается резкое изменение направления, расположены выше, что свиде-

time due to the displacement of the structural elements and formation of voids (micropores) at the place of the destroyed microspheres;

- The stage II is characterized by the asymptotic change of acoustic emission energy (so-called «safety zone») when material is deformed slightly during load increase. The maximum of duration of this period will be observed in the material where accumulated stresses are distributed in the volume uniformly, which results delayed formation of defects and the growth of cracks. Among such compositions are high-strength lightweight concrete with an average density of 1600–2000 kg/m³. This concrete contains sufficient amounts of the microspheres to form the solid cement-mineral shell around the hollow filler and to uniform stress distribution across the surface of the dispersed phase;
- The stage III is characterized by the rapid change in the kinetics of acoustic emission. The intensive increase of the acoustic emission energy is due to avalanche formation of defects and discontinuities in the material's structure. It is seen that the stage III for high-strength lightweight concrete containing microspheres in amount not more than 18% by weight is begun when 73–89% of the breaking load or more than 40 MPa. This pattern is due to the strength characteristics of the hollow filler (90% of the used microspheres are not collapsed at the pressure more than 35 MPa). That is, number of collapsing microspheres within the matrix begins to increase together with increasing of the load, especially when load is beyond the 40 MPa. The rate of change (tangent of the slope angle of the curve) corresponding to this stage is a characteristic allows to assess the fragility of material.

It was also found that the values of the acoustic emission energy (taking into account the total number of signals) and amplitude have a good correlation with the mechanical properties of the material (Fig. 5 and Table).

For example, the total AE energy for fine-grained sand concrete of maximal strength reaches 1285 MJ and is reduced

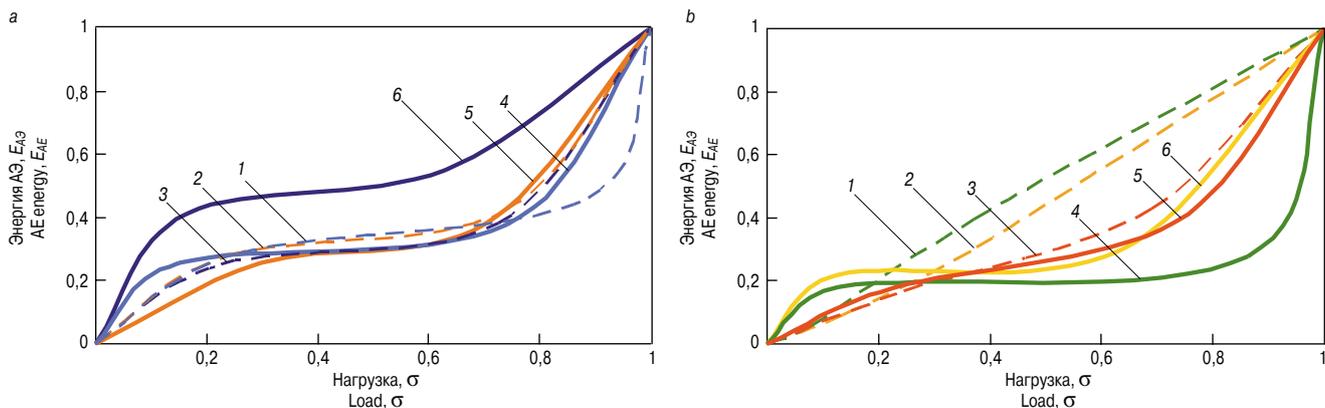


Рис. 6. Зависимость энергии АЭ высокопрочных легких бетонов от величины нагрузки при испытании на сжатие:
а – при средней плотности 1600–2000 кг/м³: 1 – высокопрочный легкий бетон, $\rho_{cp}=1600$ кг/м³; 2 – то же, $\rho_{cp}=1800$ кг/м³; 3 – то же, $\rho_{cp}=2000$ кг/м³; 4 – наномодифицированный высокопрочный легкий бетон, $\rho_{cp}=1600$ кг/м³; 5 – то же, $\rho_{cp}=1800$ кг/м³; 6 – то же, $\rho_{cp}=2000$ кг/м³;
б – при средней плотности 1300–1500 кг/м³: 1 – высокопрочный легкий бетон, $\rho_{cp}=1500$ кг/м³; 2 – то же, $\rho_{cp}=1400$ кг/м³; 3 – то же, $\rho_{cp}=1300$ кг/м³; 4 – наномодифицированный высокопрочный легкий бетон, $\rho_{cp}=1500$ кг/м³; 5 – то же, $\rho_{cp}=1400$ кг/м³; 6 – то же, $\rho_{cp}=1300$ кг/м³

Fig. 6. The dependence between AE energy of the high-strength lightweight concrete and compressive load (ρ_{av} – average density):
а – average density is 1600–2000 kg/m³: 1 – high-strength lightweight concrete, $\rho_{av}=1600$ kg/m³; 2 – same, $\rho_{av}=1800$ kg/m³; 3 – same, $\rho_{av}=2000$ kg/m³; 4 – nanomodified high-strength lightweight concrete, $\rho_{av}=1600$ kg/m³; 5 – same, $\rho_{av}=1800$ kg/m³; 6 – same, $\rho_{av}=2000$ kg/m³;
б – average density is 1300–1500 kg/m³: 1 – high-strength lightweight concrete, $\rho_{av}=1500$ kg/m³; 2 – same, $\rho_{av}=1400$ kg/m³; 3 – same, $\rho_{av}=1300$ kg/m³; 4 – nanomodified high-strength lightweight concrete, $\rho_{av}=1500$ kg/m³; 5 – same, $\rho_{av}=1400$ kg/m³; 6 – same, $\rho_{av}=1300$ kg/m³

тельствует о высоких значениях энергии АЭ, а значит, высокой дефектности бетона уже на первой стадии разрушения. Это объясняется тем, что полые микросферы распределены по объему на значительном расстоянии друг от друга и за счет их меньшей по сравнению с цементным камнем прочности и высокой хрупкости способствуют концентрации напряжений на границе раздела фаз. В таких условиях при незначительных нагрузках, даже в присутствии наноразмерного модификатора, происходит разрушение частиц полого наполнителя, которое приводит к перераспределению и релаксации напряжений и не сопровождается потерей прочности (рис. 7), но отражается на кривой энергии АЭ смещением по вертикальной оси.

Можно заключить, что введение полых микросфер в количестве не более 13% по массе предопределяет формирование структуры, где частицы полого наполнителя являются дефектами структуры и несут вклад в протекание деструктивных процессов больше, чем положительный эффект от перераспределения напряжений. А влияние наноразмерного модификатора (рис. 8) очевидно пропорционально площади поверхности частиц микро-

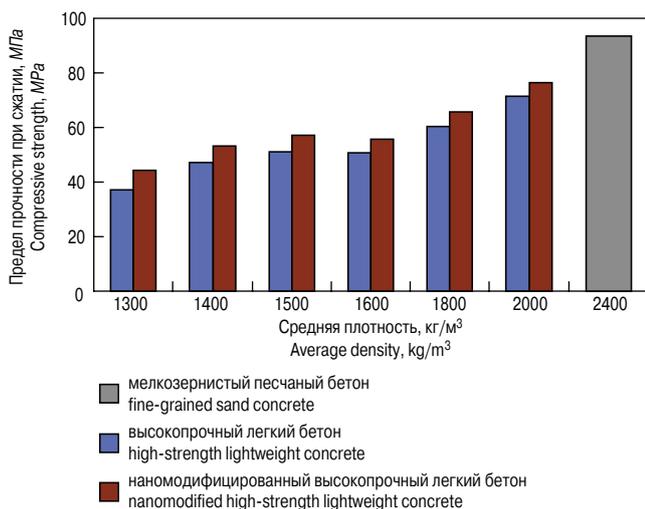


Рис. 7. Влияние наноразмерного модификатора на предел прочности при сжатии высокопрочных легких бетонов

Fig. 7. The influence of the nanoscale modifier on the compressive strength of high-strength lightweight concrete

proportionally when the strength is reduced from 95.5 to 51.0 MPa (due to the introduction of hollow microspheres). Same parameter for lightweight concrete with average density of 1300 kg/m³ is higher than for lightweight concrete with average density 1600 kg/m³ under the same load values. The latter is due to the defectiveness of structure and more intense degradation of the material under the load.

Formation of the sound structure of lightweight concrete with hollow microspheres is associated with the emerging conditions for the least influence of destructive factors. Improving the mechanical properties of high-strength lightweight concrete can be achieved by creating a strong framework between the filler microparticles and strengthening of contact between microspheres and cement-mineral matrix. Thus, modification of the studied compositions for this task will improve mechanical properties and reduce structural defects identified by the AE energy at different stages for lightweight concrete with different average density.

Reduction of defects in lightweight concrete with ceramic microspheres can be achieved by surface modification of the hollow filler by nanoscale additive [19, 22, 23]. Therefore, the actual task is to find methods to assess the impact of nanomodifiers to the structure and properties of building materials and, in particular, high-strength lightweight concrete with hollow microspheres.

For the building materials, the efficiency of nanomodification can be estimated by indirect parameters based on the changes of macro-scale indicators that characterize the net result of structural transformations such as increasing the density, strength or hardness. Microscopy of various kinds was used as an additional tool during examination of material's structure. In this paper the impact of complex nanoscale modifier on the defectiveness of high-strength lightweight concrete with different densities is studied (Fig. 6).

As it can be seen from the above figures, for the concretes with nanomodified hollow microspheres both the general appearance of the AE energy curve and positions of the curvature points are changing for the materials of different densities. It can be noted (Fig. 6, a) that effect of the nanomodifier is expressed to the less extent for the concrete composition with average density more than 1500 kg/m³; moreover, the relationship $E_{AE}=f(\sigma)$ for high-strength lightweight concrete with $\rho_{av}=2000$ kg/m³ shows negative effect. This is due to the fact that the hollow microspheres are distributed over the volume at a considerable distance from each other. This leads to stress concentrations at the boundary interface due to the lesser

сфер, к которой они привиты. При плотности бетона более 1600 кг/м^3 суммарной площади поверхности микросфер является недостаточным для формирования плотного контакта на границе раздела фаз из продуктов взаимодействия наномодификатора с цементом и образующихся в процессе его гидратации соединений: изменение предела прочности при сжатии по сравнению с контрольными составами без наномодификатора составляет не более 8–10% (рис. 8).

При увеличении содержания полых микросфер более 15,6 мас. % для обеспечения средней плотности легкого бетона менее 1500 кг/м^3 изменение кривой энергии АЭ от величины нагрузки имеет более существенный характер. На рис. 6, б видно, что вид графика функции $E_{\text{АЭ}}=f(\sigma)$ высокопрочного легкого бетона изменяется с прямолинейного без ярко выраженных точек перегиба на противоположный с отчетливо выделяемыми стадиями, характерный для бетонов, приготовленных с использованием наномодифицированных микросфер. Наиболее показательными в этом случае являются составы бетона со средней плотностью 1400 и 1500 кг/м^3 . Видно, что кинетика энергии АЭ контрольных составов высокопрочного легкого бетона отличается монотонным течением: процесс возникновения дефектов, регистрируемых по АЭ, протекает пропорционально скорости нагружения. При этом отличимые для немодифицированных составов большей плотности три стадии деструкции (рис. 6, а) на рис. 6, б не идентифицируются однозначно. То есть при наполнении бетона микросферами в количестве 15,6 и 18,5 мас. % происходит формирование структуры, которая при воздействии эксплуатационных нагрузок не имеет так называемой «зоны надежности», что даже при наличии высокой марочной прочности может свидетельствовать о низкой сопротивляемости бетона динамическим нагрузкам меньшей величины. Разрушение такого бетона имеет лавинный, взрывной характер, присущий хрупким материалам, что является существенным недостатком для возможности расширения области применения такого бетона.

Однако противоположная динамика складывается при анализе полученных данных о составах наномодифицированного высокопрочного легкого бетона. На рис. 8 видно, что применение комплексного наномодификатора на поверхности керамических микросфер позволяет повысить прочность легкого бетона пропорционально количеству полого наполнителя. Прирост прочности у таких составов составляет 11–19%, что объясняется упрочнением зоны контакта вяжущее–дисперсная фаза. В составах высокопрочного легкого бетона средней плотностью $1300\text{--}1500 \text{ кг/м}^3$ микросферы помимо прямого функционального назначения по облегчению бетона выступают в виде носителя химически активного агента, равномерно распределенного по объему. Это позволяет создать условия для максимального взаимодействия компонентов бетонной смеси и наноразмерного модификатора и, как следствие, уплотнить границу раздела фаз, образуя прочный каркас по всему объему. Такое влияние наномодификатора сказывается и на характере разрушения материала при приложении внешней нагрузки. На рис. 6, б видно, что на графике энергии АЭ отчетливо идентифицируются участки с различной (три стадии) кинетикой. Так, стадия I, когда интенсивному, но короткому по продолжительности разрушению подвергаются наиболее слабые элементы структуры, составляет 10–13% от общей продолжительности и 20% от общей энергии АЭ. Это свидетельствует, с одной стороны, о незначительном количестве слабых элементов структуры, связанном в первую очередь со свойствами полого наполнителя, а с другой стороны – об однородности структуры, изменения в

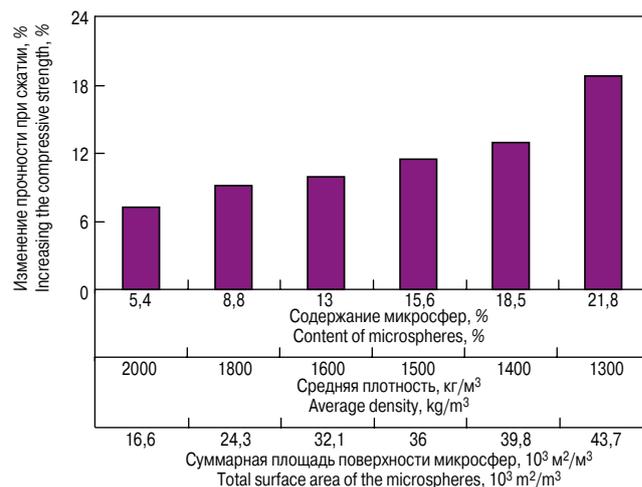


Рис. 8. Относительное изменение предела прочности при сжатии высокопрочного легкого бетона при использовании наномодификатора

Fig. 8. The relative change in the compressive strength of high-strength lightweight concrete with nanomodifier

strength and high friability of filler compared to the cement stone. In these conditions at low loads the disruption of hollow filler particles occurs even in the presence of nanomodifier that leads to the redistribution and relaxation of the stress and preservation of the strength (Fig. 7), but still does not lead to displacement of AE energy curve along the vertical axis.

It can be concluded that the introduction of hollow microspheres in an amount not more than 13% by mass promotes to formation of structure where the hollow filler particles act as structural defects and contribute to the destructive processes more than the to the positive effect of stress redistribution. Obviously, the positive impact of nanoscale modifier (Fig. 8) is proportional to the surface area of the microsphere particles. The gain of the strength of nanomodified high-strength lightweight concrete with average density more than 1600 kg/m^3 does not exceed 8–10% (Fig. 8) due to drawback of surface area of the microspheres to form a dense contact at the interface by interaction the nanomodifier with cement and hydration products.

Changing the character of curve of AE energy is more significant for high-lightweight concrete with average density less than 1500 kg/m^3 (content of hollow microspheres more than 15.6% by weight). Fig. 6, b shows that the type of the graph $E_{\text{АЭ}}=f(\sigma)$ for these concretes is transformed from the straight line (without expressed inflection points) to the curvilinear type with clearly identifiable stages. The most significant are concrete compositions with an average density 1400 and 1500 kg/m^3 . The kinetics of AE energy for the reference compositions of high-strength lightweight concrete is characterized by monotony when the processes of occurrence of defects detected by AE proceed in proportion to the rate of loading. At the same time three stages of destruction are distinguishable for unmodified concrete compositions with average density more than 1600 kg/m^3 (Fig. 6, a), but it is not identified clearly in Fig. 6, b where the dependences for concretes with lower density are shown. That is, the concrete containing the microspheres in an amount of 15.6 and 18.5% by weight has a structure which is destroyed without so-called “security zone” when exposed to operational loads. This is indicative of a low resistance to dynamic loads in spite of the high strength of concrete. The destruction of this concrete has avalanche and explosive character inherent to fragile materials that is a significant disadvantage of such concrete.

However, the opposite dynamic is observed in the analysis of the data obtained for compositions of the nanomodified high-strength lightweight concrete. Fig. 8 shows that the application of complex nanomodifier on the surface of ceramic microspheres allows to increase the strength of

которой на 80% протекают по общему принципу. Исключением является наномодифицированный высокопрочный легкий бетон со средней плотностью 1300 кг/м^3 . Стадия II, продолжительность которой составляет 50–70% от общего времени нагружения, сопровождается асимптотическим характером выделения АЭ; суммарная энергия, выделяющаяся на этой стадии, составляет не более 10–15%. То есть деструкция наномодифицированных высокопрочных легких бетонов на этой стадии протекает с наименьшей энергией АЭ. Можно сделать заключение о том, что основные накопления дефектов и разрушение материала, сопровождающиеся выделением 65–70% энергии АЭ, протекают на конечной стадии III при высоких значениях нагрузки. Это характеризует структуру материала как высокопрочную, способную сопротивляться как статическому, так и динамическому нагружению. Таким образом, применение комплексного наноразмерного модификатора, обеспечивающего функцию переходного слоя, оказывает влияние не только на количественные значения прочностных свойств, но и изменяет характер деструкции при воздействии внешней нагрузки. Это обуславливает повышение надежности наномодифицированного высокопрочного легкого бетона по сравнению с составами без комплексного наноразмерного модификатора и обеспечивает возможность потенциального использования такого материала для ответственных изделий и конструкций.

Заключение. На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что величина энергии АЭ, учитывающая суммарное количество сигналов и величину амплитуды АЭ, является информативным дополнительным критерием для оценки структуры высокопрочных легких бетонов на полых микросферах, позволяющим анализировать не только количественные, но и качественные характеристики. Показано, что кинетику энергии акустической эмиссии исследуемых бетонов можно охарактеризовать тремя стадиями, отличающимися по интенсивности и продолжительности. Установлено, что введение полых керамических микросфер в мелкозернистый песчаный бетон до определенного предела (не более 18 мас. %) формирует структуру с более продолжительной «зоной надежности» — стадией, когда при увеличении нагрузки энергия АЭ изменяется с наименьшей интенсивностью. Продолжительность этой стадии зависит от механических свойств самого легкого наполнителя, цементно-минеральной матрицы и силы их взаимного сцепления. Снижение дефектности структуры высокопрочного легкого бетона с большим содержанием полых микросфер может быть достигнуто за счет модифицирования его структуры, направленного на решение задачи по созданию прочного каркаса между микрочастицами наполнителя и усилению адгезии на границе раздела фаз.

Анализ деструкции наномодифицированных высокопрочных легких бетонов методом акустической эмиссии позволяет установить закономерности преобразования структуры при использовании наноразмерного модификатора и определить граничные значения для формирования условий наименьшей дефектности материала. Установлено, что исследуемая методика модифицирования поверхности дисперсной фазы наноразмерной добавкой способствует изменению кинетики энергии АЭ, характеризующей особенности формирования дефектов в структуре. Показано, что наибольший эффект от применения модификатора наблюдается в составах со средней плотностью менее 1500 кг/м^3 и выражается как в увеличении относительного изменения предела прочности при сжатии, так и параметров АЭ.

Параметры АЭ могут быть эффективным методом для исследования влияния наноразмерных добавок на струк-

lightweight concrete in proportion to the number of hollow filler. The gain of strength in these compositions is 11–19% that is explained by hardening of the contact zone binder-dispersed phase. Microspheres facilitating concrete compositions with average density of $1300\text{--}1500 \text{ kg/m}^3$ also perform the function of a carrier of reactive agent which is uniformly distributed in volume. This makes it possible to create the conditions for maximum interaction of the components of the concrete mix with nanoscale modifier and to seal the phase boundary for forming the solid framework in the volume. Such influence of nanomodifier also affects the character of the destruction of the material upon application of an external load. Zone with different kinetics of AE energy (three stages) is clearly identified on graphs for nanomodified high strength lightweight concrete (Fig. 6, b). Thus the stage I lasts for 10–13% of the total time and is accompanied by the release of 20% of the total AE energy. It evidences about the small amount of weak structural elements on one hand and the uniformity of structure which is changed by the general principle on the other hand. Nanomodified high-strength lightweight concrete with the lowest average density ($\rho_{av}=1300 \text{ kg/m}^3$) is an exception. Stage II is accompanied by asymptotic character of the acoustic emission: the duration is 50–70% of the total loading time and the energy is not more than 10–15% of the total AE energy. That is, the destruction of the nanomodified high-strength lightweight concrete at this stage takes place with the lowest AE energy. It can be concluded that the main accumulation of defects and degradation of the material occur at the end of stage III at high load and is accompanied by the release of 65–70% of energy AE. That is, the structure of the material is of high strength and is able to resist both static and dynamic loads. Using of complex nanoscale modifier affects not only the strength properties but also changes the character of degradation under the influence of external load. This causes an increase in the reliability of nanomodified high-strength lightweight concrete compared with compositions without complex nanoscale modifier and provides the potential of use of such material for critical structures.

Conclusion. The results of this study have shown that the value of AE energy, including total number of signals and the amplitude of acoustic emission, is an additional informative criterion that helps evaluation of the qualitative and quantitative structural characteristics of high-strength lightweight concrete with hollow microspheres. Kinetics of acoustic emission energy of the studied concrete is divided into three stages with different intensity and duration. When content of hollow microspheres in fine-grained sand concrete is not more than 18% by weight, the structure with a longer “safety stage” is formed and AE energy is changing with the lowest intensity under increasing load. The duration of this stage depends on the mechanical properties of lightweight aggregate, cement and mineral matrix and also on cohesion forces between them.

Analysis of the nanomodified high-strength lightweight concrete destruction process by acoustic emission method allows to determine the dependences of structural conversion when nanoscale modifier is used and to find the limiting values that correspond to the emerging conditions for smallest defectiveness of material. The studied modification method of the filler surface by the nanoscale additive alters the kinetics of AE energy; thus, alteration of the defects’ distribution and material’s structure takes place. It was shown that the greater effect is achieved for concrete with average density less than 1500 kg/m^3 and it is expressed in an increase of the relative changes of the compressive strength and the duration of “safety stage”.

Parameters of acoustic emission can be effective indicators during examination of the impact of nanoscale additives on the structure and properties of construction materials. The

туру и свойства строительных материалов. Установление таких закономерностей обеспечит дополнительной информацией для понимания преобразований структуры модифицируемых высокопрочных легких бетонов.

Список литературы

1. Pashkevich S., Pustovgar A., Adamtsevich A., Eremin A. Pore structure formation of modified cement systems, hardening over the temperature range from +22°C to -10°C // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 584–586, pp. 1659–1664.
2. Адамцевич А.О., Пустовгар А.П. Особенности влияния модифицирующих добавок на кинетику твердения цементных систем // *Сухие строительные смеси*. 2015. № 4. С. 26–29.
3. Adamtsevich A., Eremin A., Pustovgar A., Pashkevich S., Nefedov S. Research on the effect of prehydration of portland cement stored in normal conditions // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 670–671, pp. 376–381.
4. Shahidana S., Pulinb K., Bunnoric N.M., Holfordb K.M. Damage classification in reinforced concrete beam by acoustic emission signal analysis // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 45, pp. 78–86.
5. Максимова И.Н., Макридин Н.И., Суров И.А. Методологические аспекты прогнозирования механического поведения цементных композитов // *Региональная архитектура и строительство*. 2014. № 3. С. 37–41.
6. Селяев В.П., Данилов А.М., Круглова А.Н. Оценка свойств модифицированных эпоксидных композитов по параметрам акустической эмиссии // *Региональная архитектура и строительство*. 2013. № 1. С. 67–74.
7. Carpinteria A., Lacidogna G., Accorneroa F., Mpalaskab A.C., Matikasb T.E., Aggelisc D.G. Influence of damage in the acoustic emission parameters // *Cement and Concrete Composites*. 2013. Vol. 44, pp. 9–16.
8. Guzman C., Torres D., Hucailuka C., Filipussia D. Analysis of the Acoustic Emission in a Reinforced Concrete Beam Using a Four Points Bending Test // *Procedia Materials Science*. 2015. Vol. 8, pp. 148–154.
9. Макридин Н.И., Королев Е.В., Максимова И.Н. Метод акустической эмиссии в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2007. № 3. С. 100–103.
10. Ушаков С.И. Микротрещинообразование в эпоксидном полимербетоне при сжатии // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2010. № 1 (17). С. 28–33.
11. Перфилов В.А. Контроль деформации и разрушения бетона методами механики разрушения и акустической эмиссии // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2014. № 38 (57). С. 75–84.
12. Aggelisa D.G., Mpalaskasb A.C., Matikasb T.E. Investigation of different fracture modes in cement-based materials by acoustic emission // *Cement and Concrete Research*. 2013. Vol. 48, pp. 1–8.
13. Волков В.В., Белых А.Г., Бураков А.В. Морозостойкость бетона и связь параметров акустической эмиссии с процессами трещинообразования в нем // *Технологии бетонов*. 2012. № 5–6. С. 54–56.
14. Макридин Н.И., Тараканов О.В., Максимова И.Н., Суров И.А. Механика разрушения песчаного бетона и фибробетона // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. 2014. № 3. С. 122–126.
15. Прошин А.П., Божьев Н.В., Фокин Г.А., Смирнов В.А. Акустико-эмиссионное исследование раз-

determination of such impacts will allow to gain more information for understanding the changes in the structure of modified high-strength lightweight concrete.

References

1. Pashkevich S., Pustovgar A., Adamtsevich A., Eremin A. Pore structure formation of modified cement systems, hardening over the temperature range from +22°C to -10°C. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 584–586, pp. 1659–1664.
2. Adamtsevich A.O., Pustovgar A.P. Features of influence of modifying additives on the kinetics of hardening cement systems. *Sukhie stroitel'nye smesi*. 2015. No. 4, pp. 26–29. (In Russian).
3. Adamtsevich A., Eremin A., Pustovgar A., Pashkevich S., Nefedov S. Research on the effect of prehydration of portland cement stored in normal conditions. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 670–671, pp. 376–381.
4. Shahidana S., Pulinb K., Bunnoric N.M., Holfordb K.M. Damage classification in reinforced concrete beam by acoustic emission signal analysis. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 45, pp. 78–86.
5. Maksimova I.N., Makridin N.I., Surov I.A. Methodological aspects of forecasting the mechanical behavior of cement composites. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo*. 2014. No. 3, pp. 37–41. (In Russian).
6. Selyaev V.P., Danilov A.M., Kruglova A.N. Evaluation of the properties of modified epoxy composites by acoustic emission. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo*. 2013. No. 1, pp. 67–74. (In Russian).
7. Carpinteria A., Lacidogna G., Accorneroa F., Mpalaskasb A.C., Matikasb T.E., Aggelisc D.G. Influence of damage in the acoustic emission parameters. *Cement and Concrete Composites*. 2013. Vol. 44, pp. 9–16.
8. Guzman C., Torres D., Hucailuka C., Filipussia D. Analysis of the acoustic emission in a reinforced concrete beam using a four points bending test. *Procedia Materials Science*. 2015. Vol. 8, pp. 148–154.
9. Makridin N.I., Korolev E.V., Maksimova I.N. Acoustic emission in building materials. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2007. No. 3, pp. 100–103. (In Russian).
10. Ushakov S.I. Micro cracking in epoxy polymer concrete compressive. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arkhitektura*. 2010. No. 1 (17), pp. 28–33. (In Russian).
11. Perfilov V.A. Control of deformation and fracture of concrete methods of fracture mechanics and acoustic emission. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta, Seriya. Stroitel'stvo i arkhitektura*. 2014. No. 38 (57), pp. 75–84. (In Russian).
12. Aggelisa D.G., Mpalaskasb A.C., Matikasb T.E. Investigation of different fracture modes in cement-based materials by acoustic emission. *Cement and Concrete Research*. 2013. Vol. 48, pp. 1–8.
13. Volkov V.V., Belykh A.G., Burakov A.V. Frost resistance of concrete and communication parameters of acoustic emission to the processes of cracking it. *Tekhnologii betonov*. 2012. No. 5–6, pp. 54–56. (In Russian).
14. Makridin N.I., Tarakanov O.V., Maksimova I.N., Surov I.A. Fracture mechanics of sand concrete and fiber-reinforced concrete. *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2014. No. 3, pp. 122–126. (In Russian).
15. Proshin A.P., Bozh'ev N.V., Fokin G.A., Smirnov V.A. Acoustic emission study of the destruction of radiation protection composite materials. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2004. No. 1, pp. 20–23. (In Russian).

- рушения радиационно-защитных композиционных материалов // *Известия высших учебных заведений: Строительство*. 2004. № 1. С. 20–23.
16. Патент РФ 2472145. *Устройство для акустико-эмиссионного контроля композиционных материалов* / Смирнов В.А., Королев Е.В. Заявл. 23.09.2011. Оpubл. 10.01.2013. Бюл. № 1.
 17. Патент РФ 2515450. *Высокопрочный легкий бетон* / Королев Е.В., Иноземцев А.С. Заявл. 11.10.2012. Оpubл. 10.05.2014.
 18. Королев Е.В., Смирнов В.А., Альбакасов А.И., Иноземцев А.С. Некоторые аспекты проектирования составов многокомпонентных композиционных материалов // *Нанотехнологии в строительстве. Научный интернет-журнал*. 2011. № 6. С. 32–43.
 19. Иноземцев А.С. Средняя плотность и пористость высокопрочных легких бетонов // *Инженерно-строительный журнал*. 2014. № 7 (51). С. 31–37.
 20. Гришина А.Н., Королев Е.В. *Жидкостекольные строительные материалы специального назначения*. М.: МГСУ. 2015. 224 с.
 21. Ziehl P., Pollock A. Acoustic Emission for Civil Structures. *Acoustic Emission. InTech*. 2012. 396 p.
 22. Inozemtcev A.S. High-strength lightweight concrete mixtures based on hollow microspheres: technological features and industrial experience of preparation // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 71. Iss. 1. 012028. doi: 10.1088/1757-899X/71/1/012028.
 23. Inozemtcev A.S., Korolev E.V. A method for the reduction of deformation of high-strength lightweight cement concrete // *Advances in Cement Research*. 2015. pp. 1–7. doi: 10.1680/jadcr.15.00049.
 16. Patent RF 2472145. *Ustroistvo dlya akustiko-emissionnogo kontrolya kompozitsionnykh materialov* [A device for acoustic emission monitoring of composite materials] / Smirnov V.A., Korolev E.V.; Declared 23.09.2011. Published 10.01.2013. Bulletin No. 1. (In Russian).
 17. Patent RF 2515450. *Vysokoprochnyi legkii beton* [High-strength lightweight concrete] / Korolev E.V., Inozemtcev A.S.; Declared 11.10.2012. Published 10.05.2014. (In Russian).
 18. Korolev E.V., Smirnov V.A., Albakasov A.I., Inozemtcev A.S. Some aspects of the design of multi-component composite materials. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyi internet-zhurnal*. 2011. No. 6, pp. 32–43. (In Russian).
 19. Inozemtcev A.S. The average density and porosity of the high-strength lightweight concrete. *Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal*. 2014. No. 7 (51), pp. 31–37. (In Russian).
 20. Grishina A.N., Korolev E.V. *Zhidkostekol'nye stroitel'nye materialy spetsial'nogo naznacheniya* [Liquid-glass building materials, special purpose]. Moscow.: MSUCE. 2015. 224 p.
 21. Ziehl P., Pollock A. Acoustic Emission for Civil Structures. *Acoustic Emission. InTech*. 2012. 396 p.
 22. Inozemtcev A.S. High-strength lightweight concrete mixtures based on hollow microspheres: technological features and industrial experience of preparation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 71. Iss. 1. 012028. doi: 10.1088/1757-899X/71/1/012028.
 23. Inozemtcev A.S., Korolev E.V. A method for the reduction of deformation of high-strength lightweight cement concrete. *Advances in Cement Research*. 2015, pp. 1–7. doi: 10.1680/jadcr.15.00049.



16–19 марта, Челябинск

IX специализированная выставка

УралСтройЭкспо

Энерго- и РесурсСбережение
ЖКХ – новые стандарты



1 ПЕРВОЕ ВЫСТАВОЧНОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ

ДС «Юность», тел.: (351) 755-55-10, www.uralbuild.com

УДК 666.972:539.2

Л.И. ЕВЕЛЬСОН, канд. техн. наук (levelmoscow@mail.ru), Н.П. ЛУКУТЦОВА, д-р техн. наук (natluk58@mail.ru),
А.А. ПЫКИН, канд. техн. наук (alexem87@yandex.ru), Д.В. РОТАРЬ, инженер (lord32@inbox.ru),
С.С. КУЗНЕЦОВ, студент, Р.А. ЕФРЕМОЧКИН, студент

Брянский государственный инженерно-технологический университет (241037, г. Брянск, пр-т Станке Димитрова, 3)

Изучение статистической устойчивости результатов фрактального моделирования на примере структуры наномодифицированного бетона

Представлены результаты исследований по влиянию увеличения электронного микроскопа на основные фрактальные характеристики микроструктуры наномодифицированного бетона (НБ). Изучены образцы бетона с наномодификаторами, полученными ультразвуковым диспергированием в водной среде ПАВ. С помощью компьютерной программы ImageJ совместно с плагином FracLac определены фрактальная размерность и лакуарность. Выполнена обработка полученных выборок в MS EXCEL. Анализ показал инвариантность фрактальной размерности и высокую изменчивость лакуарности по отношению к увеличению фотоснимков структуры наномодифицированного бетона. Сформулирован вывод о целесообразности применения мультифрактального анализа.

Ключевые слова: наномодифицированный бетон, микроструктура, фрактальные характеристики.

L.I. EVEL'SON, Candidate of Sciences (Engineering) (levelmoscow@mail.ru), N.P. LUKUTTSOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (natluk58@mail.ru),
A.A. PYKIN, Candidate of Sciences (Engineering), D.V. ROTAR', Engineer, S.S. KUZNETSOV, Student, R.A. EFREMOCHKIN, Student
Bryansk State Technological University of Engineering (3, Stanke Dimitrova Avenue, Bryansk, 241037, Russian Federation)

Study of Statistical Stability of the Results of Fractal Modeling by the Example of Nano-Modified Concrete Structure

The paper describes the study of the effect of electron microscope magnification when photographing nano-modified material microstructure (NM) on the main fractal characteristics. The NM samples with several nano-modifiers (metakaolin, biosiliphycated nanotubes, titanium dioxide) were investigated. The objective of the study is to estimate the main statistical characteristics of the results of fractal modeling when changing the magnification of material microstructure images. The pictures of microstructures with different magnification, representing a wide range of values, were taken for the enumerated nano-modifiers. Then using the computer programme ImageJ and the plugin FracLac, the fractal dimension and lacunarity were determined for each picture. After that the samples were processing in MS EXCEL. The spot means, variances, mean-square deviations and coefficients of variation were detected. The analysis showed the invariance of fractal dimension and lacunarity of high variability regarding the magnification of material microstructure images.

Keywords: nano-modified material, microstructure, fractal characteristics.

В статье [1] был предложен подход к применению фрактального моделирования для параметрической оптимизации наномодифицированного бетона (НБ). В качестве целевой функции принимался предел прочности бетона при сжатии. Поиск сочетания значений управляющих факторов, соответствующего максимуму предела прочности, осуществлялся методом регрессионной квадратичной аппроксимации, предложенным ранее одним из авторов [2, 3]. Фрактальные характеристики структуры НБ при этом включались в состав управляющих факторов. В этом случае, согласно концепции метода, изменчивость этих характеристик должна быть значительно ниже, чем статистическая изменчивость целевой функции. В настоящей статье основное внимание уделялось увеличению при фотографировании, т. е. предпроцессорному параметру по отношению к фрактальному моделированию. Объектом исследования являлся бетон с включенными в его состав различными наномодификаторами (НМ). Предметом исследования выступали некоторые фрактальные характеристики и увеличение при фотографировании структуры материала электронным микроскопом. Массовое соотношение цемента и песка, водоцементное отношение, содержание НМ и другие физические входные факторы системы принимались одинаковыми для разных НМ. В качестве физического выхода системы рассматривался предел прочности при сжатии для бетонной смеси, твердевшей в течение 28 сут. По сравнению с работами [4, 5], в которых рассматривались вопросы влияния на фрактальные характеристики главным образом параметров алгоритмов обработки изображений, в настоящей статье описывается зависимость фрактальных характеристик от увеличения снимков.

The article [1] proposed an approach to the use of fractal modeling for parametric optimization nanomodified concrete. The objective function was the compressive strength of concrete. The search of a combination of values of the control factors corresponding to the maximum compressive strength was performed by regression quadratic approximation, earlier proposed by one of the authors [2, 3]. Fractal characteristics of the NM structure were included in the control factors. In this case, according to the concept of the method, the variability of these characteristics should be substantially lower than the statistical variability of the objective function. This article focuses on the image magnification, that is preprocessing option with respect to fractal modeling. The object of the study was the concrete with different nano-modified additives. The subject of the study became some fractal characteristics and electron microscope magnification when taking images of material microstructure. The weight ratio of cement and sand, water-cement ratio, the content of NM and other physical input factors were believed the same for different NM. The compressive strength for concrete mix of 28 days was considered a physical output of the system. Compared with the work [4, 5], describing mainly the effect of the parameters of image processing algorithms on the fractal characteristics, this article deals with the dependence of fractal characteristics on image magnification.

Fig. 1 shows the sample pictures of nano-modified concrete microstructure, taken with different electron microscope magnifications. Visually, these pictures differ greatly.

The samples separately for each nano-modifier are formed from the fractal characteristics found in some pictures. To determine the degree of image magnification influence, fractal dimension and lacunarity were chosen from a wide variety of fractal characteristics. In the papers [1, 4] it

На рис. 1 представлены примеры фотографий микроструктуры наномодифицированного бетона, сделанные при разных увеличениях, даваемых электронным микроскопом. Визуально эти фотографии сильно различаются.

Из найденных по ряду фотографий фрактальных характеристик формируются выборки по каждому виду НМ. В работах [1, 4] предлагалось связать информационно концентрации наномодификаторов, технологические параметры и другие эндогенные факторы с фрактальными характеристиками и выходными прочностными величинами. В проводившихся в рамках настоящей работы расчетах изучались, прежде всего, две фрактальные характеристики микроструктуры наномодифицированных бетонов: фрактальная размерность D и лакуарность L . Для вычисления по фотографиям этих характеристик использовалась программа ImageJ (<http://imagej.net/Welcome>) с плагином FracLac (<http://imagej.nih.gov/ij/plugins/fracLac/FLHelp/Introd>).

Далее использовалась фрактальная размерность по Минковскому [6] – один из способов задания фрактальной размерности ограниченного множества в метрическом пространстве, определяется следующим образом:

$$D \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\epsilon)}{\ln 1/\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\epsilon)}{-\ln \epsilon}, \quad (1)$$

где $N(\epsilon)$ – минимальное число множеств диаметра ϵ , которыми можно покрыть исходное множество.

Если предел не существует, то рассматривают верхний и нижний пределы и говорят соответственно о верхней и нижней размерности Минковского.

В вышеупомянутом программном обеспечении, применявшемся авторами для фрактального моделирования, путем выбора соответствующих настроек можно реализовать тот или иной алгоритм вычисления фрактальной размерности. В данном случае использовался алгоритм определения фрактальных размерностей по box-count (BC) методу, при котором изображение разбивается сеткой на ячейки заданных размеров. Сканирование изображения осуществляется за несколько циклов, при этом на каждом последующем цикле размеры ячеек сетки увеличиваются.

Вторая рассматривавшаяся фрактальная характеристика – лакуарность является мерой неоднородности заполнения пространства объектом. Чем выше лакуарность, тем больше в изучаемом распределении имеется пустых областей [6]. Мерой лакуарности (L) в использованной программе является изменение плотности изображения при сканировании сеткой с ячейками различных размеров. Таким образом, лакуарность зависит от размера ячейки сетки (ϵ) и, очевидно, позиции сетки (g). Для ее расчета используется следующая формула:

$$L = (\sigma/\mu)^2, \quad (2)$$

где σ – стандартное отклонение массы (для бинарного изображения – количество пикселей) фрактального агрегата в ячейках сетки заданного размера ϵ ; μ – среднее значение массы агрегата в ячейках заданного размера ϵ . Лакуарность определяется по наклону регрессионной линии в координатах $(-\ln \epsilon) - \ln L$.

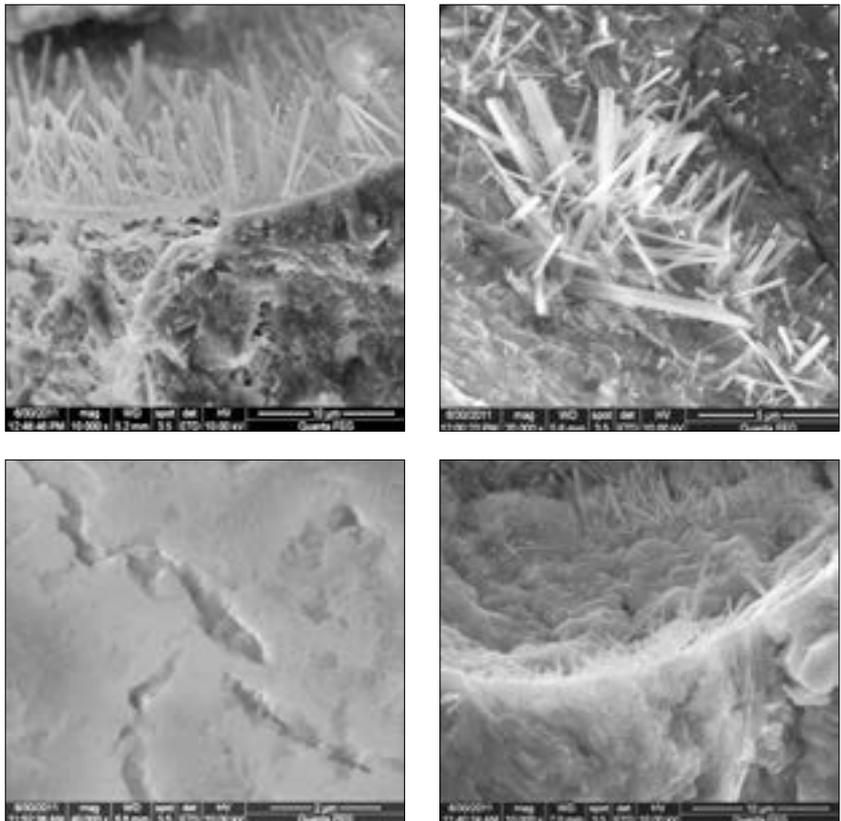


Рис. 1. Фотографии микроструктуры НБ при различном увеличении
Fig. 1. Pictures of the microstructure with different magnification

was proposed to connect concentration of nanomodifiers, technological parameters and other endogenous factors with the output strength values. To calculate the fractal dimension and lacunarity from the pictures, the program ImageJ (<http://imagej.net/Welcome>) with plugin FracLac (<http://imagej.nih.gov/ij/plugins/fracLac/FLHelp/Introd>) was used.

Two fractal characteristics of the microstructure of nanomodified concrete: the fractal dimension D and lacunarity L were primarily examined in the calculations in the framework of the present study.

Further the fractal dimension of Minkowski [6] is used as one of the ways to set fractal dimension of the bounded set in a metric space which is determined as follows:

$$D \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\epsilon)}{\ln 1/\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\epsilon)}{-\ln \epsilon}, \quad (1)$$

where $N(\epsilon)$ is minimum number of sets of ϵ diameter, which can cover the initial set.

If the limit does not exist, the upper and lower limits are taken in mind, and the upper and lower dimensions of Minkowski are spoken of.

A particular algorithm for calculating the fractal dimension can be implemented in the above-mentioned software used in fractal modeling by selecting the appropriate settings. In this case, the algorithm for the determination of fractal dimensions was used by the box-count (BC) method, according to which the image is divided into cells of the defined size. Scanning an image is carried out for a few cycles, increasing the cell sizes with each subsequent cycle.

The second fractal characteristics considered is lacunarity, being a measure of heterogeneity of space filling with the object. The higher lacunarity is, the more blank spaces in the studied distribution there are [6]. The measure of lacunarity (L) in the used program is the change in the image density by net scanning with the cells of various sizes. Thus, lacunarity depends on the size of the cell (ϵ) and,

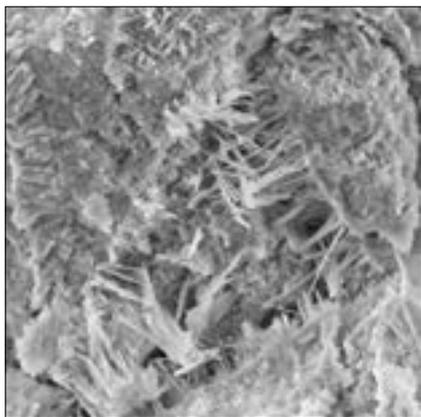


Рис. 2. Микроструктура наномодифицированного бетона с добавлением диоксида титана

Fig. 2. A picture of the concrete microstructure with the titanium dioxide nano-additive



Рис. 3. Вид микроструктуры после бинаризации в программе ImageJ

Fig. 3. The result of binarization in ImageJ

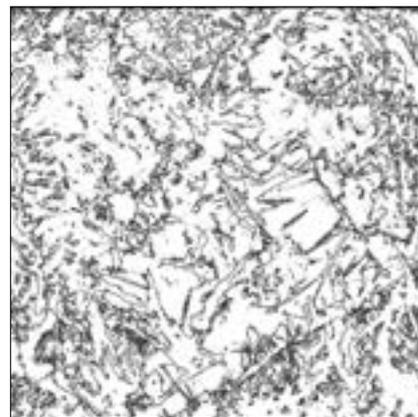


Рис. 4. Вид микроструктуры после выделения контуров (результат процедуры Outline)

Fig. 4. The result of Outline processing

На рис. 2 представлен снимок микроструктуры бетона с добавкой НМ диоксида титана, полученный электронным микроскопом.

В соответствии с применявшейся методикой, до анализа структуры с помощью плагина FracLab, нужно произвести бинаризацию изображения, т. е. сделать его черно-белым. Для этого воспользуемся встроенным инструментом Make Binary программы ImageJ. Результат бинаризации представлен на рис. 3.

Далее выполнялась процедура, выделяющая контуры окрашенных областей. Для этого использовался инструмент Outline. Результат представлен на рис. 4.

В результате вычислений были получены фрактальные характеристики, представленные в табл. 1.

В табл. 2 представлены результаты расчета основных статистических характеристик указанных в табл. 1 выборки: дисперсия, среднеквадратическое отклонение и коэффициент вариации.

Анализ результатов, содержащихся в табл. 1 и 2, показывает, что увеличение, при котором получены фотоснимки структуры, слабо влияет на фрактальную размерность и это влияние немонотонно. По всем выборкам коэффициент вариации фрактальной размерности не превысил 2%. По лакуарности изменчивость при варьировании увеличения очень высока, явной тенденции (вида зависимости) не обнаруживается. Для разных НМ значения лакуарности также сильно различаются, но на фоне большого разброса при варьировании увеличения не получается сделать вывод о значимости этого различия – требуется провести дисперсионный анализ на больших объемах данных. В предыдущих исследованиях введение НМ во многих случаях (например, wollastonite, serpentinite и др.) приводило к увеличению фрактальной размерности и уменьшению лакуарности по сравнению с контрольными образцами без НМ. В целом вопрос по лакуарности нуждается в дополнительном исследовании. Пока можно только констатировать высокую чувствительность лакуарности и низкую чувствительность фрактальной размерности, в частности к увеличению фотоснимков структуры материала.

Далее было произведено сопоставление полученных результатов с найденными ранее из реальных испытаний и замеров физических характеристик (предел прочности при сжатии после 28 сут и пористость) исследованных наномодифицированных бетонов [7–10]. Результаты приведены в табл. 3–9.

Как видно из табл. 3–9, непосредственно прямую связь, инвариантную относительно увеличения снимков, между двумя рассматривавшимися фрактальными характеристиками и двумя физическими установить

оказывается, на the cell location (g). The following formula is used for its calculation:

$$L = (\sigma/\mu)^2, \quad (2)$$

where σ is the standard weight deviation (the number of pixels are for binary images) of fractal aggregates in the cells of the given size ε ; μ is the average aggregate weight in the cells of the given size ε . Lacunarity is determined from the slope of the regression line in the coordinates $(-\ln\varepsilon) - \ln L$.

Fig. 2 shows an electron microscope picture of the concrete microstructure with the titanium dioxide nano-additive.

In accordance with the methodology, before the structure analysis with the plugin FracLab an image binarization (monochrome image) should be made. In this case the built-in tool Make Binary of ImageJ is used. The binarization result is shown in Fig. 3.

Then the contours of the painted segments were enhanced with the tool Outline. The result is shown in Fig. 4.

As a result of the calculation, fractal characteristics were obtained. They are shown in Table 1.

Table 2 shows the computed results of the basic statistical characteristics of the samples specified in Table 1: variance, mean-square deviation and coefficient of variation.

The analysis of the results in Tables 1 and 2 shows that the magnification of these structure images has little effect on the fractal dimension, and this influence is not monotonous. The variation coefficient of fractal dimension did not exceed 2% in all samples. By lacunarity, changeability by varying magnification is very high; the distinct tendency (dependence) is not detected. Lacunarity also varies greatly for different nano-modifiers. But it is impossible to make a conclusion concerning the importance of this difference on the background of the large spread at varying magnification. The variance analysis on the basis of large data volumes is needed. In the previous studies, the addition of nano-modifiers (e. g., wollastonite, serpentinite and others) led in many cases to an increase in the fractal dimension and decrease in lacunarity as compared to control samples without nano-modifiers. In general, the lacunarity problem needs further study. In particular, high sensitivity of lacunarity and low sensitivity of fractal dimension to the magnification of the material structure images can be just only stated for the time being.

Then, the obtained results were compared with those taken from the earlier actual tests and measurements of physical characteristics of the investigated nano-modified materials (the compressive strength in 28 days and porosity) [6–15]. The results are shown in Tables 3–9.

As it can be seen from Tables 3–9, it is difficult to establish a direct link, invariant with respect to image magnification, between the two fractal characteristics considered and

**Таблица 1
Table 1**

Наномодификатор Nano-modifier	Масштаб (увеличение фотоснимка) Scale (image magnification)	Фрактальная размерность Fractal dimension	Лакуарность Lacunarity	Среднее арифметическое фрактальной размерности Arithmetic mean of fractal dimension	Среднее арифметическое лакуарности Arithmetic mean of lacunarity
Метакаолин Metakaolin	100×	1,9087	0,0074	1,889	-0,0013
	500×	1,8882	0,0106		
	1к×	1,9108	-0,0093		
	3к×	1,9106	0,0043		
	5к×	1,898	0,0095		
	10к×	1,8868	0,0014		
Биосидифицированные нанотрубки Biosiliphycated nanotubes	100×	1,9072	0,018	1,8987	-0,0002
	500×	1,9076	0,0108		
	1к×	1,9117	0,0028		
	3к×	1,9111	-0,0167		
	5к×	1,9226	0,0117		
	10к×	1,8857	0,0074		
Диоксид титана Titanium Dioxide	100×	1,898	0,0102	1,8844	-0,0589
	500×	1,8917	0,0183		
	1к×	1,8906	0,0001		
	3к×	1,8976	0,0074		
	5к×	1,8858	-0,0029		
	10к×	1,8735	-0,0422		
	50к×	1,8597	-0,403		

**Таблица 2
Table 2**

Наномодификатор Nano-modifier	Дисперсия фрактального размера Variance of fractal dimension	Дисперсия лакуарности Variance of lacunarity	Среднее квадратичное отклонение фрактального размера Mean-square deviation of fractal dimension	Среднее квадратичное отклонение лакуарности Mean-square deviation of lacunarity	Коэффициент вариации фрактального размера Variation coefficient of fractal dimension	Коэффициент вариации лакуарности Variation coefficient of lacunarity
Метакаолин Metakaolin	0,001	0,0002	0,032	0,0155	0,0169	11,923
Биосидифицированные нанотрубки Biosiliphycated Nanotubes	0,0007	0,0004	0,026	0,019	0,0137	95,1293
Диоксид титана Titanium Dioxide	0,0003	0,0234	0,0159	0,153	0,0084	2,5987

**Таблица 3
Table 3**

Увеличение 100× / Magnification 100×						
Наномодификатор Nano-modifier	Фрактальная размерность Fractal dimension	Лакуарность Lacunarity	Прочность, МПа Strength, MPa	Пористость, отн. ед. Porosity, relative units	Место (лакуарность) Location (lacunarity)	Место (фрактальная размерность) Location (fractal dimension)
Метакаолин Metakaolin	1,9087	0,0074	43,8(3)	0,041(3)	3	1
Биосидифицированные нанотрубки Biosiliphycated Nanotubes	1,9072	0,018	59,1(1)	0,045(2)	1	2
Диоксид титана Titanium Dioxide	1,898	0,0102	44,8(2)	0,048(1)	2	3

**Таблица 4
Table 4**

Увеличение 500× / Magnification 500×						
Наномодификатор Nano-modifier	Фрактальная размерность Fractal dimension	Лакунарность Lacunarity	Прочность, МПа Strength, MPa	Пористость, отн. ед. Porosity, relative units	Место (лакунарность) Location (lacunarity)	Место (фрактальная размерность) Location (fractal dimension)
Метакаолин Metakaolin	1,8882	0,0106	43,8(3)	0,041(3)	3	3
Биосидифицированные нанотрубки Biosiliphycated Nanotubes	1,9076	0,0108	59,1(1)	0,045(2)	1	2
Диоксид титана Titanium Dioxide	1,8917	0,0183	44,8(2)	0,048(1)	2	1

**Таблица 5
Table 5**

Увеличение 1к× / Magnification 1к×						
Наномодификатор Nano-modifier	Фрактальная размерность Fractal dimension	Лакунарность Lacunarity	Прочность, МПа Strength, MPa	Пористость, отн. ед. Porosity, relative units	Место (лакунарность) Location (lacunarity)	Место (фрактальная размерность) Location (fractal dimension)
Метакаолин Metakaolin	1,9108	-0,0093	43,8(3)	0,041(3)	3	2
Биосидифицированные нанотрубки Biosiliphycated Nanotubes	1,9117	0,0028	59,1(1)	0,045(2)	1	1
Диоксид титана Titanium Dioxide	1,8906	0,0001	44,8(2)	0,048(1)	2	3

**Таблица 6
Table 6**

Увеличение 3к× / Magnification 3к×						
Наномодификатор Nano-modifier	Фрактальная размерность Fractal dimension	Лакунарность Lacunarity	Прочность, МПа Strength, MPa	Пористость, отн. ед. Porosity, relative units	Место (лакунарность) Location (lacunarity)	Место (фрактальная размерность) Location (fractal dimension)
Метакаолин Metakaolin	1,9106	0,0043	43,8(3)	0,041(3)	2	2
Биосидифицированные нанотрубки Biosiliphycated Nanotubes	1,9111	-0,0167	59,1(1)	0,045(2)	3	1
Диоксид титана Titanium Dioxide	1,8976	0,0074	44,8(2)	0,048(1)	1	3

**Таблица 7
Table 7**

Увеличение 5к× / Magnification 5к×						
Наномодификатор Nano-modifier	Фрактальная размерность Fractal dimension	Лакунарность Lacunarity	Прочность, МПа Strength, MPa	Пористость, отн. ед. Porosity, relative units	Место (лакунарность) Location (lacunarity)	Место (фрактальная размерность) Location (fractal dimension)
Метакаолин Metakaolin	1,898	0,0095	43,8(3)	0,041(3)	2	2
Биосидифицированные нанотрубки Biosiliphycated Nanotubes	1,9226	0,0117	59,1(1)	0,045(2)	1	1
Диоксид титана Titanium Dioxide	1,8858	-0,0029	44,8(2)	0,048(1)	3	3

**Таблица 8
Table 8**

Увеличение 10кx / Magnification 10кx						
Наномодификатор Nano-modifier	Фрактальная размерность Fractal dimension	Лакунарность Lacunarity	Прочность, МПа Strength, MPa	Пористость, отн. ед. Porosity, relative units	Место (лакунарность) Location (lacunarity)	Место (фрактальная размерность) Location (fractal dimension)
Метакаолин Metakaolin	1,8868	0,0014	43,8(3)	0,041(3)	2	1
Биосилифицированные нанотрубки Biosiliphycated Nanotubes	1,8857	0,0074	59,1(1)	0,045(2)	1	2
Диоксид титана Titanium Dioxide	1,8735	-0,0422	44,8(2)	0,048(1)	3	3

**Таблица 9
Table 9**

Увеличение 50кx / Magnification 50кx						
Наномодификатор Nano-modifier	Фрактальная размерность Fractal dimension	Лакунарность Lacunarity	Прочность, МПа Strength, MPa	Пористость, отн. ед. Porosity, relative units	Место (лакунарность) Location (lacunarity)	Место (фрактальная размерность) Location (fractal dimension)
Метакаолин Metakaolin	1,8202	-0,033	43,8(3)	0,041(3)	1	3
Биосилифицированные нанотрубки Biosiliphycated Nanotubes	1,8453	-0,0354	59,1(1)	0,045(2)	2	2
Диоксид титана Titanium Dioxide	1,8537	-0,0632	44,8(2)	0,048(1)	3	1

трудно. Представляется целесообразным провести дополнительное исследование с увеличенным числом НМ и особое внимание при этом обратить на сравнение ранжировок.

Заключение. На основе полученных результатов можно сделать следующие общие выводы.

1. Увеличение, с которым сделаны фотографии микро-структуры электронным микроскопом, влияет на фрактальные характеристики. Фрактальная размерность изменяется сравнительно мало, в то время как разброс значений лакунарности высок.
2. Учитывая, что в предыдущих исследованиях авторами была установлена высокая степень инвариантности фрактальной размерности относительно вида НМ, можно сделать вывод, что пары «фрактальная размерность – лакунарность» будет, скорее всего, недостаточно для оптимизации свойств материала на основе регрессионных моделей. Однако целесообразно провести дополнительное исследование, ориентированное на сравнение ранжировок при большем числе различных НМ.
3. Требуется вернуться к первоначальной кибернетической модели, представленной в [1], и уточнить выбор экзогенных и эндогенных факторов с учетом результатов проведенных исследований изменчивости основных фрактальных характеристик. Особое внимание следует обратить на мультифрактальный анализ, первая попытка использовать который в рассматриваемой проблеме описана в [1]. Представляется целесообразным продолжить исследовать мультифрактальные характеристики структуры наномодифицированных материалов.
4. Предлагается продолжить исследования по многомерному кибернетическому моделированию наномодифицированных материалов с совместным применением количественных, качественных, морфологических, фрактальных и мультифрактальных параметров.

the two physical ones. It seems rational to conduct a further study with a larger number of nano-modifiers, special attention being paid to the ranging comparison.

Conclusion. On the basis of these results the following general conclusions can be made.

1. The magnification of microstructure images made with an electron microscope affects the fractal characteristics. Fractal dimension varies relatively little, while spread in lacunarity values is high.
2. Given that in the previous studies, a high degree of invariance of fractal dimension with respect to the type of a nano-modifier was established, it can be concluded that the pair «fractal dimension – lacunarity» will not be enough to optimize the properties of the material on the basis of regression models. However, it is reasonable to conduct an additional study aimed at the ranging comparison with a larger number of different nano-modifiers.
3. It is necessary to return to the initial cybernetic model presented in the paper [1] and to specify the choice of exogenous and endogenous factors, taking into account the results of the studies of the variability of main fractal characteristics. Particular attention should be paid to the multifractal analysis; the first attempt to use it in the considered problem being described in the paper [1]. It seems appropriate to continue the study of the multifractal characteristics of the structure of nano-modified materials.
4. It is proposed to continue the research of multidimensional cybernetic modeling of nanomodified materials with the joint use of quantitative, qualitative, morphological, fractal and multifractal parameters.

References

1. Evelson L., Lukuttsova N. Application of statistical and multi-fractal models for parameter optimization of nano-modified concrete. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2014. Vol. 10. No. 5 (2015), pp. 12363–12370.

Список литературы

1. Evelson L., Lukutsova N. Application of statistical and multi-fractal models for parameter optimization of nano-modified concrete // *International Journal of Applied Engineering Research*. 2014. Vol. 10. No. 5 (2015), pp. 12363–12370.
2. Емельсон Л.И. Параметрическая оптимизация гидрогазового поглощающего аппарата ГА-500. *Динамика, нагруженность и надежность подвижного состава: Межвуз. сб. науч. тр.* Днепропетровск: ДИИТ, 1985. С. 29–36.
3. Емельсон Л.И., Рыжикова Е.Г. Численный метод оптимизации на основе планирования вычислительного эксперимента // *Вестник БГТУ*. 2015. № 1. С. 14–19.
4. Evelson L., Lukutsova N. Some practical aspects of fractal simulation of structure of nano-modified concrete. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. Vol. 10. Is. 19, pp. 40454–40456.
5. Емельсон Л.И., Лукутцова Н.П., Николаенко А.Н., Хомякова Е.Н., Ривоненко Я.А. Некоторые практические аспекты фрактального моделирования структуры наноконпозиционного материала // *Строительные материалы*. 2015. № 11. С. 24–27.
6. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.
7. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А. Устойчивость нанодисперсных добавок на основе метакеолина // *Стекло и керамика*. 2014. № 11. С. 7–11.
8. Lukutsova N., Ustinov A. Additive based on biosiliphicated nanotubes // *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. Vol. 10. No. 19, pp. 40450–40453.
9. Lukutsova N., Lesovik V., Postnikova O., Gornostaeva E., Vasunina S., Suglobov A. nano-disperse additive based on titanium dioxide // *International Journal of Applied Engineering Research*. 2014. Vol. 9. No. 22, pp. 15903–15911.
10. Lukutsova N., Kolomatskiy A., Pykin A., Nikolaenko A., Kalugin A., Tugicova M. environmentally safe schungite-based nano-dispersion additive to concrete // *International Journal of Applied Engineering Research*. 2014. Vol. 9. No. 22, pp. 16701–16709.
2. Evelson, L.I., Keglina B.G., Manashkin L.A. Parametric optimization of hydrogas absorbing apparatus GA-500. *Dynamics, loading, and reliability of rolling stock. Interuniversity collection of scientific papers*. Dnepropetrovsk: DIIT. 1985, pp. 29–36. (In Russian).
3. Evelson L.I., Ryzhikova E.G. Numerical method of optimization based on computer experiment planning. *Vestnik BSTU*. 2015. No. 1, pp. 14–19. (In Russian).
4. Evelson L., Lukutsova N. Some practical aspects of fractal simulation of structure of nano-modified concrete. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. Vol. 10. Is. 19, pp. 40454–40456.
5. Evel'son L.I., Lukutsova N.P., Nikolaenko A.N., Khomyakova E.N., Rivonenko Ya.A. Some practical aspects of fractal simulation of a structure of nano-composite material. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 11, pp. 24–27.
6. Mandelbrot B. *Fraktal'naya geometriya prirody* [Fractal nature geometry]. M.: Institute of Computer Science. 2002. 656 p.
7. Lukutsova N., Pykin A. Stability of metakaolin-based nano-dispersed additives. *Glass and Ceramics*. 2014. No. 11, pp. 7–11.
8. Lukutsova N., Ustinov A. Additive based on biosiliphicated nanotubes. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015. Vol. 10. No. 19, pp. 40450–40453.
9. Lukutsova N., Lesovik V., Postnikova O., Gornostaeva E., Vasunina S., Suglobov A. nano-disperse additive based on titanium dioxide. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2014. Vol. 9. No. 22, pp. 15903–15911.
10. Lukutsova N., Kolomatskiy A., Pykin A., Nikolaenko A., Kalugin A., Tugicova M. environmentally safe schungite-based nano-dispersion additive to concrete. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2014. Vol. 9. No. 22, pp. 16701–16709.

Корпорация ТехноНИКОЛЬ планирует производство каменной ваты с использованием SIMATIC IT Preactor

Группа Компаний АйтиКонсалт завершила проект по разработке программного комплекса SIMATIC IT Preactor для планирования производства на заводах Корпорации ТехноНИКОЛЬ по выпуску теплоизоляции на основе каменной ваты. Внедрение проводилось одновременно на шести заводах в разных городах, чтобы успеть запустить систему перед началом строительного сезона.

Основной целью проекта являлось создание комплексной информационной системы, обеспечивающей:

- автоматический расчет оптимального производственного плана с учетом заданных критериев;
- автоматический расчет сроков отгрузки продукции с учетом пожеланий клиентов и реальных возможностей производства.

SIMATIC IT Preactor была интегрирована в существующую ИТ-инфраструктуру предприятия, так как исходные данные находятся в различных системах в разных форматах – 1С:ОКБ, 1С:Завод, Oracle SNO, INFOR EAM.

Внедренная система SIMATIC IT Preactor позволяет получать в автоматическом режиме более качественное производственное расписание за счет использования специально разработанного алгоритма, учитывающего особенности производства продукции на каждом из заводов корпорации, – совмещение сливов металла с наладками, порядок переходов с одной продукции на другую, влияние износа линий и др.

Также значительно сократилось время на формирование и актуализацию производственного расписания. До внедрения SIMATIC IT Preactor планировщик затрачивал ежедневно более одного часа рабочего времени, сейчас процедура расчета расписания с использованием системы занимает несколько минут.

«Кроме расчета качественного производственного расписания с учетом оптимизации по нескольким критериям, система также позволяет автоматически обрабатывать заявки клиентов – сообщила директор по логистике направления «Минеральная изоляция» Корпорация ТехноНИКОЛЬ Т. Бертова. – Ответ публикуется в кабинете клиента на сайте предприятия и

содержит срок поставки по каждой позиции. При этом учитываются текущие складские запасы, загрузка производственных линий, а также анализируются и отклоняются неправильно оформленные заявки с нарушением условий по минимальной партии отгрузки, кратности поддону и другим параметрам. Хочется отметить, что теперь за меньшее время мы делаем более качественное расписание».

Кратко о Корпорации ТехноНИКОЛЬ.

Корпорация ТехноНИКОЛЬ является крупнейшим в России и Европе производителем и поставщиком кровельных, гидроизоляционных и теплоизоляционных материалов. Более 200 млн человек во всем мире живут и работают в зданиях, построенных с использованием материалов Корпорации ТехноНИКОЛЬ. Сейчас Корпорация ТехноНИКОЛЬ – это 6500 сотрудников, работающих на более 40 заводах в России, Украине, Белоруссии, Литве, Чехии и Италии с ежегодным оборотом более 69 млрд р. Около 20% продукции ежегодно реализуется на экспорт. Клиентами Корпорации являются организации и физические лица в России, странах СНГ, Балтии, Восточной и Центральной Европы. <http://www.tn.ru>

Кратко о Группе компаний АйтиКонсалт.

Группа АйтиКонсалт является единственным в России Золотым партнером PREACTOR (Gold Solution Provider of Preactor, <http://preactor.com/Partners/Find-A-Partner.aspx?country=Russian%20Federation#.VpY1X8Tbx9s>) и специализируется на комплексной автоматизации производственных и сервисных предприятий. Более 650 предприятий России используют поставляемые решения. <http://www.gk-it-consult.ru>

УДК 544.77:539.89:666.97

С.А. КОКШАРОВ¹, д-р техн. наук (ksa@isc-ras.ru), А.В. БАЗАНОВ¹, канд. техн. наук;
С.В. ФЕДОСОВ², д-р техн. наук, академик РААСН, президент,
М.В. АКУЛОВА², д-р техн. наук, советник РААСН (m_akulova@mail.ru), Т.Е. СЛИЗНЕВА², канд. техн. наук

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1)

² Ивановский государственный политехнический университет (153037, г. Иваново, ул. 8 Марта, 20)

Анализ влияния дисперсности хлорида кальция в механоактивированном растворе на структуру и свойства цементного камня*

Методом динамического светового рассеяния исследовано влияние роторно-импульсного воздействия на изменение размера частиц в гидрозоль хлорида кальция, применяемого в качестве структурирующей добавки при затворении бетонов. В результате механоакустической обработки обеспечивается дискретизация дисперсной фазы до размеров менее 1 нм, которая сохраняется более суток. Механизм упрочняющего действия добавки, связанный с появлением множественных центров кристаллизации в цементной системе, число которых в результате роторно-импульсного воздействия возрастает на девять десятичных порядков, проясняет результаты оценки параметров поровой структуры цементного камня, проведенной методом низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота. Установлено, что использование механоактивированных растворов хлорида кальция для затворения цементных паст снижает дефектность цементного камня за счет уменьшения величины максимального диаметра пор в 1,8 раза, а также за счет выравнивания распределения по размеру пор показателей удельной поверхности и объема поровых пространств. Оптимизация порового пространства способствует повышению механической прочности цементного камня в 2,5 раза по сравнению с контрольным образцом. При этом наибольший эффект от механоакустической обработки жидкости затворения имеет место в области низких концентраций соли порядка 0,032 моль/л, что соответствует 0,1% от массы вяжущего.

Ключевые слова: нанотехнологии, хлорид кальция, механоактивация, метод динамического светового рассеяния, поровая структура.

S.A. KOKSHAROV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (ksa@isc-ras.ru), A.V. BAZANOV¹, Candidate of Sciences (Engineering);

S.V. FEDOSOV², Doctor of Sciences (Engineering), Academician of RAACS, President,

M.V. AKULOVA², Doctor of Sciences (Engineering) (m_akulova@mail.ru), Advisor of RAACS, T.E. SLIZNEVA², Candidate of Sciences (Engineering)

¹ Institute of Solution Chemistry named after G.A. Krestov of the Russian Academy of Sciences (1, Akademicheskaya Street, Ivanovo, 153045, Russian Federation)

² Ivanovo State Polytechnical University (20, 8th Marta Street, Ivanovo, 153037, Russian Federation)

Analysis of the influence of the calcium chloride dispersity in mechanoactivated solution on structure and characteristics of cement stone*

Using the method of dynamic light scattering we investigated the influence of the rotor and pulse impact on a dimensional change of particles in calcium chloride hydrosol used as texturing additives in concrete mixing. Mechanoacoustic processing provides sampling of the disperse phase to the sizes less than 1 nanometer which is maintained for more than 24 hours. The mechanism of reinforcing action of the additive connected with the emergence in cement system the multiple centers of crystallization the number of which increases by 9 decimal orders due to the rotary-pulse impact, is proved by the results of evaluation the parameters of the pore structure of cement stone carried out by the method of low-temperature adsorption and desorption of nitrogen vapors. It has been found that the use of mechanically activated calcium chloride solution for mixing cement pastes decreases defectiveness by reducing the size of the maximum pore diameter in 1.8 times, and by aligning the distribution of specific surface parameters and the volume of pore spaces according to the pore size. Optimizing the pore space enhances the mechanical strength of cement stone by 2.5 times in comparison with a control sample. The greatest effect from mechanoacoustic processing of mixing liquid is obtained in the field of low salt concentrations of about 0.032 mol/l, that is 0.1% of the binder weight.

Keywords: nanotechnology, calcium chloride, mechanical activation, dynamic light scattering method, the pore structure.

В связи с развитием нанотехнологии в последние годы большое внимание уделяется перспективному направлению конструирования твердофазных строительных материалов за счет введения добавок в нанодисперсном состоянии и создание систем, включающих наноразмерные элементы в качестве части своей структуры [1, 2]. Вместе с тем самостоятельным путем развития нанотехнологии можно считать объяснение известных процессов на наноуровне [3]. Среди подобных процессов важное место занимает гидратация цемента, начальной стадией которой является затворение цементной пасты. По мнению [4], изменение структуры воды с помощью добавок оказывает большое влияние на процесс гидратации и морфологию кристаллических новообразований.

Due to the development of nanotechnology in recent years much attention is paid to the perspective direction of solid-phase construction of structural materials by using additives in a nanodispersible state and creation of the systems including nanodimensional elements as part of the structure [1, 2]. At the same time an independent way of the development of nanotechnology can be considered the explanation of well known processes on a nanolevel [3]. Among similar processes an important place is taken by cement hydration, the incipient state of which is the mixing of cement paste. Because of the structural change of water by means of additives, it has a great influence on the process of hydration and morphology of new crystal growths [4].

Along with the chemical modification, the area of interest are the methods of mixing water activation providing its

* Исследования выполнены в рамках государственного задания № 11.1898.2014/К Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности с использованием приборной базы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

* The researches have been carried out within the framework of state task No. 11.1898.2014/K of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the sphere of scientific activity with the use of the instrument base of the Center of collective use of the scientific equipment "Upper Volga Regional Center of Physical and Chemical Researches".

Наряду с химической модификацией представляют интерес методы активации воды затворения, обеспечивающие перевод ее в метастабильное состояние, оказывающие положительное влияние на процессы гидратации и структурообразования в получаемых материалах. В литературе достаточно широко представлено влияние электрообработки [5], электромагнитной [6] и ультразвуковой [7] активации воды затворения на свойства цементных композитов. Вместе с тем сведения о состоянии структурирующих добавок в механоактивированных растворах, о степени преобразования структуры формируемых материалов во взаимосвязи с изменениями их прочностных характеристик крайне ограничены [8], что затрудняет разработку научно обоснованных подходов к достижению целевых эффектов улучшения физико-механических свойств бетонных изделий.

Цель работы состояла в проведении прецизионными методами количественной оценки влияния механоакустической обработки гидрозоль хлорида кальция, широко применяемого в качестве модификатора цементных растворов и являющегося самым мощным ускорителем твердения, на изменение размера частиц дисперсной фазы, параметров пористости формируемого цементного камня и его прочностных характеристик.

В исследованиях использованы хлорид кальция безводный (ГОСТ 450–77), портландцемент М500 Д0 (ГОСТ 10178–85).

Определение размера частиц в гидрозоль хлорида кальция проведено методом динамического светового рассеяния [9, 10] на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Англия).

Механоакустическую обработку растворов хлорида кальция осуществляли на лабораторной роторно-импульсной установке А-1.00.00 ПС, обеспечивающей комплексное воздействие на обрабатываемую систему сдвиговых нагрузок, кавитации и ультразвука [11, 12]. В настоящей статье представлены результаты оценки эффективности проведения механоактивации в режиме со скоростью вращения ротора установки 4200 об./мин и продолжительностью обработки 150 с.

При получении сопоставляемых образцов цементного камня приготовление цементной массы осуществляли с использованием дистиллированной воды и механоактивированного в вышеуказанном режиме раствора хлорида кальция с концентрацией 0,032–0,965 моль/л, что соответствует содержанию добавки 0,1–3% от массы цемента при водоцементном отношении 0,28. Продолжительность от момента механоактивации раствора CaCl_2 до его применения не превышала 1,5 ч.

Оценка пористости и удельной поверхности образцов цементного камня осуществлена методом низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA Series 1200e. Площадь удельной поверхности вычисляли по уравнению БЭТ. Общий объем пор в анализируемых материалах и распределение пор по размерам определяли с применением модели ВДН.

Испытания образцов на прочность проводили по стандартной методике в соответствии с требованиями ГОСТ 310.4 на гидравлических прессах ПГ-100 и ИПС-200.

Хлорид кальция относится к числу ограниченно диссоциирующих соединений, в растворах которых в исследуемом диапазоне концентраций 0,032–0,965 моль/л, несмотря на их оптическую прозрачность, методом DLS [13, 14] зарегистрировано наличие дисперсной фазы на верхней границе нанометрового диапазона, как показано на рис. 1. С повышением концентрации соли положение отклика интенсивности светорассеяния I , процент смещается в сторону микрометрового диапазона, демонстрируя полифракционный состав системы и присутствие в ней форм с разной степенью агломерации.

transfer to a metastable state and having a positive impact on the processes of hydration and structure formation in the obtained materials that result in improvement of their operational characteristics. Influence of electroprocessing [5], electromagnetic [6] and ultrasonic [7] activations of water mixing on properties of cement composites is widely presented in literature. At the same time data on the condition of texturing agents in the mechanically activated solutions, on the extent of transformation of the structure of the formed materials to interrelations with changes of their strength characteristics are extremely limited [8], complicating the development of scientifically based approaches to the achievement of target effects of improvement of the physical and mechanical properties of concrete structures.

The purpose of the work consisted in carrying out by high-precision methods of the quantitative assessment of the influence of mechanoacoustic processing calcium chloride hydrosol widely applicable as the modifier of cement mortars on a dimensional change of particles of a disperse phase, parameters of porosity of the formed cement stone and its strength characteristics.

In researches we used calcium chloride anhydrous (GOST 450–77) purity class "Clean" (technical specifications 6-09-4711-81), Portland cement М500 D0 (GOST 10178–85).

Determination of the particle size in calcium chloride hydrosol is carried out by the method of dynamic light scattering [9, 10] on the Zetasizer Nano ZS analyzer (England).

Mechanoacoustic processing of calcium chloride solutions was carried out on the laboratory rotor and pulse А-1.00.00 PS installation providing complex impact on the processed system of shift loadings, cavitation and ultrasound [11, 12]. Results of effectiveness of carrying out mechanical activation in the mode: speed of rotation of a rotor of installation 4200 rpm and processing time 150 seconds are presented in the present article.

When receiving the compared exemplars of the cement stone, preparation of the cement mass (a cement mixing) was carried out with the use of distilled water and the mechanically activated calcium chloride solution in the above mode with the concentration from 0.032 up to 0.965 mol/l that corresponds to the maintenance of an additive 0.1–3% of the cement mass at water-cement ratio 0.28. Duration from the moment of mechanical activation of CaCl_2 solution before its application did not exceed 1.5 hours.

The assessment of porosity and the specific surface area of the cement stone exemplars are carried out by the method of low-temperature (77 K) adsorptions and desorption of vapors of nitrogen on the NOVA Series 1200e gas analyzer. The area of the specific surface area was calculated according to the BET equation [13, 14]. The total pore volume in the analyzed materials and pore distribution by the sizes was determined with the application of the ВДН model.

Tests of exemplars for durability were carried out by a reference technique according to the requirements of GOST 310.4–81 on the hydraulic presses ПГ-100 and ИПС-200.

Chloride of calcium belongs to a number of restrictedly dissociating connections, in this regard it is logical to expect existence of a disperse phase in its solutions. At the same time in the studied range of concentration 0.032–0.965 mol/l solutions possess an optical transparency both at a direct vision and at an assessment by the method of laser diffractoscopy on the Analysette 22 Compact analyzer of particle size which is widely used in studying conditions of dispersions with the particle size in the micrometer range.

As shown in fig. 1, the DLS method allows recording reliably the presence of the disperse phase in CaCl_2 solution on the upper bound of nanometer range. With increasing salt concentration the position of intensity response of light scattering is displaced towards the micrometer range, showing polyfractional composition of the system and the presence of forms with varying degrees of agglomeration.

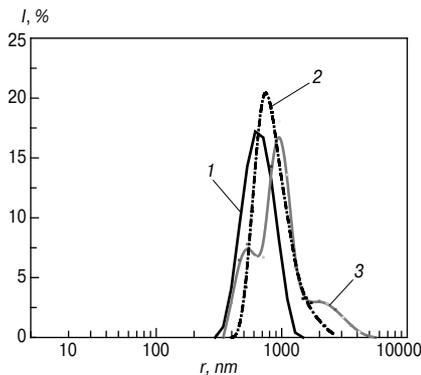


Рис. 1. Распределение по размеру частиц (r , нм) показателя относительной интенсивности светорассеяния (I , %) в растворах CaCl_2 (моль/л): 1 – 0,032; 2 – 0,48; 3 – 0,965

Fig. 1. Particles size distribution (r , nanometer) of the light scattering relative intensity indicator (I , %) in CaCl_2 solutions (mol/l): 1 – 0.032; 2 – 0.48; 3 – 0.965

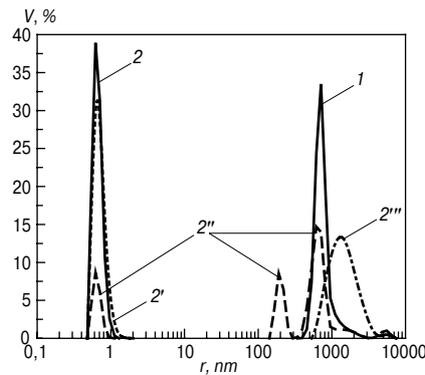


Рис. 2. Распределение по размеру показателя относительного объема частиц (V , %) в исходном (1) растворе CaCl_2 (0,032 моль/л) после механоактивации (2) и дополнительной выдержки в течение 1, 3 и 7 сут (соответственно 2', 2'' и 2''')

Fig. 2. Size distribution of the indicator of the particles relative volume (V , %) in initial (1) CaCl_2 solution (0.032 mol/l), after mechanoactivation (2) and additional endurance within 1, 3 and 7 days (corresponding 2', 2'' and 2''')

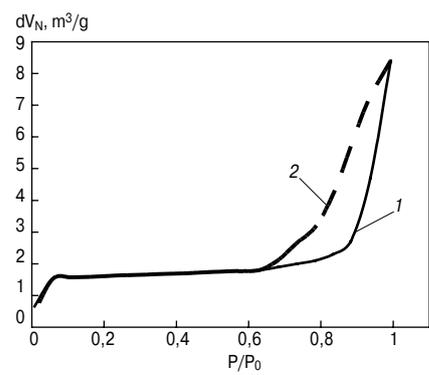


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на образце цементного камня № 1 (dV_N – объем сорбируемого и десорбируемого азота, $\text{м}^3/\text{г}$; P/P_0 – изменение давления паров азота): 1 – адсорбция; 2 – десорбция

Fig. 3. Isotherms of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen on a sample of a cement stone No. 1 (dV_N – the volume of the sorbing and desorbing nitrogen, m^3/g ; P/P_0 – change of nitrogen vapors pressure): 1 – adsorption; 2 – desorption

Для раствора, содержащего 0,032 моль/л соли, в результате механоактивации зафиксирован однотипный характер изменения показателя относительного объема дисперсной фазы (V , %), который продемонстрирован на рис. 2 в виде трансформации графика распределения $V = f(r)$ сразу после проведения механоакустической обработки и при последующей выдержке в течение 1–7 сут. Мономодальный тип кривой распределения относительного объема частиц в механоактивированной системе демонстрирует полноту протекания процессов дискретизации. Анализ кривой 2 показал, что свыше 97% объема дисперсной фазы составляют фракции частиц с размером 0,53–0,83 нм. Состояние системы метастабильное, о чем свидетельствует снижение пика доминирующей фракции 0,62 нм на 5,6% через сутки после наложения роторно-импульсного воздействия и увеличение относительного объема фракций с размером частиц более 1 нм до 8,06%. Спустя 3 сут суммарный объем фракций менее 1 нм составляет лишь 20% и кривая распределения приобретает полимодальный вид. Очевидно, что система не просто релаксирует в исходное состояние, а обретает новые структурные формирования, о чем свидетельствует наличие плеча на кривой 2'' в интервале 1–2,6 мкм, а также появление мода в области 5 мкм. После семидневной выдержки доминирующими становятся фракции в ближнем микрометровом диапазоне с сохранением 1,5%-й доли относительного объема частиц в зоне 5 мкм.

Таким образом, в результате механоакустической обработки обеспечивается дискретизация дисперсной фазы до размеров менее 1 нм, которая сохраняется на технологически приемлемый период времени, составляющий не менее 24 ч. Упрочняющее действие минеральных добавок, вводимых в строительные композиции, связывают, как правило, с появлением множественных центров кристаллизации в цементных растворах, способствующих повышению скорости и равномерности формирования пространственной структуры отверждаемого материала [15]. Учитывая характер пропорциональности роста числа частиц, заполняющих единицу объема, при уменьшении их размера, логично ожидать, что наблюдаемое для кривой 2 сокращение размерного параметра сопровождается увеличением числа частиц в системе на девять десятичных порядков.

Лавинное зарождение наночастиц твердой фазы после наложения роторно-импульсного воздействия спра-

For the solution containing 0.032 mol/l of salt as a result of mechanical activation the same nature change of these indexes of a condition of hydrosol which is shown in fig. 2 as an example of transformation of the schedule of distribution of $V = f(r)$ right after carrying out processing and at the subsequent endurance within 1–7 days is recorded.

The monomodal type of the distribution curve of the relative volume of particles shows completeness of the course of sampling processes. The analysis of curve 2 showed that over 97% of the volume of a disperse phase consists of fractions of particles with the size of 0.53–0.83 nanometers. The condition of the system is metastable to which decrease in the peak of the dominating fraction of 0.62 nanometers by 5.6% a day after imposing of the rotor and pulse influence and increase in the relative volume of fractions with particle size more than 1 nanometer to 8.06% testifies. Three days later the bulk volume of fractions less than 1 nanometer makes only 20% and the distribution curve takes a polymodal form. It is apparent that the system not simply runs down in an initial state, and finds new structural formations to the existence of a brachium on a curve 2'' in the range of 1–2.6 microns and also emergence fashion in the range of 5 microns testifies. After seven-day endurance the fractions in the near micrometer range with preservation of 1.5% – shares of the relative volume of particles in the zone of 5 microns are dominating.

At the same time it can be considered proven that for technologically acceptable period of time making not less than 24 hours the sampling of a disperse phase to the sizes less than 1 nanometer is provided as a result of mechanoacoustic processing. The strengthening action of the mineral additives entered into structural compositions is connected, as a rule, with the emergence of multiple crystallization centers in the cement mortars promoting increase of speed and uniform of formation of the spatial structure of the baked material [15]. Considering the nature of proportionality growth of the particles number filling the unit volume at decrease of their size, it is logical to expect that the 2nd reduction of the dimensional parameter observed is followed by the particles number increase in the system 9 decimal orders.

The avalanche origin of nanoparticles of a solid phase after imposing of rotor and pulse influence is fair to connect with the course of the initiated hydrolysis sols with the formation of the oxyhydroxide:

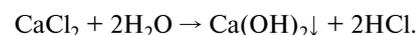


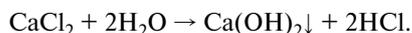
Таблица 1
Table 1

Образец Exemplar	Площадь удельной поверхности, $S_{уп}$, м ² /г Specific surface area, S_{SA} , m ² /g		Суммарный объем пор, $V_{п}$, см ³ /г Bulk volume of pores, V_p , cm ³ /g
	По методу БЭТ BET method	По методу ВЖН BJH method	
1	1,941	4,169	0,013
2	0,869	2,485	0,0083

Таблица 2
Table 2

Концентрация раствора CaCl ₂ , моль/л Solution strength of CaCl ₂ , mol/l	Количество добавки, % от массы цемента Quantity of an additive, % of the mass of cement	Механо- активация Mechanical activation	Предел прочности, МПа Ultimate strength, MPa	
			При сжатии, $R_C \pm 0,5$ During compression, $P_C \pm 0.5$	При изгибе, $R_{и} \pm 0,2$ During bending, $P_{и} \pm 0.2$
-	-	-	41,7	5,3
0,032	0,1	- +	44,6 48,6	6,1 7,4
0,48	1,5	- +	46,8 47,9	6,8 7
0,965	3	- +	47,6 48	7 7,2

ведливо связать с протеканием иницируемого гидролиза золи с образованием гидроксида:



Его растворимость в воде при температуре 20°C в 465,6 раза ниже, чем для исходного соединения [16]. Замещение в составе молекулы хлорид-иона, обладающего высокими электроноакцепторными свойствами, является фактором, благоприятствующим взаимодействию частиц гидрозоля с малополярными формами силикатов кальция – основы цементного клинкера, а также с молекулами вяжущих компонентов портландцемента.

Обоснованность сделанных предположений подтверждают результаты, характеризующие изменение поровой структуры цементного камня при использовании для затворения цемента дистиллированной воды (образец 1, контрольный) и механоактивированного раствора хлорида кальция с концентрацией 0,032 моль/л (образец 2, экспериментальный). На рис. 3 продемонстрирован ход изотерм адсорбции и десорбции азота при изменении давления паров азота P/P_0 для образца 1, относящийся к IV типу по классификации IUPAC. Такой вид изотерм характерен для твердых тел, имеющих мезопоры по классификации Дубинина [17]. Наблюдающийся при этом резкий подъем сорбционной кривой при значениях P/P_0 , близких к единице, указывает на наличие в образце крупных пор.

Представленные в табл. 1 данные анализа хода возрастающей (адсорбционной) ветви кривой с применением метода БЭТ и по ниспадающей (десорбционной) ветви с помощью модели ВЖН демонстрируют согласующийся результат применения механоактивированного раствора хлорида кальция. Он выражается в сокращении показателей площади удельной поверхности в 1,7–2,1 раза и объема поровых пространств в 1,6 раза.

Данные табл. 1 дополняются представленными на рис. 4 характеристиками распределения показателей $S_{уп}$ и $V_{п}$ по размеру пор (D , нм). Результаты анализа

Its water solubility at a temperature of 20°C is 465.6 times lower than for the mother compound [16]. Replacement as a part of a molecule chloride ion, possessing high electrophilic properties, is the factor favoring the interaction the hydrosol particles with the low-polar forms of the calcium silicates – the bases of a cement clinker, as well as with the molecules of the knitting portlandcement components.

Validity of the made assumptions confirm the results characterizing change of the pore structure of the cement stone when used for distilled water for mixing cement (exemplar 1 control) and the mechanoactivated calcium chloride solution with concentration of 0.032 mol/l (test item 2, the experimental). In fig. 3 the course of adsorption isotherms and a desorption of nitrogen at change of vapors pressure P/P_0 nitrogen for exemplar 1 is shown. Received for the studied objects the adsorption isotherms of nitrogen belong to the IVth type on classification of IUPAC. Such type of isotherms is characteristic for the solid bodies having a mesopore according to Dubinin's classification [17]. The sharp raising of a sorption curve which is

therefore observed at P/P_0 values close to 1, indicates existence of large pores in exemplars.

The data of the analysis of the course of the increasing (adsorption) branch of the curve with application of the VET method and on the falling (stripping) branch presented in table 1 by means of the BJH model show consistent result of the use of the mechanically activated calcium chloride solution. It is expressed in the reduction of indexes of the area of the specific surface area by 1.7–2.1 times and the volume of pore spaces by 1.6 times.

Data shown in table 1 are supplemented with characteristics of distribution of indexes of S_{SA} and V_p presented in fig. 4 by the size of the pores (D , nanometer). Results of the analysis confirm that the studied objects are mesocellular bodies with a small contribution of micropores. In the control specimen the range of the diameter makes from 3 to 160 nanometers. In the experimental exemplar the lower bound of the pore size did not change and the top bound decreased to 90 nanometers. Thus distinctions of indexes of porosity are shown more significantly in the process of increase of the pore size.

The contribution of different pore diameters to porosity indexes can be reflected by means of the differential characteristics provided on fig. 5.

The dominant contribution in the control specimen is provided by pores of 4 nm in diameter and also 7.0 ± 1 and 11.5 ± 1.5 nm. In the experimental exemplar emergence of a padding strip of the dominant pore size 5 ± 0.5 nanometer is observed against decrease in amplitude of the specified dimensional extremums.

Thus, use for obtaining cement mass of the mechanically activated solutions of calcium chloride provides decrease in integral indexes of porosity of the formed cement stone reducing the size of the maximal diameter of pores by 1.8 times and leveling the distribution of pores size of indexes of a specific surface area and the volume of pore spaces. Decrease of the deficiency of the cement stone structure and especially the amount of mosopores with large cross sectional dimensions (up to 160 nm) has to reduce probability of a stress concentration on the weakened structural places under

подтверждают, что исследуемые объекты являются мезопористыми телами с малым вкладом микропор. В контрольном образце диапазон диаметра пор составляет от 3 до 160 нм. В экспериментальном образце нижняя граница размера пор не изменилась, а верхняя снизилась до 90 нм. При этом различия показателей пористости проявляются более существенно по мере увеличения размера пор.

На рис. 5 представлен вклад пор разного диаметра в величину показателей пористости. В контрольном образце доминирующий вклад обеспечивают поры диаметром 4 нм, а также 7 ± 1 и $11,5 \pm 1,5$ нм. В экспериментальном образце на фоне снижения амплитуды указанных размерных экстремумов наблюдается появление дополнительной полосы доминантного размера пор $5 \pm 0,5$ нм.

Таким образом, использование для получения цементной массы механоактивированных растворов хлорида кальция обеспечивает снижение интегральных показателей пористости формируемого цементного камня, уменьшая величину максимального диаметра пор в 1,8 раза и выравнивая распределение по размеру пор показателей удельной поверхности и объема поровых пространств. Уменьшение дефектности структуры цементного камня и особенно количества мезопор с крупными поперечными размерами (до 160 нм) должно снижать вероятность концентрации напряжений на ослабленных структурных местах при воздействии внешней нагрузки, способствовать перераспределению усилий и повышению механической устойчивости материала.

Справедливость этого предположения подтверждают представленные в табл. 2 данные изменения показателей пределов прочности цементного камня при сжатии и при растяжении на изгиб. Полученные результаты свидетельствуют об однонаправленном изменении прочностных показателей цементного камня в сторону их увеличения в случае применения для затворения цементного теста механоактивированной воды, содержащей добавку. Причем в случае малой концентрации соли (0,032 моль/л) влияние второго фактора в 2,4–2,6 раза преобладает над относительной величиной прироста показателей для варианта использования неактивированного раствора. Очевидно, в данной системе увеличение количества центров кристаллизации в результате механоактивируемого ультрадиспергирования модифицирующей добавки проявляется в максимальной степени. Эквивалентные изменения прочностных характеристик экстенсивным путем достигаются при повышении концентрации соли почти в 30 раз.

Примечательно, что вклад механоакустического воздействия сокращается с увеличением содержания добавки. Возможно, это обусловлено конкурентным проявлением побочного влияния высококонцентрированных растворов минерального модификатора, подвергнутых механоактивации, связанного с повышением интенсивности протекания структурных преобразований в объеме цементного теста и преждевременным инициированием процессов твердения. Следует особо отметить, что полученные результаты согласуются с данны-

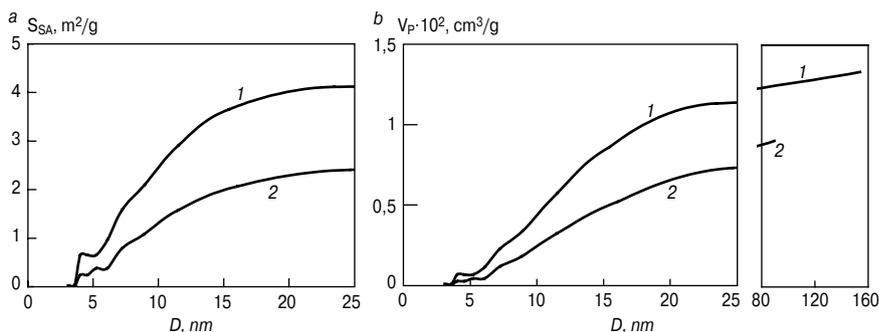


Рис. 4. Диаграммы распределения по размеру пор (D , нм) величин удельной поверхности ($S_{уп}$, m^2/g) (а) и порового объема ($V_{п}$, m^3/g) (б) в образцах цементного камня 1 и 2

Fig. 4. Diagram of the specific surface area (S_{SA} , m^2/g) (а) pore size distribution (D , nm) and the pore volume (V_p , cm^3/g) (б) in samples of cement stone 1 and 2

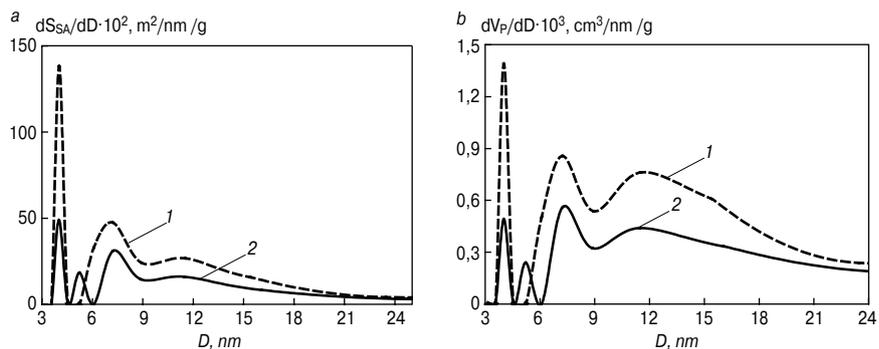


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения по размеру пор удельной поверхности ($dS_{уп}/dD$, $cm^2/nm/g$) (а) и объема поровых пространств ($dV_{п}/dD$, $cm^3/nm/g$) (б) в образцах цементного камня 1 и 2

Fig. 5. Differential size curve distributions by the specific surface area (dS_{SA}/dD , $m^2/nm/g$) (а) and the pore volume (dV_p/dD , $cm^3/nm/g$) (б) in samples of cement stone 1 and 2

the influence of an external loading up to 160 nanometers promote redistribution of efforts and increase of the mechanical stability of the material.

Validity of this assumption is confirmed by the changes of indexes of the ultimate strength of exemplars of the cement stone presented in table 2 during compression and stretching on a bend. The received results testify that the presence of additive in the liquid used for cement mixing and carrying out its mechanical activation promote the unidirectional change of strength indexes of the cement stone towards their increase. In case of a small salt concentration (0.032 mol/l) the influence of the second factor prevails over the relative size of an increase of indexes for the option of non-activated solution using in 2.4–2.6 times. Apparently the increase in quantity of crystallization centers as a result of the mechanically activated ultradispersion of the modifying additive in this system is shown to maximal degree. The equivalent changes of strength characteristics are reached by the extensive way when strengthening salt concentration almost 30 times more.

It is interesting to note that the contribution of the mechanoacoustic influence is reduced with increase in the maintenance of an additive and strength characteristics of the material are approximately the same. Perhaps this is due to the competitive development of the side effect of highly concentrated solutions of the mineral modifier subjected to mechanical activation, bound to excessive distribution of structural transformations in volume of cement dough and premature initiation of processes of concreting. It should be emphasized that the results received are consistent with those of the other researchers, in particular [18], who have found that the greatest technological impact of nano modification of building materials is seen in the area of low concentrations of nano-additives.

The results of researches open relationship of cause and effect of the serial changes generated by carrying out mechanical activation of solution of a mineral additive to cement compositions

ми других исследователей, в частности [18] установивших, что наибольший технологический эффект от наномодифицирования строительных материалов проявляется в области малых концентраций нанодобавок.

Результаты исследований вскрывают причинно-следственную связь последовательных изменений, порождаемых проведением механоактивации раствора минеральной добавки к цементным композициям, и позволяют создать научный задел для разработки технологических подходов совершенствования структуры и прочностных свойств бетонных материалов и конструкций.

В результате роторно-импульсного воздействия на растворы хлорида кальция происходят следующие изменения:

– размер частиц дисперсной фазы раствора уменьшается с 500–900 нм до 0,5–0,8 нм, увеличивая количество потенциальных центров кристаллизации цементной композиции;

– площадь удельной поверхности цементного камня снижается в 1,7–2,1 раза, а объем поровых пространств – в 1,6 раза, что обусловлено преимущественным уменьшением содержания пор с диаметром выше 6 нм и снижением верхней границы размера пор с 160 до 90 нм;

– возрастают прочностные показатели цементного камня, формируемого с использованием механоактивированных систем. Уменьшение дефектности структуры цементного камня, полученного на основе механоактивированных водных растворов CaCl_2 , согласуется с данными прироста показателей предела прочности при сжатии на 15–17% и при изгибе на 32–40% по сравнению с традиционным режимом затворения цемента водой. Максимальное различие (в 2,4–2,6 раза) с результатами использования неактивированного раствора соли получено для концентрации 0,032 моль/л; эффект соответствует результатам 30-кратного увеличения содержания CaCl_2 .

Таким образом, механоакустическая активация воды затворения с добавкой хлорида кальция может быть использована в производстве бетонных изделий для улучшения их структуры и свойств.

Список литературы

1. Чернышов Е.М., Потамоснева Н.Д., Артамонова О.В. Концепции и основания технологии и наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 4. Золь-гель технология нано-, микродисперсных кристаллов портландита для контактно-конденсационного компактирования структур портландитового камня и композитов на его основе // *Строительные материалы*. 2015. № 11. С. 65–74.
2. Королев Е.В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов // *Строительные материалы*. 2014. № 6. С. 31–36.
3. Middendorf B., Singh N.B. Nanoscience and nanotechnology in cementitious materials // *Cement International*. 2006. No. 4, pp. 80–86.
4. Лесовик В.С., Лопанова Е.А. Исследования процесса гидратации вяжущих материалов методом спиновых меток // *Строительные материалы*. 2005. № 5. С. 44–45.
5. Юдина А.Ф., Меркушев О.М., Смирнов О.В. Влияние электрообработки воды затворения на свойства цементного камня // *Журнал прикладной химии*. 1986. Т. 59. № 2. С. 2730–2732.
6. Ерофеев В.Т., Митина Е.А., Матвиевский А.А., Осипов А.К., Емельянов Д.В., Юдин П.В. Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения // *Строительные материалы*. 2007. № 11. С. 56–57.
7. Логанина В.И., Фокин Г.А., Вилкова Н.Г., Карасева Я.А. Повышение активности воды затворе-

and allow to create a scientific reserve for the development of technological approaches of perfecting of structure and strength properties of concrete materials and designs.

Conclusions

1. The interrelation is traced between changes in the disperse phase condition as a result of the rotor-pulse impact on solutions of calcium chloride, pore structure and strength indexes of the cement stone formed with the use of the mechanically activated systems.

2. With the use of the dynamic light scattering method it is shown that in the activated CaCl_2 solution with concentration of 0.032 mol/l the particles size decreases from 500–900 nanometers to 0.5–0.8 nanometers; it causes increase of 9 decimal orders of the quantity of the potential crystallization centers of cement composition.

3. By using the method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen for the analysis of porosity of the experimental samples of cement stone received with the use of mechanically activated CaCl_2 solution, the decrease in specific surface area of 1.7–2.1 times and the volume of pore spaces of 1.6 times due to predominant decrease in the content of pores with the diameter over 6 nanometers and decrease in the upper bound of pore size from 160 to 90 nanometers is shown.

4. Decrease of defects in the structure of the cement stone samples received with the use of mechanically activated aqueous solutions of CaCl_2 for making cement paste is consistent with growth rates of compressive strength limit of 15–17% and bending strength of 32–40% in comparison with the traditional mode of cement water mixing. The maximal difference (in 2.4–2.6 times) in the results with the use of non activated salt solution is received for concentration of 0.032 mol/l; the effect corresponding to the results of 30-fold increase in the content of CaCl_2 .

Thus, mechanoacoustic activation of mixing water with calcium chloride additive can be used in manufacturing of concrete products in order to improve their structure and properties.

References

1. Chernyshev E.M., Potamoshneva N.D., Artamonova O.V. Concepts and substantiations of nanomodification technology of building composites structures. Part 4. Sol-gel technology of nano-, micro-disperse crystals of portlandite for contact-condensation compaction of structures of portlandite stone and composites on its base. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 11, pp. 65–74. (In Russian).
2. Korolev E.V. Assessment of primary nano-materials concentration for modification of building composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 6, pp. 31–36. (In Russian).
3. Middendorf B., Singh N.B. Nanoscience and nanotechnology in cementitious materials. *Cement International*. 2006. No. 4, pp. 80–86.
4. Lesovik V.S., Lopanova E.A. Research process of hydration of cementitious materials by spin labels. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials] 2005. No. 5, pp. 44–45. (In Russian).
5. Yudina A.F., Merkushev O.M., Smirnov O.V. Influence of electric treatment of mixing water on the properties of cement stone. *Journal of Applied Chemistry*. 1986. Vol. 59. No. 10, pp. 2730–2732. (In Russian).
6. Erofeyev V.T., Mitino E.A., Matviyevsky A.A., Osipov A.K., Emel'yanov D.V., Yudin P.V. Composite building materials on the activated mixing water. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 11, pp. 56–57. (In Russian).
7. Loganina V.I., Fokin G.A., Vilkova N.G., Karaseva Ya.A. Increasing water activity cement mixing systems

- ния цементных систем акустическим полем // *Строительные материалы*. 2008. № 8. С. 14–15.
8. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я., Полянских И.С., Пудов И.А., Хазеев Д.Р., Сеньков С.А. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 1–2. С. 3–6.
 9. Berne B.J., Pecora R. *Dynamic Light Scattering*. New York: Wiley, 1976. 376 p.
 10. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Метелева О.В. Методика подготовки растворителя для оценки нанодисперсных объектов методом динамического светового рассеяния // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. 2014. № 1. С. 136–140.
 11. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 306 с.
 12. Патент РФ 2345005. *Состав для приготовления бетона* / Федосов С.В., Акулова М.В., Касаткина В.И., Падохин В.А., Стрельников А.Н. Заявл. 26.03.2007. Оpubл. 27.01.2009.
 13. Алексенский А.Е., Швидченко А.В., Эйдельман Е.Д. Применимость метода динамического светового рассеяния для определения размеров наночастиц в золях // *Письма в журнал технической физики*. 2012. Т. 38. № 23. С. 1–10.
 14. Коняхин С.В., Шаронова Л.В., Эйдельман Е.Д. Маркировка суспензий детонационных наноалмазов оптическими методами // *Письма в журнал технической физики*. 2013. Т. 39. № 5. С. 33–40.
 15. Майоров П.М. Бетонные смеси: Рецептурный справочник для строителей и производителей строительных материалов. Ростов-н/Д: Феникс, 2009. 461 с.
 16. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 3-е изд. Л.: Химия, 1991. 74 с.
 17. Бутман М.Ф., Овчинников И.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В. Синтез и свойства Al-пилларированного монтмориллонита природного происхождения // *Известия вузов: Химия и химическая технология*. 2012. Т. 55. № 8. С. 73–77.
 18. Хозин В.Г., Абдрахманова П.А., Низамов Р.К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 25–33.
- acoustic field. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 8, pp. 14–15. (In Russian).
8. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Kerene Ya., Polyanskikh I.S., Pudov I.A., Khazeev D.R., Sen'kov S.A. Complex additive based on carbon nanotubes and silica fume for modifying autoclaved aerated gas silicate. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 3–6. (In Russian).
 9. Berne B.J., Pecora R. *Dynamic Light Scattering*. New York: Wiley. 1976. 376 p.
 10. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Meteleva O.V. Solvent preparation techniques for assessing nano-dispersed sites using dynamic light scattering. *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti*. 2014. No. 1, pp. 136–140. (In Russian).
 11. Avakumov E.G. *Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes]. Novosibirsk: Science. 1986. 306 p.
 12. Patent RF 2345005. *Sostav dlya prigotovleniya betona* [Ingredients for making concrete]. Fedosov S.V., Akulova M.V., Kasatkina V.I., Padokhin V.A., Strel'nikov A.N. Declared. 26.03.2007. Published 27.01.2009. (In Russian).
 13. Aleksenskiy A.E., Shvidchenko A.V., Eidel'man E.D. The applicability of the method of dynamic light scattering to determine the size of nanoparticles in sols. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2012. Vol. 38. No. 23, pp. 1–10. (In Russian).
 14. Konyakhin S.V., Sharonova L.V., Eidelman E.D. Marking suspensions of detonation nanodiamonds optical methods. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2013. Vol. 39. No. 5, pp. 33–40. (In Russian).
 15. Mayorov P.M. *Betonnye smesi: retsepturnyi spravochnik dlya stroitelei i proizvoditelei stroitel'nykh materialov* [Concrete mixture: prescription guide for builders and manufacturers of building materials]. Rostov-on-Don. Feniks. 2009. 461 p.
 16. Rabinovich V.A., Havin Z.Ya. *Kratkii khimicheskii spravochnik* [Short chemical reference book]. Leningrad. Khimiya. 1991. 74 p.
 17. Butman M.F., Ovchinnikov I.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V. Synthesis and Properties of Al-pillared montmorillonite natural origin. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2012. Vol. 55. No. 8, pp. 73–77. (In Russian).
 18. Khozin V.G., Abdrakhmanov P.A., Nizamov R.K. Common concentration pattern of effects of construction materials nanomodification. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 25–33. (In Russian).

Уважаемые коллеги!

Подписку на журнал «Строительные материалы»® всегда можно оформить через редакцию.

Для этого необходимо прислать заявку в произвольной форме по тел./факсу: (499) 976-22-08, 976-20-36 или по эл. почте: mail@rifsm.ru.

В заявке надо указать название организации (для выставления счета), юридический и почтовый адреса, телефон и контактное лицо.

Открыта **подписка на электронную версию** журнала:

<http://ejournal.rifsm.ru/>



На почте подписку можно оформить:

По объединенному каталогу «Пресса России»

индекс **70886**



По каталогу агентства «Роспечать»

индекс **79809**

Оставайтесь
с нами!

УДК 666.972:539.2

В.В. СТРОКОВА, д-р техн. наук (s-nsm@mail.ru), М.Н. СИВАЛЬНЕВА, инженер,
И.В. ЖЕРНОВСКИЙ, канд. геол.-мин. наук, В.А. КОБЗЕВ, инженер,
В.В. НЕЛЮБОВА, канд. техн. наук (nelubova@list.ru)

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

Особенности механизма твердения наноструктурированного вяжущего*

Целью работы являлось уточнение механизма твердения наноструктурированного вяжущего силикатного состава. Проведены исследования по изучению кинетики структурообразования в системе наноструктурированного вяжущего на основе кварца. Анализ процессов, протекающих в течение твердения НВ на различных сутках, осуществлялся на основании данных рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Изучена кинетика набора прочности наноструктурированного вяжущего. Отмечено увеличение прочности образцов вяжущего при сокращении доли аморфизованной составляющей в системе. Уточнен механизм структурообразования наноструктурированного вяжущего на кварцевой основе, заключающийся в протекании на первом этапе процесса поликонденсации с участием водной составляющей в сшивке силоксановых связей и автоэпитаксиальной кристаллизацией аморфной составляющей на кристаллических частицах α -кварца на втором этапе. При этом для изучаемой минеральной системы исходный кремнезем является кварцем первой генерации, а новообразованный в процессе твердения – кварцем второй генерации.

Ключевые слова: наноструктурированное вяжущее, кварц, стадии фазообразования, кристаллизация, поликонденсация.

V.V. STROKOVA, Doctor of Sciences (Engineering), M.N. SIVALNEVA, Engineer, I.V. ZHERNOVSKY, Doctor Sciences (Geology and Mineralogy),
V.A. KOBSEV, Engineer, V.V. NELUBOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (nelubova@list.ru)
B Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

Features of Hardening Mechanism of Nanostructured Binder*

Goal of this paper is more deep understanding of hardening mechanism of silica nanostructured binder. Study of kinetics of structure formation in silica nanostructured binder (NB) is realized. Analysis of chemical processes in the NB system taking place during the time period from 4 hours to 7 days is accomplished on the base of data of X-ray analysis and IR-spectroscopy. The strength development in NB system is studied. Improving of strength values of NB when reducing of amorphous component in the binding system is observed. Mechanism of structure formation in silica based NB, consisting in two stages: polycondensation with involving of water component when assembling of siloxane bands; autoepitaxial crystallization of amorphous component at surface of α -quartz crystals. For this mineral binding system the raw silica component is quartz of first stage of phase formation and a new formation is quartz of second stage of phase formation.

Keywords: nanostructured binder, quartz, stage of phase formation, crystallization, polycondensation.

В настоящее время темпы строительства в России характеризуются устойчивым ежегодным приростом. Это приводит к необходимости разработки строительных композитов, отвечающих современным требованиям по экологичности, долговечности и экономичности. В этой связи актуальными становятся альтернативные виды связующих, к числу которых можно отнести разработанное авторским коллективом наноструктурированное вяжущее (НВ) негидратационного типа твердения с экологически безопасной технологией получения на основе сырья различных генетических типов и состава [1–3], применяемое для получения материалов различного функционального назначения [4–8].

Согласно общепринятой классификации все вяжущие вещества подразделяются в зависимости от среды твердения на два основных типа: гидравлические и воздушные. В отдельную группу также выделяют вяжущие автоклавного твердения, но по существу они относятся к гидравлическим. Также вяжущие в зависимости от механизма твердения подразделяются на гидратационные и негидратационные.

Основным представителем гидравлических вяжущих является цемент, механизм твердения которого основан на химическом взаимодействии водной составляющей с клинкерными минералами и последующей кристаллизации новообразований. Таким обра-

At present time a stable annual growth of construction industry in Russia is observed. That leads to relevancy of development of construction composites meeting update requirements in ecological compatibility, durability and efficiency. In this context, the development of alternative binders, including nanostructured binder (NB) of non-hydration type of hardening, produced by environmentally friendly technology on the base of raw materials with different genetic types and composition [1–3], and applicable for construction materials of different purpose [4–8] is prospective.

According to standard classification all binders are divided into two basic types (depending on setting environment): hydraulic and air-setting binders. Autoclave binders are referred to separate group. However it is variation of hydraulic binders. Taking into account mechanism of hardening the hydraulic and non-hydraulic binders take place.

The most popular type of hydraulic binders is Portland cement. Its mechanism of hardening is based on chemical reaction between water component and clinker minerals followed by crystallization of new phase formation. So, Portland cement is hydraulic binder with crystallization mechanism of hardening.

Among of air-setting binders the gypsum and lime binder are widely used. These materials without structural modification are characterized by low water resistance. At the same time a NB with air-setting hardening type has a high water-resistant property at stage of completed hardening process [9].

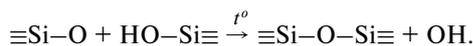
* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, договор № 14-41-08024, а также в рамках реализации программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.

* The research work is accomplished under the financial support from the Russian Foundation of Fundamental Research, agreement №14-41-08024 and within the framework of the Program of Strategic Development of BSTU named after V.G. Shoukhov for 2012–2016 with using of the equipment based on the High-Technology Center, BSTU named after V.G. Shoukhov.

зом, цемент представляет собой вяжущее гидравлического типа и кристаллизационного механизма твердения.

Среди воздушных вяжущих веществ распространены гипс и известь. Данные материалы без существенной структурной модификации при твердении характеризуются низкими показателями водостойкости. В то же время наноструктурированное вяжущее, относящееся к воздушному типу, отличается достаточной водостойкостью при условии полного завершения процессов твердения [9].

Ранее считалось [9, 10], что при высыхании наноструктурированное вяжущее характеризуется полимеризационно-поликонденсационным механизмом твердения. При этом рост прочности материала в процессе воздействия температуры до 100°C обуславливается поликонденсационной сшивкой с переходом силанольной связи в силаксановую:



В таком случае вода не участвует в химическом взаимодействии и твердение НВ не сопровождается процессами кристаллизации новообразующихся фаз.

В связи с недостаточной экспериментальной изученностью вопроса, касающегося механизма твердения НВ, для уточнения (подтверждения либо опровержения данного механизма) в настоящей работе проведены исследования по изучению кинетики структурообразования в системе наноструктурированного вяжущего на основе кварца как наиболее изученного с точки зрения свойств конечных продуктов.

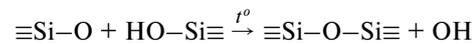
Массу НВ на кварцевой основе в результате мокро-го помола составляют полидисперсные частицы кварца, обеспечивающие высокую концентрацию твердой фазы при влажности 14–20%, и коллоидный компонент, представленный наноразмерным кремнеземом и гелем кремниевой кислоты. В свою очередь, частично обезвоженное наноструктурированное вяжущее состоит из: кристаллического кварца; рентгеноаморфной фазы, представленной аморфизованной оболочкой полидисперсных частиц кварца, сформированной в процессе механоактивации; фракции кремнезема наноразмерного уровня и остаточного количества SiO₂-геля.

Теоретическим обоснованием гипотезы о поликонденсационно-кристаллизационном механизме твердения наноструктурированного вяжущего кварцевого состава может служить следующее предположение. Если исходить от обратного утверждения, что твердение не сопровождается кристаллизационными процессами и идут только полимеризационно-конденсационные, то в затвердевшем материале должно присутствовать исходное количество рентгеноаморфной фазы.

Для выявления процессов, происходящих в системе твердеющего вяжущего, были проведены исследования с помощью РФА, ИК-спектроскопии с учетом изменения физико-механических характеристик. Все исследования были выполнены с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Рентгенограммы получены при помощи дифрактометра семейства ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific). Ввиду особенностей пробоподготовки для проведения РФА нет возможности исследовать НВ в естественном состоянии (в виде суспензии), требуется сушка. В связи с этим для уточнения особенностей механизма твердения НВ кварцевого состава

Earlier [9, 10] it was assumed, when dry process a polymerization-polycondensation mechanism of hardening is typical for NB. In this case strength growth of binder when curing at 100°C is associated with polycondensation assembling followed by transformation of silanol band into silixane one:



In this case water component does not participate in chemical reaction of hardening of NB and the crystallization of new phases in this system is absent.

Due to insufficient knowledge about mechanism of NB hardening the results of study of kinetics of structure formation in silica based NB are presented in this paper for refinement (conformation or refutation) of suggested mechanism of hardening. This binder was chosen as material with the most studied properties of final products on its basic.

Dominant part of silica based NB after wet grinding is polydisperse quartz particles as solid phase with humidity of 14–20% as well as nanosize silica and silica gel as colloid component. Partially dried NB consists of followings components: crystal quartz, X-ray amorphous phase in form of amorphous layer at disperse quartz particles obtained during mechanoactivation; nanosize silica and silica gel.

Theoretical justification of hypothesis about polycondensation-crystallization mechanism of the silica based NB hardening can be following: polycondensation-crystallization processes only (without crystallization process) explain a presence of X-ray amorphous phase in hardened binder.

To analyze the processes taking place in NB during curing period from 4 hours to 7 days a X-ray diffraction analysis, IR-spectroscopy were accomplished taking into account a physical and mechanical characteristics of binding system. The study was made with using of the equipment based on the High-Technology Center, BSTU named after V.G. Shoukhov.

X-ray diffraction analysis was realized with diffractometer ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific). Due to specific process the sample preparation for X-ray diffraction analysis (drying process is necessary) it is impossible to study the NB in natural state (suspension) by this method. For this reason for more deep understanding of mechanism of silica based NB hardening the NB samples at different curing time at 4 hours as well as at 1, 2, 3, 4 and 7 days are studied.

In this case the sample preparation for X-ray diffraction analysis is following: powdering of dried material followed by mixing with dioxide titanium (TiO₂) as standard material in ratio of components TiO₂: NB – 1:3 and finally, pattern formation. Data of X-ray diffraction analysis was accomplished with data base PDF-2, integrated in data retrieval system Search Match (Oxford Cryosystems). Full profile calculations of qualitative characteristics were determined with DDM v.1.95e program [11].

According to X-ray data (see a Table) the NB sample after 4 hours of hardening in ambient conditions consists of two following phases: crystal one in form of quartz (84%) and amor-

Время твердения, сут Time of hardening, days	Количественное соотношение фаз, % Phase composition of NB, %	
	Кристаллическая (кварц) Crystal phase (quartz)	Аморфная Amorphous phase
0,17 (4 ч/hours)	83,83	16,17
1	87,87	12,13
2	91,04	8,96
3	93,98	6,02
4	96,8	3,2
7	100	0

были изучены пробы вяжущего на различных временных периодах твердения: минимально возможное время высушивания через 4 ч и посуточно – через: 1; 2; 3; 4 и 7 сут.

Для съемки образцов предварительно производилась пробоподготовка путем измельчения высушенного материала до состояния тонкодисперсного порошка, который в соотношении 1:3 однородно перемешивался с эталонным веществом – диоксидом титана (TiO_2) и формовался в виде проб-таблеток. Дифракционные спектры анализировались с помощью базы данных PDF-2, объединенных в информационно-поисковую систему Search Match (Oxford Cryosystems). Полнопрофильные расчеты количественных характеристик определялись с использованием программы DDM v.1.95e [11].

Согласно полученным данным, образец НВ после 4 ч высушивания в естественных условиях представлен двумя фазами: кристаллической, которую составляет кварц в концентрации почти 84%, и аморфной – 16%. При этом известно, что аморфной составляющей наноструктурированных вяжущих является реакционно-активная кремниевая кислота. К 7 сут твердения образец характеризовался мономинеральным составом при практически полном отсутствии аморфной фазы (см. таблицу).

Анализ прочностных характеристик твердеющих вяжущих позволяет сделать следующий вывод: в течение 7 сут твердения происходит два взаимосвязанных процесса: количество аморфной составляющей снижается до нуля, и происходит набор прочности до максимального значения (рис. 1), так как в дальнейшем роста практически не происходит.

Параллельно с РФА проводился анализ проб с помощью прибора Vertex 70. Пробоподготовка заключалась в таблетировании исследуемого дисперсного материала с эталонным веществом бромидом калия (KBr).

Наноструктурированное вяжущее в исходном состоянии характеризуется наличием существенного количества коллоидной (аморфной) компоненты, по вещественному составу идентичной кремниевой кислоте. В связи с этим в работе производилось сравнение ИК-спектра НВ после 4 ч твердения со спектрами эталонных веществ, являющихся компонентами НВ – кремниевой кислоты и искусственного гидротермального α -кварца (рис. 2).

Наложение этих спектральных кривых дает основание считать, что ИК-спектр исследуемого материала является суперпозицией двух эталонных спектральных кривых. Стоит отметить, что ИК-спектр НВ после 24 ч твердения идентичен спектру α -кварца. Этот факт обусловлен процессом кристаллизации коллоидной составляющей НВ с переходом в низкотемпературный α -кварц.

На основании полученных данных появилась возможность уточнения механизма структурообразования НВ, который основан на двух процессах. В первую очередь – на протекании процесса поликонденсации, когда водная составляющая участвует в сшивке силоксановых связей. Вторая стадия твердения обусловлена автоэпитаксиальной кристаллизацией аморфной составляющей на кристаллических частицах α -кварца, из которого состоит основная масса вяжущего. При этом поверхность кристаллических частиц НВ представляет собой подложку, на которой и происходит автоэпитаксиальный рост кварца, который приводит к образованию взаимосвязанных структур, представляющих собой кристаллизационные интерфейсы (связи) между микроразмерными частицами кварца. Таким образом, для изучаемой минеральной системы исходный кремнезем

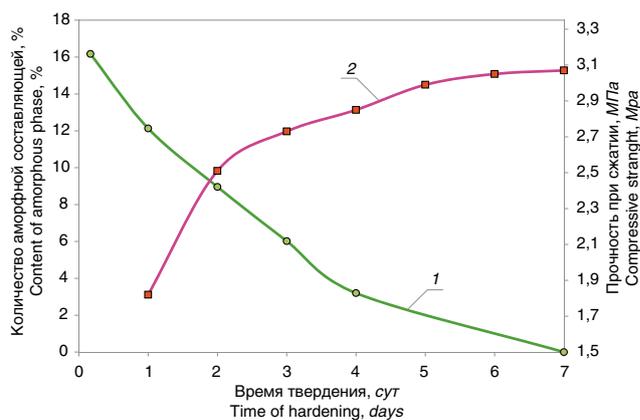


Рис. 1. Концентрация аморфной составляющей (1) и прочности (2) затвердевшего НВ в зависимости от времени
Fig. 1. Variation of content of amorphous phase (1) and compressive strength (2) of NB in time

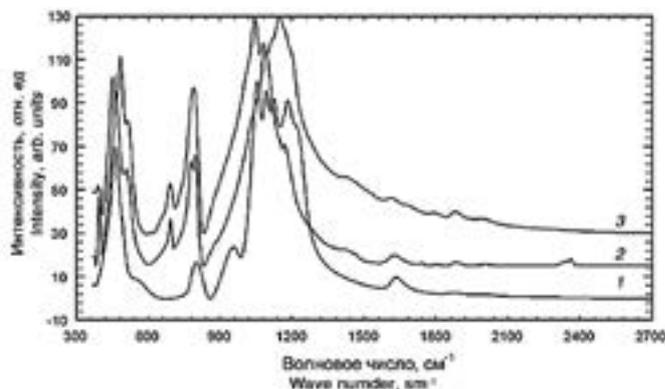


Рис. 2. ИК-спектры НВ и эталонных веществ: 1 – кремниевая кислота; 2 – искусственный гидротермальный α -кварц; 3 – НВ после 4 ч твердения
Fig. 2. IR-spectra of: 1 – hydrated silica; 2 – artificial hydrothermal α -quartz; 3 – NB after 4 hours of hardening

phous one in form of reactive hydrated silica – 16%. At the age of 7 days of hardening the NB sample is characterized by monomineral composition and almost complete absence of amorphous phase.

Strength analysis of hardened NB samples allows concluding that during 7 days of hardening the two interrelated processes take place: reduction of amorphous phase content to zero as well as a strength growth to maximum (Fig. 1), followed by zero variation of strength.

Also the IR-spectra with Vertex 70 machine were obtained for NB samples. The sample preparation for IR-spectroscopy consists of tableting of dried and powdered NB with KBr as standard material. NB in natural state is characterized by high content of amorphous component – hydrated silica. Therefore, the IR-spectra for NB after 4 hours of hardening as well as standard materials such as hydrated silica and artificial hydrothermal α -quartz were analyzed separately (Fig. 2).

Comparative analysis of IR-spectra (Fig. 2) allows suggesting, an IR-spectrum of NB after 4 hours of hardening is superposition of IR-spectra of two standard materials. It should be noted the IR-spectrum of NB sample after 1 day of hardening is similar to IR-spectrum of artificial hydrothermal α -quartz. It is connected with crystallization of amorphous phase of NB into α -quartz.

The data obtained allow suggesting the mechanism of NB hardening consisting of two stages:

- polycondensation with involving of water component when assembling of siloxane bands;
- autoepitaxial crystallization of amorphous component at crystals of α -quartz.

является кварцем первой генерации, а новообразованный в процессе твердения – кварцем второй генерации.

Таким образом, в ходе проведения анализа рентгенодифракционных и ИК-спектров затвердевшего вяжущего было определено, что при высыхании (испарении воды) и дальнейшем твердении НВ происходит снижение количества рентгеноаморфной фазы до ее полного исчезновения. В связи с чем можно непротиворечиво утверждать, что твердение НВ кварцевого состава происходит по поликонденсационно-кристаллизационному механизму с переходом рентгеноаморфной коллоидной составляющей (кремнекислоты и нанодисперсного компонента) в кристаллизационную фазу (низкотемпературный α -кварц), что обусловлено автоэпитаксиальным ростом кварца второй генерации.

Список литературы

1. Жерновский И.В., Осадчая М.С., Череватова А.В., Строкова В.В. Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 38–41.
2. Pavlenko N.V., Strokova V.V., Kapusta M.N., Netsvet D.D. About application prospectivity of rocks with different geological and morphological features as basic raw component for free-cement binder production // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 670, pp. 462–465.
3. Нелюбова В.В., Кобзев В.А., Капуста М.Н., Подгорный И.И., Пальшина Ю.В. Особенности наноструктурированного вяжущего в зависимости от генезиса сырья // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2015. № 3. С. 7–9.
4. Мирошников Е.В., Строкова В.В., Череватова А.В., Павленко Н.В. Наноструктурированное перлитовое вяжущее и пенобетон на его основе // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 105–106.
5. Череватова А.В., Павленко Н.В. Пенобетон на основе наноструктурированного вяжущего // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2009. № 3. С. 115–119.
6. Нелюбова В.В., Жерновский И.В., Строкова В.В., Безродных М.В. Силикатные материалы автоклавного твердения с наноструктурированным модификатором в условиях высокотемпературных воздействий // *Строительные материалы*. 2012. № 9. С. 8–9.
7. 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. 20–24.
8. Нелюбова В.В., Череватова А.В., Строкова В.В., Гончарова Т.Ю. Особенности структурообразования окрашенных силикатных материалов в присутствии наноструктурированного вяжущего // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2010. № 3. С. 25–28.
9. Пивинский, Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны. М.: Металлургия, 1990. 270 с.
10. Череватова А.В., Строкова В.В., Жерновский И.В. Минеральные наноструктурированные вяжущие. Природа, технология и перспективы применения. Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. 161 с.
11. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // *Journal of Applied Crystallography*. 2004. Vol. 37, pp.743–749.

In this case a surface of crystal particles of NB plays a role of a base for epitaxial growth of quartz leading to formation of interrelated structures in form of crystallization bands between microsize quartz particles. So, for studied mineral binding system a raw silica is quartz of first stage of phase formation and a new formation is quartz of second stage of phase formation.

Thus, analysis of data from X-ray diffraction diagrams and IR-spectra of hardened NB shows a reduction of X-ray amorphous phase content until to its complete disappearing during a drying process followed by a NB hardening. It allows concluding a polycondensation-crystallization mechanism of NB hardening with transformation of amorphous phase (hydrated silica and nanosized component) into crystal phase (α -quartz) associated with autoepitaxial growth of quartz of second stage of phase formation.

References

1. Zhernovsky I.V., Osadchaya M.S., Cherevatova A.V., Strokova V.V. Aluminosilicate nanostructured binder on the base of granite. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 38–41. (In Russian).
2. Pavlenko N.V., Strokova V.V., Kapusta M.N., Netsvet D.D. About application prospectivity of rocks with different geological and morphological features as basic raw component for free-cement binder production. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 670, pp. 462–465.
3. Nelyubova V.V., Kobzev V.A., Kapusta M.N., Podgorny I.I., Pal'shina Yu.V. Features of nanostructured binder depending of genesis of raw materials. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2015. No. 3, pp. 7–9. (In Russian).
4. Miroshnikov E.V., Strokova V.V., Cherevatova A.V., Pavlenko N.V. Nanostructured perlite binder and based foam concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 9, pp. 105–106. (In Russian).
5. Cherevatova A.V., Pavlenko N.V. Foam concrete on the base of nanostructured binder. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2009. No. 3, pp. 115–119. (In Russian).
6. Nelyubova V.V., Zhernovsky I.V., Strokova V.V., Bezrodnykh M.V. Silicate autoclave materials with nanostructured modifier under high-temperature exposure. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 9. С. 8–9. (In Russian).
7. Nelyubova V.V., Strokova V.V., Pavlenko N.V., Zhernovsky I.V. Construction composites with nanostructured binder on the base of genetically different raw materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 20–24. (In Russian).
8. Nelyubova V.V., Cherevatova A.V., Strokova V.V., Goncharova T.Yu. Features of structure formation of pigmented silicate materials with nanostructured binder. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2010. No. 3, pp. 25–28. (In Russian).
9. Pivinskiy Yu.E. *Keramicheskie vyazhushchie i keramobetonny* [Ceramic binders and ceramic concrete]. Moscow: Metallurgiya. 1990. 270 p. (In Russian).
10. Cherevatova A.V., Strokova V.V., Zhernovsky I.V. *Mineral'nye nanostrukturirovannye vyazhushchie. Priroda, tekhnologiya i perspektivy primeneniya: monografiya* [Mineral nanostructured binders. Nature, technology and development prospects]. Belgorod: BGTU. 2010. 161 p. (In Russian).
11. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *Journal of Applied Crystallography*. 2004. Vol. 37, pp. 743–749.

InterStroy Expo

22-я Международная выставка строительных и отделочных материалов, строительной техники

20–22 апреля 2016

Место проведения:
Санкт-Петербург,
КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»

Получите электронный билет:
interstroyexpo.com

3 уровня выставок:

- Международная конференция по строительству
- Международный форум по градостроительству и архитектуре
- Международная выставка новых материалов и технологий «Инновации в строительстве»

Спонсоры:

Партнеры:

Восьмая Международная конференция по гипсу
* Майкоп 2016 *

7–9 сентября 2016 г.
Республика Адыгея
г. Майкоп

Оргкомитет:
140050, Московская обл.,
п. Красково,
ул. К. Маркса, д. 117,
РГА
Телефон:
+7 8-916-501-36-56
E-mail: rga-service@mail.ru
www.rosgips.ru

Российская гипсовая ассоциация
Московский государственный строительный университет
Научно-исследовательский институт строительной физики

Восьмая Международная конференция
«Повышение эффективности производства
и применения гипсовых материалов и изделий»

Тематика конференции:

- технический прогресс в области гипсовых материалов и изделий (исследования, производство и применение)
- ангидритовые вяжущие
- гипсовые материалы в малоэтажном строительстве
- привлекательность и механизмы инноваций в гипсовой отрасли
- современное оборудование для производства гипсовых вяжущих, материалов и изделий на их основе
- лаборатории, менеджмент качества, экологический менеджмент и их роль в обеспечении качества и долговечности гипсовых материалов
- нормативно-техническая документация в соответствии с современными требованиями
- обучение и переподготовка специалистов в области производства и применения гипсовых материалов и изделий

Генеральный информационный спонсор: журнал

Антикризисное решение – Хризотоп

Как известно, щебеночно-мастичный асфальт (ЩМА) обеспечивает высокие показатели сдвигоустойчивости, водонепроницаемости и оптимальную шероховатость дорожного покрытия. Такие свойства обуславливаются повышенным содержанием щебня и битума в смеси, что в свою очередь требует введения стабилизирующих волоконистых добавок для удержания на поверхности щебня большого количества свободного битума.

В настоящее время существуют стабилизирующие добавки на основе целлюлозного (ЦВ), хризотилового волокна (ХВ) и др. В состав ЦВ включены волокна растительного происхождения (бумага/картон), в основе ХВ – волокна из природных каменных материалов, широко распространенных в природе.

Основной целью введения добавки в ЩМА является стабилизация битума в смеси, кроме того, ХВ осуществляет дисперсное армирование по всей структуре ЩМА, продлевая межремонтные сроки, уменьшая колевообразование, исключая пластические деформации. Применение добавки Хризотоп приводит также к уменьшению расхода битума.

Температура сухого смешивания асфальтобетонной смеси составляет около 180°C. При незначительном нарушении технологии ЦВ выгорает еще до момента смешивания с битумом и задолго до момента укатывания. В лабораторных условиях технологию введения ЦВ не просто соблюдать, этот процесс требует высокой квалификации персонала. В реалиях производства на АБЗ данный процесс становится сложным и трудноисполнимым.

Стабилизирующая добавка Хризотоп выдерживает температуру значительно выше 500°C. В процессе сухого перемешивания основной задачей является равномерное распушение и распределение волокна по смеси. В процессе перемешивания со щебнем добавки с использованием ЦВ могут истираться и измельчаться, как результат – в ЩМА попадает значительное количество пылевидной фракции. Однако добавка Хризотоп, являясь, по сути, каменным материалом, в разы превосходит по прочности и устойчива к истиранию, а также при этом, благодаря строению минерала прекрасно распушается.

Дорожное покрытие при эксплуатации подвергается интенсивному воздействию ультрафиолетового излучения и воды. ХВ показывает абсолютную устойчивость к влиянию негативного воздействия не только солнечного света и воды, но и противогололедных реагентов и других факторов эксплуатации дорожного полотна.

ХВ благодаря своей уникальной склонности к распушиванию позволяет сократить время процесса сухого перемешивания, тем самым увеличивая производительность АБЗ от 20 до

30%. В сегодняшней ситуации данное преимущество является ключевым.

Основными потребителями универсальной добавки Хризотоп являются АБЗ и проектно-технологические институты. На АБЗ заинтересованными сторонами, имеющими влияние на принятие решение при выборе сырья, в данном случае добавки, являются:

- собственник или управляющий директор;
- лаборатория и проектно-технологический институт;
- снабжение или управляющий закупками.

Собственника и управляющего директора интересует доходность предприятия, складывающаяся из качества материалов и их цены. В свою очередь за качество исходных материалов отвечает лаборатория, за цену – снабжение.

Снабжение и управляющего закупками интересуют прежде всего цена и сроки поставки, лабораторию или проектный институт – качество, свойства материалов, влияющих на характеристики конечного продукта АБЗ.

Разберем интересующие вопросы по группам.

Снабжение.

Срок поставки добавки Хризотоп составляет два дня. Развитая система складов позволяет выдерживать это требование.

Расход добавки в ЩМАС до 3 кг/т.

Стоимость – 34 тыс. р. за 1 т с доставкой по всей центральной части России. Севернее Москвы, Санкт-Петербурга, Екатеринбурга и восточнее Челябинска цена логистики увеличивается.

Лаборатория и проектный институт.

Чаще всего начальник лаборатории, главный технолог или начальник отдела проектного института имеют самое большое влияние на принятие решения, так как несут ответственность за качество конечного продукта.

Требования по работе с добавкой Хризотоп являются стандартными и соответствуют требованиям по работе в запыленных помещениях. Волокно в добавке связано уникальным веществом и находится в виде гранул. Учитывая то, что все АБЗ располагаются на открытом воздухе, а добавка из биг-бэга напрямую попадает в силос и далее подается пневмотранспортом, полностью исключаются контакты с работниками. Никаких специальных требований по применению Хризотопа не существует. Работа с добавкой Хризотоп предусмотрена стандартным СанПиНом, гигиеническими нормативами для запыленных помещений. Более того, ХВ разлагается в организме за 14 дней (период полувыведения), так как не является кислотоустойчивым. Для сравнения, ЦВ разлагается в организме человека за 1000 дней.

И еще один очень важный факт в современных условиях – импортозамещение. Добавка Хризотоп произведена в России, на оборудовании, сделанном в России, по технологии, разработанной российскими учеными, с использованием 100% компонентов, сделанных в России. Цена на продукт самая низкая среди добавок. Государственный заказчик в состоянии уменьшить стоимость километра дороги, тем самым увеличив их протяженность. Возможная экономия – 1 трлн р. в год.



Т. 8-800-200-53-10

www.HRIZOTOP.com

Образовательной деятельности КНАУФ в России 20 лет

Двадцать лет назад в начале учебного года в Красногорске Московской области, на территории АО СП «ТИГИ КНАУФ», так тогда называлось ОАО «КНАУФ ГИПС», открылся учебный центр. Программы обучения были разработаны для опытных и начинающих строителей, архитекторов, проектировщиков, продавцов строительных материалов. Тогда компания КНАУФ стала пионером не только в производстве инновационной, как сейчас модно говорить, продукции, но и в ее продвижении и применении.

Здание учебного центра было специально спроектировано и построено с учетом опыта строительства аналогичных центров в Европе. В проект были заложены материалы, выпускаемые компанией, с целью наглядной демонстрации многовариантности их использования. На площади более 1200 м² все было предусмотрено для профессионального обучения: оборудованные новейшей учебной техникой классы и мастерские, бытовые помещения. Слушатели получали теоретическую и практическую подготовку, обеспечивающую компании правильное применение технологий и материалов на строительной площадке, а работникам – высокую конкурентоспособность на рынке труда. В те годы на такой шаг могла решиться только действительно сильная компания, стратегически нацеленная на развитие бизнеса в России.



Прошедшие 20 лет показали, что компания КНАУФ осталась верна выбранной стратегии. В настоящее время группа КНАУФ СНГ включает 22 новых или полностью реконструированных производственных предприятия, выпускающих 150 наименований стройматериалов. В строительную отрасль в общей сложности инвестировано около 1,3 млрд долл. США. Она располагает 11 собственными учебными центрами, 66 ресурсных и консультационных центров являются подразделениями учреждений среднего и высшего профессионального образования. Всего с 1995 г. обучение по программам КНАУФ прошли около 95 тыс. человек. К образовательной деятельности КНАУФ без сомнения можно отнести участие в разработке профессиональных стандартов, выпуск учебной и методической литературы.

К сожалению, оценкой потребности строительной отрасли в квалифицированных строителях-отделочниках никто не занимается. По собственной оценке КНАУФ, в конце 2010-х гг. потребность российского рынка в профессиональных строителях-отделочниках, специалистах в области сухого строительства составляла почти 70 тыс. человек. С тех пор она только увеличилась.

Одной из причин, по которой лишь немногие производители готовы инвестировать значительные средства в развитие профессионального образования и подготовку квалифицированных кадров, является нестимулирующее налогообложение такой деятельности.

Компания КНАУФ, как активный субъект российского строительного комплекса, на различных уровнях обосновывает, что затраты, которые несет бизнес на образовательные проекты и социальное партнерство, необходимо включить в перечень расходов, связанных с производством и реализацией продукции. Этот вопрос неоднократно поднимался и другими производителями, инвестирующими в образовательные проекты значительные средства, в том числе на площадках Российского союза промышленников и предпринимателей в присутствии Президента России. К сожалению, пока власть глуха.

Обучение в учебных центрах КНАУФ могут пройти как профессиональные строители, архитекторы, проектировщики, дизайнеры, так и не имеющие отношения к отрасли люди, интересующиеся современными строительными технологиями. Учебные программы охватывают широкий спектр вопросов сухого строительства, штукатурных работ, в том числе механизированных. Особенностью обучения является большой объем практических занятий, которым отводится до 70% учебного времени.

Образовательная деятельность рассматривается КНАУФ как неотъемлемая часть поставляемых на рынок решений – комплектных систем КНАУФ, которые позволяют не только наиболее полно раскрыть потенциальные возможности продукции, но и получить максимальную выгоду от их использования.

И конечно, двадцатилетие учебной деятельности в России и СНГ компания КНАУФ отметила праздничными мероприятиями в лучших традициях корпоративной культуры. 9–10 декабря 2015 г. на базе учебного центра КНАУФ СНГ в Красногорске, того самого, открытого в 1995 г., прошли круглый стол, экскурсии, мастер-классы, презентации современных образовательных программ.

За круглым столом «Образовательная деятельность производителей как фактор повышения качества строительства» собрались эксперты в области строительства и профессионального образования – многолетние партнеры компании: руководители и ведущие специалисты региональных учебных центров, руководители и преподаватели строительных колледжей, коллеги из производственных компаний, реализующих собственные образовательные программы, эксперты в области образования и строительных технологий, а также представители Национального объединения строителей (НОСТРОЙ) и Российского союза строителей (РСС). Гостей приветствовали управляющий группы КНАУФ СНГ Янис Краулис, ведущий научный сотрудник Центра профессионального образования Министерства образования и науки России Екатерина Есенина, начальник отдела труда, здравоохранения и социального обеспечения при посольстве Германии в России Лутгар Ших.

Коллеги обсудили сотрудничество бизнеса, общественных организаций и отраслевых объединений в целях повышения качества подготовки кадров, профессиональные стандарты в России, необходимость и возможность образовательной деятельности бизнеса в условиях падающего рынка. Специалисты отметили, что важнейшей задачей является повышение престижа рабочих профессий, в частности, отделочника. Действенным инструментом решения этой задачи могут стать конкурсы профессионального мастерства для будущих и состоявшихся специалистов.

А в завершение был праздник для всех – преподавателей учебных центров, дилеров, партнеров и коллег, руководителей и ведущих специалистов предприятий, участвующих в непростой, трудной, но очень нужной и благодарной работе – обучении применению современных строительных отделочных материалов.

VI Международная научно-практическая конференция
«Развитие крупнопанельного домостроения в России»

InterConPan-2016

International Conference of Large-panel Construction

18–20 мая 2016 г.

КРАСНОДАР

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ:

- Состояние базы крупнопанельного домостроения в РФ
- Модернизация предприятий КПД
- Оборудование и технологии
- Современные бетоны, добавки и пигменты
- Архитектурно-планировочные решения
- Качество и энергоэффективность полносборных зданий
- Расчет и конструирование узлов сборных элементов
- Новые решения фасадов
- Опыт строительства крупнопанельного жилья

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ:

- 18 мая** 1) пленарное заседание
2) секции:
«Архитектура и особенности проектных решений крупнопанельных зданий» «Гибкая технология предприятий ДСК и КПД»
- 19 мая** – выездная сессия:
ЗАО «ОБД»
ООО ИСК «БУДМАР»
Жилые комплексы (Краснодар)
- 20 мая** – выездная сессия:
Жилые комплексы (Крымск, Анапа)

Спонсор конференции:



Партнеры конференции:



К проведению конференции готовятся тематические номера журналов

«Жилищное строительство» № 3-2016 г. и «Строительные материалы»® № 3-2016 г.,

в которых будут опубликованы основные пленарные и секционные доклады. Представление докладов в виде статей до 01.03.2016 г.

Организационный комитет:

Телефон/факс: +7 (499) 976-20-36, 976-22-08

kpd-conf@mail.ru; mail@rifsm.ru www.rifsm.ru

Адрес для корреспонденции: 127434, Москва, Дмитровское ш., д. 9, стр. 3 редакция журнала «Жилищное строительство»

УДК 666.973:539.2

А.В. СУМИН, инженер (artem2054@yandex.ru), В.В. СТРОКОВА, д-р техн. наук,
В.В. НЕЛЮБОВА, канд. техн. наук (nelubova@list.ru), С.А. ЕРЕМЕНКО, студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

Пеногазобетон с наноструктурированным модификатором*

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования наноструктурированного вяжущего в качестве модифицирующего компонента при получении теплоизоляционных ячеистых бетонов. Модификатор структурирует все элементы ячеистого композита: цементную матрицу как носителя прочности, а также пеногазосистему как агентов поровой структуры. Доказана эффективность активированного алюминия как газообразующего компонента, а также обоснована его ультразвуковая гомогенизация в водной среде в присутствии наноструктурированного модификатора. Это способствует интенсификации процессов распределения дисперсных компонентов в воде и повышению стабильности системы во времени. Указанные приемы позволяют осуществить комплексную поризацию системы, что способствует формированию гетеропористой структуры композита. Все это в совокупности обеспечивает получение ячеистых композитов с высокими теплоизоляционными свойствами при сохранении необходимых прочностных характеристик.

Ключевые слова: наноструктурированное вяжущее, ячеистый бетон, пеногазобетон, газообразователь, механические свойства.

A.V. SUMIN, Engineer (artem2054@yandex.ru), V.V. STROKOVA, Doctor of Sciences (Engineering),
V.V. NELUBOVA, Candidate of Sciences (Engineering) (nelubova@list.ru), S.A. EREMENKO, Student
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov(46, Kostyukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

Foam-Gas Concrete with Nanostructured Modifier*

In this study the opportunity of application of nanostructured binder as modifier when production of heat insulating cellular concretes is theoretically justified and experimentally confirmed. Modifier initiates structuring of all elements of cellular composites such as cement matrix, providing the strength of composite, as well as foam-gas system as source of pore structure in composite. Also the efficiency of an activated aluminum application as gas forming agent as well as its ultrasonic distribution in water environment with nanostructured modifier is established. It leads to acceleration of distribution of disperse components in water as well as system stabilization in time. These methods allow realization of complex pore formation in binding system as well as formation of heteroporous structure of final composite. Totally, it provides a production of cellular composites with good thermal characteristics and required strength properties.

Keywords: nanostructured binder, cellular concrete, foam-gas concrete, gas forming agent, strength, density.

Увеличение нормативных показателей теплозащитных свойств ограждающих конструкций зданий определяет высокий объем использования ячеистых бетонов при строительстве. Их широкая номенклатура позволяет достичь современных требований по теплоизоляции в совокупности с необходимыми прочностными характеристиками. При этом с позиции экономической эффективности целесообразным является использование неавтоклавных ячеистых композитов.

Наряду с высокими теплоизоляционными свойствами неавтоклавный ячеистый бетон, как правило, характеризуется невысокой прочностью каркаса и моноразной пористой структуры композита. Указанные недостатки возможно компенсировать, с одной стороны, использованием активных модифицирующих компонентов, в том числе наноструктурированных, способных повысить характеристики несущей матрицы композита, а с другой – комплексной поризацией системы, что обеспечит формирование гетеропористой ячеистой структуры бетона с пониженной плотностью. Реализация обоих механизмов для получения эффективных ячеистых композитов является целью настоящей работы.

Проведя сопоставительный анализ состава, физико-механических свойств (в частности, дисперсности, гигроскопичности, степени активности поверхности) и механизмов влияния добавок различной природы, применяемых для модификации цементных систем и ячеистых композитов, а также обладая информацией по составу и свойствам наноструктурированного вяжущего, было выдвинуто следующее предположение. Наноструктурированное вяжущее, используемое в качестве

A large amount of application of cellular concrete in construction leads to enhancement of standards for thermal properties of envelopes structures in buildings.

Wide range of these materials allows achievement the update requirement to thermal characteristics providing desirable strength properties. So, from the standpoint of economical efficiency the usage of non-autoclave cellular composites is reasonable.

Having good thermal properties a non-autoclave cellular concrete is characterized by low strength and monosize pore structure. These disadvantages can be balanced by using of active modifiers including nanostructured components, initiated enhancement of performance characteristics of the composite matrix as well as by complex pore formation of the composite that provides development of heterogeneous cellular structure in concrete with reduced density. Realization of the both mechanisms of modification to produce an effective cellular composites is a goal of this study.

On the base of comparative analysis of composition, physical and mechanical properties such as dispersity, hygroscopicity, surface reactivity as well as operation principle of modifiers (including nanostructured binder) applied in cement systems and cellular composites the following hypothesis is suggested:

Nanostructured binder as component in cellular products acts as modifier i. e. forms a structure of the such basic elements consisting of the final cellular composite as cement matrix that responsible for strength properties as well as foam and gas forming agents that responsible for pore structure formation.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, договор №14-43-08020, а также в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.

* The research work is accomplished under the financial support from the Russian Foundation of Fundamental Research, agreement №14-43-08020 and within the framework of the Program of Strategic Development of BSTU named after V.G. Shoukhov for 2012–2016 with using of the equipment based on the High-Technology Center, BSTU named after V.G. Shoukhov

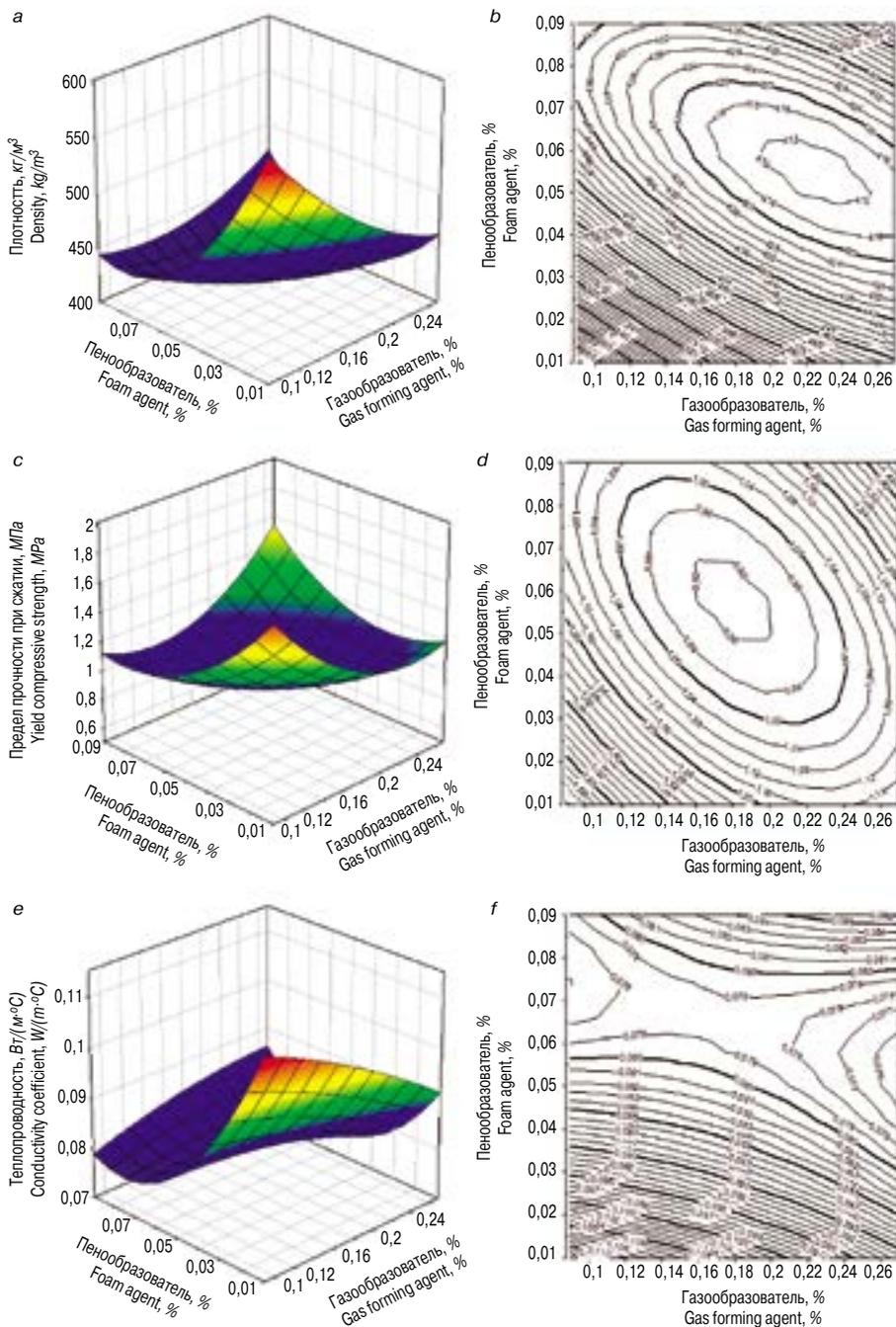


Рис. 1. Зависимости физико-механических характеристик пеногазобетона от количества порообразователей: а, б – плотность; с, д – прочность; е, ф – теплопроводность

Fig. 1. Effect of content of pore agents on physical and mechanical characteristics of foam-gas concrete: a, b – density; c, d – compressive strength; e, f – conductivity coefficient

компонента при получении ячеистых изделий, будет выполнять роль модификатора, т. е. структурировать все основные элементы, формирующие в совокупности ячеистый композит: цементную матрицу – как носитель прочности; пено- и газообразователи – как агенты поровой структуры.

К настоящему времени работами ученых БГТУ им. В.Г. Шухова доказана эффективность применения наноструктурированного вяжущего (НВ) силикатного состава в качестве модифицирующего компонента материалов автоклавного твердения [1–5]. Кроме того, в работе авторов [6] доказана эффективность использования НВ для получения модифицированного вяжущего на основе цемента. Использование наноструктурированного моди-

At present time the efficiency of silica nanostructured binder (NB) application as modifier in autoclave materials is confirmed by studies of the scientists from the Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov [1–5]. Also, the prospectivity of NB application when production of cement based modified binder is confirmed [6]. Using of nanostructured modifier allows significant enhancement of the binder strength characteristics as well as optimization of its rheological properties. Totally it allows production effective materials with varied structure and different types of hardening on the base of modified binder.

Now the one of the most effective ways of cellular products quality improvement including the structure modification and density reduction is complex pore formation. Particularly, the efficiency of foam-gas concrete production is demonstrated in earlier studies [7, 8]. However, production of these materials with optimal structure promoting high thermal properties in final products is difficult due to explosion-like gas evolution of update aluminum pastes and powders.

Solution of the above problems can be an application of alternative aluminum components those are able to gas formation, for example, activated aluminum. Possibility of its using as gas forming agent is presented in the paper [9].

In this study the followings raw materials for foam-gas concrete production are used: quartz sand (Korochanskoe deposit) as base component of nanostructured modifier; Portland cement CEM I 42.5 N (Close Joint-Stock Company «Belgorodsky cement»), foam agent «Penostrom» (Limited Liability Company «Shit»; activated aluminum AA–T/7 (Limited Liability Company «Ecoenergotech»).

Design of foam-gas concrete is realized on the base of available methods. Using these methods the design of 1 m³ of cellular concrete mix is calculated.

During the calculation the followings parameters were used: average density of dry foam-gas concrete is 500 kg/m³, experimentally determined real density of mortar mix is 1.21 kg/l; water-solid ratio is 0.5. Silica component was not taken account when calculation process. After trial experiment the mixture was corrected taking into account the features of foam-gas concrete (Table 1).

To provide a good mixing of all components the following sequence of procedures for foam-gas concrete production was realized. First, the mixing of nanostructured modifier (NM) with activated aluminum AA–T/7 and water was accomplished. Then, the obtained suspension was homogenized under ultrasonic exposure leading to acceleration of distribution process of disperse modifier and gas forming

фикатора позволяет существенно повысить прочностные свойства вяжущего с его использованием, а также оптимизировать реотехнологические характеристики. Все это в совокупности позволит получать эффективные материалы различной структуры и способов твердения на основе модифицированного вяжущего.

На сегодняшний день к числу эффективных способов повышения качества ячеистых изделий, нацеленных на улучшение структурные и снижения плотности, относится комплексная поризация. В частности, рядом работ обоснована эффективность получения пеногазобетона [7, 8]. Однако получение таких материалов с оптимальной структурой композита, обеспечивающей высокие теплоизоляционные свойства готовых изделий, затруднено в связи с взрывным характером газовыделения современных паст и пудр. Решением указанных проблем может стать использование нетрадиционных алюминиевых компонентов, способных к газообразованию, например активированного алюминия, возможность использования которого в качестве газообразователя показана в работе [9].

В качестве сырьевых компонентов для получения пеногазобетона использовали: песок Корочанского месторождения для получения наноструктурированного модификатора, цемент ЦЕМ I 42,5 Н производства ЗАО «Белгородский цемент», пенообразователь «Пеностром» производства ООО «Щит» и активированный алюминий AA-T/7 производства ООО «Экоэнерготех».

Проектирование состава пеногазобетона производили на основании известных методик. По приведенной методике рассчитывается состав ячеисто-бетонной смеси объемом 1 м³. При расчетах в качестве исходных данных использовались: средняя плотность пеногазобетона в сухом состоянии, которая принималась равной 500 кг/м³; фактическая плотность раствора, установленная опытным путем и равная 1,21 кг/л; водотвердое отношение – 0,5. Кремнеземистый компонент при проведении расчетов не учитывался. После пробного замеса состав был скорректирован с учетом специфики свойств пены- и газообразователя (табл. 1).

Для обеспечения качественного смешивания всех компонентов в работе обоснована следующая последовательность операций для получения пеногазобетона. На первоначальном этапе происходит смешение наноструктурированного модификатора, активированного алюминия и воды. Далее полученная суспензия гомогенизируется под непродолжительным действием ультразвука, что приводит к интенсификации процессов распределения разноразмерных дисперсных компонентов модификатора и газообразователя, а также, повышению стабильности системы (отсутствие расслоения). Следующим этапом является перемешивание суспензии AA-T/7 – НМ – вода с цементом с последующим добавлением раствора пенообразователя. Завершающей стадией является совместное взбивание всех компонентов до получения стабильной пеномассы.

Для разработки рациональных составов бетона использовано математическое планирование экспериментов. Оценку оптимизации свойств производили на основании анализа номограмм физико-механических характери-

Таблица 1
Table 1

Компоненты Components	Расход Content in mixture for	
	На 1 м ³ 1 m ³	На 1 л 1 litre
Цемент, кг Cement, kg	400	0,4
Наноструктурированный модификатор, кг Nanostructured modifier, kg	100	0,1
Активированный алюминий, кг Activated aluminum, kg	1,4	0,0014
Пенообразователь, л Foam agent, l	0,4	0,0004
Вода, л Water, l	240	0,24

Таблица 2
Table 2

		Образец 1 Sample 1	Образец 2 Sample 2	
Состав, % Component %	Цемент Cement	51,83	51,76	
	Наноструктурированное вяжущее NB	12,96	12,94	
	Активированный алюминий AA-T/7	0,18	0,27	
	Пенообразователь Foam agent	0,05	0,09	
	В/Т Water-solid ratio	0,54		
Свойства Parameters	Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	422	481	
	Марка по плотности Density quality	D400	D500	
	Предел прочности при сжатии, МПа Yield compressive strength, MPa	1,19	1,58	
	Класс по прочности Grade class	B1	B1	
	Класс по прочности по ГОСТ 25485–89 Grade class according to Russian Standard 25485–89 at least	B0,5–B0,75	B0,75–B1	
	Теплопроводность, Вт/(м·°C) Conductivity coefficient, W/(m·°C)	0,08	0,085	
	Теплопроводность по ГОСТ 25485–89 не более, Вт/(м·°C) Conductivity coefficient according to Russian Standard 25485–89, W/(m·°C), no more	0,1	0,12	
	Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па) Water vapour transmission, mg/(m·h·Pa)	0,231	0,211	
	Паропроницаемость по ГОСТ 25485–89, мг/(м·ч·Па) Water vapour transmission according to Russian Standard 25485–89, mg/(m·h·Pa)	0,23	0,2	
	Сорбционная влажность при влажности воздуха, % Sorption humidity depending an air humidity	75	7,1	7,5
		95	10,5	11,3
	Сорбционная влажность при влажности воздуха по ГОСТ 25485–89, % Sorption humidity depending an air humidity according to Russian Standard 25485–89, %	75	8	8
95		12	12	

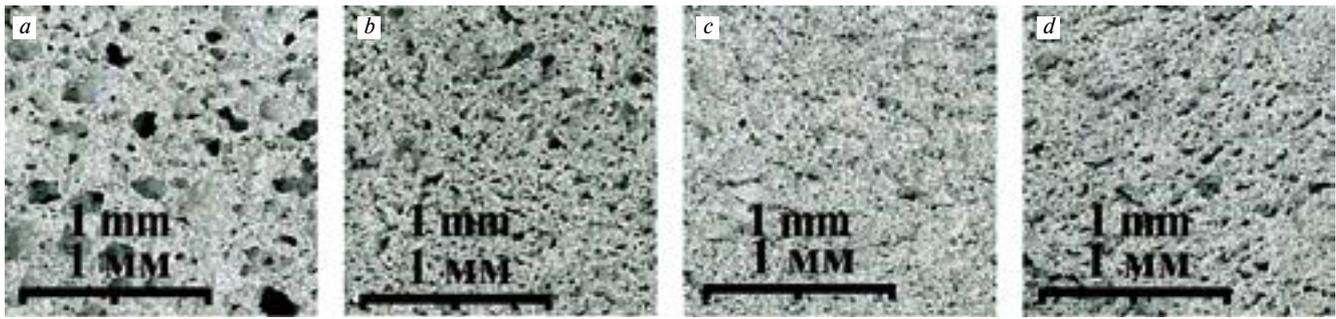


Рис. 2. Макроструктура ячеистых композитов в зависимости от способа поризации системы: а – газобетон на алюминиевой пасте; б – газобетон на активированном алюминии; с – пенобетон; д – пеногазобетон с АА–Т/7

Fig. 2. Microstructure of cellular composites with different methods of pore formation: а – gas concrete based on aluminum paste; б – gas concrete based on activated aluminum; с – foam concrete; д – foam-gas concrete based on AA-T/7

стик пеногазобетона: прочности при сжатии, плотности и коэффициента теплопроводности (рис. 1). В качестве варьируемых параметров выступали количества газо- и пенообразователей.

На основании полученных номограмм были выбраны оптимальные составы, полностью отвечающие всем требованиям нормативных документов (табл. 2).

Необходимо отметить, что пеногазобетон марки D400 отличается существенным запасом прочности. Так, нижней границей прочности для таких изделий является класс В0,5. Предлагаемые изделия превышают указанное значение в два раза. В случае пеногазобетона марки D500 класс по прочности равен аналогичному показателю для ячеистого композита марки D400. Тем не менее значение реальной прочности композита превышает класс по прочности в 1,5 раза.

Использование комплексной поризации ячеисто-бетонной смеси в совокупности с введением активного модифицирующего компонента, структурирующего все элементы формовочной смеси (пену, суспензию газообразователя, цементную матрицу), способствует существенному увеличению прироста объема готовой ячеисто-бетонной смеси (на 30%) и, как следствие, снижению плотности готовых изделий.

Снижение плотности изделий обусловлено, с одной стороны, использованием комплекса поризующих агентов, что приводит к формированию гетеропористой структуры композита (рис. 2) за счет присутствия крупных газовых пор, окруженных мелкодисперсными пенопорами, и уменьшения толщин межпоровых перегородок между газо- и пенопорами. С другой стороны, это связано с заменой части цемента на наноструктурированный модификатор, характеризующийся меньшей плотностью, что способствует снижению средней плотности матричной структуры, т. е. межпоровой перегородки.

Таким образом, в работе предложены принципы получения пеногазобетона неавтоклавно твердения с использованием наноструктурированного модификатора силикатного состава и комплексной поризации, заключающейся в оптимизации процессов формирования каркаса ячеисто-бетонной смеси, а также в интенсификации структурообразования цементирующего вещества. Применение комплексной поризации системы, реализованной за счет совместного использования синтетического пенообразователя и активированного алюминия АА–Т/7 в качестве газообразователя, способствует формированию гетеропористой структуры композита. Наноструктурированный модификатор структурирует поровое пространство композита за счет стабилизации пены и равномерного распределения газообразователя в объеме смеси. Все это в совокупности обеспечивает получение ячеистых композитов с высокими теплоизоляционными свойствами при сохранении необходимых прочностных характеристик. При этом введение нано-

agent as well as enhancement of system stability (absence of separation effect). Next is mixing of suspension «activated aluminum AA–T/7 – NM – water» and cement followed by introduction of foam agent water solution in the system. Final stage is joint mixing of all components to achieve a stable foam concrete paste.

To develop a rational concrete mixes a mathematic experimental design was applied. Property optimization of the mixes was realized by analysis of monographs of the foam-gas concrete physical and mechanical characteristics such as compressive strength, density and thermal conductivity coefficient (Fig. 1). As varied parameter was a content of foam and gas forming agents.

On the basis of the presented monographs on Fig. 1 the optimal mixes of foam-gas concrete meeting requirements of all standards were chosen (Table 2).

It is need to note the foam-gas concrete D400 is characterized by significantly high strength (B1) vs. standard requirements (B0.5). Developed mixes provide improvement of these parameters by two times. In case of foam-gas concrete D500, the grade class is equal to the same values for foam-gas concrete D400. Never the less, real compressive strength of final composite is higher by 1.5 times vs. standard requirements.

Using the complex pore formation of cellular concrete mixture jointly with active modifier, structuring all component in the mixture such as foam, suspension, gas forming agent, cement matrix leads to significant growth in volume of cellular concrete mixture (increase of 30%) and, finally, reducing in density of final products.

Density reducing in final cellular products is connected with introduction of complex pore agent initiated formation of heteroporous structure of composite (Fig. 2) due to large gas pores, surrounded by foam fine pore as well as reducing of thickness of interpore partition between gas and foam pores. On the other hand, this effect is associated with replacement of some cement by nanostructured modifier with lower density, initiating the reduction of average structure density in matrix.

Thus, the principles of non-autoclave foam-gas concrete production with silica nanostructured modifier as well as complex pore formation including the optimization of structure formation of cellular concrete mixture and acceleration of structure formation of cement matrix are suggested.

Complex pore formation consisting of joint usage of foam agent and activated aluminum AA–T/7 as gas forming agent initiates formation of heteroporous structure in composite. Nanostructured modifier forms a pore space in composite due to foam stabilization and homogeneous distribution of gas forming agent in mixture. The effects above allow obtaining the cellular composites with good thermal properties and required strength characteristics.

Introduction of nanostructured modifier in mixture allows reduction a cost of final products of 30% due to decreas-

структурированного модификатора позволяет снизить себестоимость на 30% за счет уменьшения доли цемента в ячеистом бетоне, а использование комбинированного способа поризации позволяет при изменении соотношения порообразующих компонентов получать ячеистый бетон разных марок по плотности с более низкими коэффициентами теплопроводности по сравнению с пенобетоном той же плотности либо при сохранении плотности увеличить объем выхода ячеисто-бетонной смеси.

Список литературы

1. Нелюбова В.В., Буряченко В.А., Череватова А.В. Автоклавный газобетон с использованием наноструктурированного модификатора // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2010. № 1. С. 95–96.
2. Нелюбова В.В., Строкова В.В., Алтынник Н.И. Ячеистые композиты автоклавного твердения с использованием наноструктурированного модификатора // *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 44–47.
3. Нелюбова В.В., Строкова В.В., Алтынник Н.И. Ячеистые автоклавные материалы с наноструктурированным модификатором. Технология, свойства и особенности: Монография. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2014. 113 с.
4. Нелюбова В.В., Алтынник Н.И., Строкова В.В., Подгорный И.И. Реотехнологические свойства ячеисто-бетонной смеси с использованием наноструктурированного модификатора // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2014. № 2. С. 58–61.
5. 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. 20–24.
6. Строкова В.В., Сумин А.В., Нелюбова В.В., Шаповалов Н.А. Модифицированное вяжущее с использованием наноструктурированного минерального компонента // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2015. № 3. С. 36–39.
7. Дерябин П.П., Косач А.Ф. Применение многофакторного планирования эксперимента при исследовании физико-механических свойств пеногазобетона // *Известия высших учебных заведений: Строительство*. 2003. № 8. С. 55–58.
8. Строкова В.В., Бухало А.Б. Пеногазобетон на нанокристаллическом порообразователе // *Строительные материалы*. 2008. № 1. С. 38–39.
9. Бухало А.Б., Нелюбова В.В., Строкова В.В., Сумин А.В. Сравнительная оценка газообразователей для производства ячеистого бетона // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2013. № 2. С. 42–45.

ing of cement concentration in cellular concrete. Complex pore formation allow production a cellular concrete with different density quality as well as production of composites with lower conductivity coefficient vs. traditional foam concrete parameter (according to Russian Standard 25485–89) or increasing of volume of cellular concrete mixture due to variation of pore agents ratio.

References

1. Nelyubova V.V., Buryachenko V.A., Cherevatova A.V. Autoclave gas concrete with nanostructured modifier. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2010. No. 1, pp. 95–96. (In Russian).
2. Nelyubova V.V., Strokova V.V., Altyunnik N.I. Cellular autoclave composites with nanostructured modifier. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 44–47. (In Russian).
3. Nelyubova V.V., Strokova V.V., Altyunnik N.I. Yacheistye avtoklavnye materialy s nanostrukturirovannym modifikatorom. *Tekhnologiya, svoistva i osobennosti: monografiya* [Cellular autoclave materials with nanostructured modifier. Technology, properties and features: monography]. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2014. 113 p.
4. Nelyubova V.V., Altyunnik N.I., Strokova V.V., Podgorniy I.I. Rheological properties of cellular concrete mixture with nanostructured modifier // *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2014. No. 2, pp. 58–61. (In Russian).
5. Nelyubova V.V., Strokova V.V., Pavlenko N.V., Zhernovskiy I.V. Construction composites with nanostructured binder based on genetically different raw materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 20–24. (In Russian).
6. Strokova V.V., Sumin A.V., Nelyubova V.V., Shapovalov N.A. Modified binder with nanostructured mineral component. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2015. No. 3, pp. 36–39. (In Russian).
7. Deryabin P.P., Kosach A.F. Application of multifactorial experimental design when study of physical and mechanical properties of foam-gas concrete. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2003. No. 8, pp. 55–58. (In Russian).
8. Strokova V.V., Bukhalo A.B. Foam-gas concrete with nanocrystal pore agent. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 1, pp. 38–39. (In Russian).
9. Bukhalo A.B., Nelyubova V.V., Strokova V.V., Sumin A.V. Comparative assessment of gas forming agents for cellular concrete production. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2013. No. 2, pp. 42–45. (In Russian).

Подписаться на электронную версию журнала «Строительные материалы»®

Вы можете, прислав в произвольной форме заявку на адрес:

oorifsm@yandex.ru; mail@rifsm.ru; rifsm@mail.ru

Стоимость одного номера журнала составляет 1000 р.

Более подробно о подписке <http://rifsm.ru/page/5>

СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО СКБ СТРОЙПРИБОР

ПРИБОРЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ



тел/факс в Челябинске:
(351) 790-16-13, 790-16-85, 796-64-14
в Москве: (495) 964-95-63, 220-38-58
e-mail: stroypribor@chel.surnet.ru
www.stroypribor.ru

ИЗМЕРИТЕЛИ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА, КИРПИЧА

ИПС-МГ4.01 / ИПС-МГ4.03
ударно-импульсный

автоматическая обработка
измерений



диапазон 3...100 МПа

УКС-МГ4 / УКС-МГ4 С
ультразвуковой

поверхностное и сквозное
прозвучивание



частота 60...70 кГц
диапазон 10...2000 мкс

**ПОС-50МГ4 / ПОС-50МГ4 Д /
ПОС-50МГ4 "Скол"**

отрыв со скалыванием
и скалывание ребра

предельное
усилие 60 кН
диапазон 5...100 МПа



ПОС-2МГ4 П

испытание прочности
ячеистых бетонов



предельное
усилие вырыва 2,5 кН

**ПЛОТНОМЕРЫ ГРУНТОВ
ДИНАМИЧЕСКИЕ**

ПДУ-МГ4 "Удар"

и **ПДУ-МГ4 "Импульс"**

определение динамического
модуля упругости грунтов
и оснований дорог
методом штампа,

диапазон: 5...370 МН/м² ("Удар")
5...300 МН/м² ("Импульс")



**Прессы испытательные
малогабаритные**

**ПГМ-100МГ4 / ПГМ-500МГ4
/ ПГМ-1000МГ4**



с гидравлическим приводом
для испытания бетона,
асфальтобетона, кирпича

- предельная нагрузка
100 / 500 / 1000 кН
- масса 70 / 120 / 180 кг

**ПМ-1МГ4 / ПМ-2МГ4 / ПМ-3МГ4
/ ПМ-5МГ4 / ПМ-10МГ4**

с ручным / электрическим приводом
для испытания утеплителей на изгиб
и сжатие при 10% линейной деформации

- предельная нагрузка 1 / 2 / 3 / 5 / 10 кН
- масса 20 / 25 кг

ПСО-10МГ4 КЛ

испытание прочности
сцепления в каменной
кладке

предельное усилие
отрыва 15 кН



АДГЕЗИМЕТРЫ

ПСО-МГ4

испытание прочности
сцепления покрытия
с основанием

предельная нагрузка
1 / 2,5 / 5 / 10 кН



**ИЗМЕРИТЕЛИ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ**

ИТП-МГ4 "100" / "250" / "Зонд"

стационарный
и зондовый режимы



диапазон 0,02...1,5 Вт/м·К

АНЕМОМЕТРЫ, ГИГРОМЕТРЫ

ИСП-МГ4 / ИСП-МГ4.01
анемометр-термометр

диапазон 0,1...20 (1...30) м/с
-30...+100 °С

ТГЦ-МГ4 / ТГЦ-МГ4.01
термогигрометр

диапазон 0...99,9 % / -30...+85 °С



**ИЗМЕРИТЕЛИ ПЛОТНОСТИ
ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ**

ИТП-МГ4.03 "Поток"

3...5, 10 и 100-канальные
регистраторы

диапазон 10...999 Вт/м²
-40...+70 °С



ИЗМЕРИТЕЛИ ВЛАЖНОСТИ

ВЛАГОМЕР-МГ4

для измерения влажности
бетона,
сыпучих,
древесины
диапазон 1...45 %



**ИЗМЕРИТЕЛИ ТОЛЩИНЫ
ЗАЩИТНОГО СЛОЯ БЕТОНА**

ИПА-МГ4

диаметр контролируемой
арматуры 3...40 мм
диапазон измерения
защитного слоя 3...140 мм



ТЕРМОМЕТРЫ

ТМР-МГ4 / ТЦЗ-МГ4 / ТЦЗ-МГ4.01

модульные регистрирующие
для зимнего бетонирования
и пропарочных камер
(до 20 модулей в комплекте)
зондовые / контактные
1...2-канальные
диапазон -40...+100 / 250 °С



**ИЗМЕРИТЕЛИ СИЛЫ НАТЯЖЕНИЯ
АРМАТУРЫ**

ДО-40 / 60 / 80МГ4

метод поперечной оттяжки

диапазон контролируемых
усилий 2...120 кН

диаметр
арматуры 3...12 мм



**ИЗМЕРИТЕЛИ НАПРЯЖЕНИЙ
В АРМАТУРЕ**

ЭИН-МГ4

частотный метод

диаметр
арматуры 3...32 мм

диапазон 100...1800 МПа



ПРОИЗВОДИМ: ИЗМЕРИТЕЛИ ВИБРАЦИИ, МОРОЗОСТОЙКОСТИ, ТОЛЩНОМЕРЫ, ГИДРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЕСЫ И ДР.

Реклама

УДК 691.327.332

С.В. ЛЕОНТЬЕВ¹, инженер (n1306cl@yandex.ru), В.А. ГОЛУБЕВ¹, канд. техн. наук (Golubev_va@cems.pstu.ru), В.А. ШАМАНОВ¹, инженер, А.Д. КУРЗАНОВ¹, инженер; Г.И. ЯКОВЛЕВ², д-р техн. наук (jakowlew@udm.net), Д.Р. ХАЗЕЕВ², инженер (gism@istu.ru)

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614010, г. Пермь, ул. Куйбышева, 109)

² Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

Модификация структуры теплоизоляционного автоклавного газобетона дисперсией многослойных углеродных нанотрубок

Представлены результаты исследования влияния дисперсии многослойных углеродных нанотрубок на улучшение структуры и физико-механических характеристик теплоизоляционного автоклавного газобетона. Установлено, что использование углеродных нанотрубок способствует получению оптимальных вязкопластических свойств ячеисто-бетонного массива и стабилизации процесса поризации с образованием плотной однородной гексагональной структуры пор. Анализ состава и структуры модифицированного теплоизоляционного автоклавного газобетона показал, что многослойные углеродные нанотрубки выполняют функцию центров направленной кристаллизации низкоосновных гидросиликатов кальция, образование которых способствует повышению физико-механических характеристик газобетона. В результате были получены образцы газосиликата с классом по прочности B0,5, маркой по средней плотности D200 и коэффициентом теплопроводности 0,046 Вт/(м·°C).

Ключевые слова: теплоизоляционный автоклавный газобетон, многослойные углеродные нанотрубки, структура, модификация, морфология новообразований.

S.V. LEONT'EV¹, Engineer (n1306cl@yandex.ru), V.A. GOLUBEV¹, Candidate of Sciences (Engineering) (Golubev_va@cems.pstu.ru), V.A. SHAMANOV¹, Engineer, A.D. KURZANOV¹, Engineer; G.I. YAKOVLEV², Doctor of Sciences (Engineering) (jakowlew@udm.net), D.R. KhAZEEV², Engineer (gism@istu.ru)

¹ Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolskiy Avenue, Perm, 614990, Russian Federation)

² Izhevsk State Technical University named after M.T. Kalashnikov (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

Modification of Lightweight Autoclaved Aerated Concrete Structure with Multi-Walled Carbon Nanotubes Dispersions

The results of research of the multi-walled carbon nanotubes dispersion influence on improvement of the thermal insulation autoclaved aerated concrete structure and physico-mechanical characteristics are presented in this article. The studies found that the carbon nanotubes using contributes to obtaining the optimum viscoplastic properties of aerated concrete massive and stabilization of pore formation with the structuring of a dense uniform hexagonal pore structure. The modified thermal insulation autoclaved aerated concrete composition and structure analysis showed that multi-walled carbon nanotubes act as centers of calcium hydrosilicates directional crystallation, which contributes to the enhancement of aerated concrete physico-mechanical properties. As a result, samples were obtained with strength class B0,5, with an average density grade D200 and thermal conductivity coefficient 0,046 W/m·°C.

Keywords: thermal insulation autoclaved aerated concrete (AAC), multi-walled carbon nanotubes, structure, modification, morphology of neoformations.

Одним из наиболее важных направлений по вопросу потребления энергии при эксплуатации зданий и сооружений является создание новых эффективных теплоизоляционных материалов, в том числе из ячеистых бетонов [1].

Наиболее распространенным и предпочтительным видом ячеистого бетона является газобетон автоклавного твердения (АГБ). По совокупности физико-механических характеристик он превосходит многие строительные материалы, используемые для возведения ограждающих конструкций. Это обусловлено тем, что он сочетает в себе высокие прочностные показатели качества с хорошими теплоизолирующими свойствами [2].

В связи с введением ряда региональных и государственных программ [3], направленных на ресурсосбережение в области строительства, ужесточаются нормативные требования к теплоспротивлению ограждающих конструкций зданий. Исходя из этого актуальной проблемой в производстве газобетона автоклавного твердения (АГБ) является необходимость снижения средней плотности и теплопроводности выпускаемых изделий. Уменьшение средней плотности АГБ на каждые 50 кг/м³ позволяет сократить расход топлива на обогрев зданий на 1 кг условного топлива с 1 м² наружной стены в год. Повышение объемов производства изделий из АГБ с плотностью 200–300 кг/м³ вместо

Development of new efficient thermal insulation materials, including cellular concrete is one of the most important areas on the energy consumption in buildings and constructions [1].

Autoclaved aerated concrete (AAC) is the most popular and preferred mode of cellular concrete. It outperform many construction materials used for the construction of building envelopes, on set of physical and mechanical properties. This is due to the fact that AAC combines high strength characteristics with good quality insulating properties [2].

Regulatory requirements for the thermal resistance of building envelopes become tougher, due to the introduction of regional and national programs [3], aimed at resource conservation in construction. On this basis, the need to reduce the average density and thermal conductivity of products is a pressing problem in the production of autoclaved aerated concrete. Reducing the average density of the AAC to 50 kg/m³ reduces the fuel consumption for heating buildings on 1 kg of fuel equivalent with the outer wall 1 m² per year. Increase in output of products from the AAC with a density of 200–300 kg/m³ instead of 450–550 kg/m³ provide a 20–30% reduction in consumption of binder, a reduction of 30–40% of energy consumption for grinding of raw materials, by reducing its specific consumption reduction production costs and reducing the load on the foundation construction [4].

Earlier studies [5] have shown that the formation of the thermal insulation aerated concrete structure can be effec-

450–550 кг/м³ обеспечит уменьшение расхода вяжущего на 20–30%, сокращение энергозатрат на помол сырья на 30–40% за счет снижения его удельного расхода, сокращение производственных затрат и уменьшение нагрузок на фундамент при строительстве [4].

Проведенные ранее исследования [5] показали, что формированием ячеистой структуры теплоизоляционного газобетона можно эффективно управлять с помощью направленного регулирования реологических свойств, кинетикой газовыделения, температурным режимом, за счет использования в качестве порообразователя специализированного газообразователя (СГО) STAPA Alupor N905, а также благодаря введению в состав сырьевой смеси добавки суперпластификатора на основе поликарбоксилатных эфиров MELFLUX 5581F. В результате были получены образцы теплоизоляционного автоклавного газобетона (ТАГБ) средней плотности 189 кг/м³, прочностью при сжатии 0,4 МПа, с коэффициентом теплопроводности 0,049 Вт/(м·°С).

Однако полученные в ходе исследования образцы ТАГБ обладают недостаточной эксплуатационной и транспортировочной прочностью (класс по прочности при сжатии не менее В0,5), что является ограничивающим фактором для дальнейшего использования полученного материала в качестве эффективного утеплителя. Одним из вариантов решения данной проблемы является использование модифицирующих добавок, оказывающих влияние на протекание процессов минералообразования, повышение качественных и количественных показателей, направленных на улучшение структурной прочности межпорового пространства автоклавного газобетона пониженной плотности.

В результате анализа различных способов модификации структуры АГБ установлено, что одним из наиболее эффективных методов увеличения прочности и улучшения теплоизоляционных свойств газобетона является использование многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Применение углеродных наноматериалов для структурирования цементных матриц в бетонах как плотной, так и ячеистой структуры показывает высокую эффективность данных модификаторов, связанную с улучшением показателей качества строительных материалов [6].

Известны результаты работ отечественных и зарубежных исследователей, в которых представлена возможность значительного изменения прочностных характеристик бетонов различной плотности наномодификаторами в сверхмалых дозах (0,002–0,05% от массы вяжущего) [7, 8].

Учеными ИжГТУ им. М.Т. Калашникова разработана дисперсия многослойных углеродных нанотрубок Fulvec [6]. Данный модификатор представляет собой водную дисперсию МУНТ Masterbatch CW2-45 корпорации «Аркема» (Франция). Модификация дисперсией МУНТ Fulvec конструкционно-теплоизоляционного газобетона автоклавного твердения марки по средней плотности D550 и выше способствует увеличению прочности и морозостойкости, снижению теплопроводности и усадочных деформаций [9]. Однако малоизученным остается влияние дисперсии МУНТ на структуру и свойства ТАГБ плотностью 250 кг/м³ и ниже.

Таким образом, актуальным является исследование влияния дисперсии МУНТ на процессы структурообразования и физико-механические характеристики теплоизоляционного автоклавного газобетона.

Для получения ТАГБ были использованы: портландцемент ЦЕМ I классов 32,5–42,5 (ГОСТ 31108) производства ОАО «Горнозаводскцемент»; комовая известь производства ОАО «ПЗСП» 2-го сорта (ГОСТ 9179); кварцевый песок Пролетарского месторождения

тively controlled by the directional control of the rheological properties, the kinetics of gas formation, temperature, due to the use as a blowing agent specialized gasifier (SG) “STAPA Alupor N905”, as well as through introduction of the raw mix additives superplasticizer based on polycarboxylic ether “MELFLUX 5581F”. As a result, samples of AAC were obtained with strength 0.4 MPa, with an average density 189 kg/m³ and thermal conductivity coefficient 0.049 W/m·°C.

However, from the study samples of AAC, are not sufficiently exploitation and the transport strength (class of compressive strength >B0.5), which is a limiting factor for further use of the material obtained as an effective thermal insulation. The use of modifying additives that influence the flow of the mineralization processes, improving quantitative and qualitative indicators to improve the structural strength of the lightweight autoclaved aerated concrete is one of the solutions to this problem.

An analysis of the different ways to modify the structure of the AAC found that the use of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) is one of the most effective methods of increasing the strength and improving the thermal insulation properties of cellular concrete. Structuring binding matrices with carbon nanotubes in concretes both dense and porous structure has shown the high efficiency of modifying construction composites with nanostructured additives [6].

There are results of Russian and abroad researchers, which is represented by the possibility of a significant change in the strength characteristics of concrete different densities by nanomodifiers in ultralow doses (0,002–0,05% of the mass of the binder) [7, 8].

Dispersion of multi-walled carbon nanotubes «Fulvec» was developed by scientists at the Kalashnikov Izhevsk State Technical University [6]. This modifier is an aqueous dispersion of MWNTs «Masterbatch CW2-45», production «Arkema» corporation (France). Modifying constructional autoclaved aerated concrete brand of medium density D550 and higher with multi-walled carbon nanotubes dispersion «Fulvec», increases strength and frost resistance, thermal conductivity and reduce shrinkage deformation [9]. However, the impact of the MWNTs dispersion on the structure and properties of thermal insulation autoclaved aerated concrete with density of 250 kg/m³ and below remains understudied.

Thus, the study of the influence MWNTs dispersion on the processes of structure and stress-strain properties of thermal insulation AAC is an actual scientific task.

Portland cement CEM I 32.5–42.5 class (GOST 31108) of ООО «Горнозаводскцемент»; lime lump of ОАО «ПЗСП» 2nd grade (GOST 9179); silica sand component (Perm, proletarskoe field) containing unbound SiO₂ not less than 85% (GOST 8736); water from a central source of water supply (GOST 23732) were used to produce aerated concrete. Specialized blowing Stapa Alupor N905TM production corporation “Ekhart” (Germany) was used as a pore agent [10]. Superplasticizer made on the basis of ether polycarboxylates MELFLUX 5581 F production of “Corporation BASF Constraction Polymers” (Germany) was used to reduce the amount of water and stabilizing properties of viscoplastic cellular concrete mixture.

Consumption of raw materials of cellular concrete mixture were selected on the basis of results obtained in previous stages of the study [5, 10], and taking into account the requirements of SN 277–80. The study of the influence nanotubes on the processes of structure and final properties of cellular concrete mixture the content of modifying multi-walled carbon nanotubes ranged 0.001–0.005% by weight of binder. At the same time we take into account characteristics such as: plastic strength of porous solid, strength, density, thermal conductivity, pore structure of aerated concrete after autoclaving process. Also, qualitative and quantitative composition of mineralization has been identified. The uniform distribution of particles in the prepared cellular concrete mixture was due to the

(г. Пермь) с содержанием несвязанного SiO_2 не менее 85% (ГОСТ 8736); вода из центрального источника водоснабжения (ГОСТ 23732); в качестве порообразователя применялся специализированный газообразователь Stapa Alupor N905TM производства корпорации Ekhart (Германия) [10]. Для снижения водотвердого соотношения и стабилизации вязкопластических свойств газобетонной смеси был использован гиперпластификатор на основе эфиров поликарбоксилатов MELFLUX 5581F производства корпорации BASF Constraction Polymers (Германия).

Расход компонентов ячеисто-бетонной смеси подбирался на основании результатов, полученных на предыдущих этапах исследования [5, 10], а также с учетом требований СН 277–80. При изучении влияния дисперсии МУНТ на процесс структурообразования и конечные свойства газобетонной смеси расход нанотрубок варьировался в диапазоне 0,001–0,005% от массы ПЦ. При этом учитывались такие характеристики, как: пластическая прочность ячеисто-бетонного массива, прочность, плотность, теплопроводность, структура пор газосиликата после автоклавной обработки. Также определялся качественный и количественный состав минералообразований. Введение наномодификатора в состав сырьевой смеси производилось совместно с суспензией алюминиевого газообразователя и воды затворения. Формирование образцов осуществлялась в производственных условиях на базе предприятия ОАО «ПЗСП» (г. Пермь) в металлических формах-спутниках размером 400×400×400 мм. В дальнейшем для изучения структуры и свойств композита из полученных массивов высверливались цилиндры 100×100 мм.

В результате анализа процессов, протекающих на стадии формирования пористой структуры газобетона, установлено, что введение в состав ТАГБ дисперсии МУНТ способствует более равномерному вспучиванию ячеисто-бетонной массы и оказывает положительное влияние на процесс набора пластической прочности газобетона: формирование пластической прочности межпорового каркаса модифицированных образцов происходит уже в первые 20–30 мин тепловой выдержки массива, что на 20–30 мин раньше по сравнению с контрольными образцами. При этом наблюдается отсутствие коалесценции и перколяции пор, что должно положительно повлиять на физико-механические и тепло-технические характеристики газобетона.

Результаты определения физико-механических характеристик модифицированных и контрольных образцов газосиликата после автоклавной обработки представлены на рис. 1.

По полученным результатам испытаний, учитывая требования стандартов (ГОСТ 5742–76, ГОСТ 31359–2007) на отдельные граничные показатели по прочности при сжатии, плотности и теплопроводности, сделан вывод, что оптимальное содержание МУНТ для теплоизоляционного автоклавного газобетона находится в диапазоне 0,001–0,003% от массы портландцемента. В указанном диапазоне расхода наблюдается незначительное снижение плотности и теплопроводности материала при повышении его прочности, т. е. происходит увеличение коэффициента конструктивного качества ТАГБ.

Микроструктурный анализ размера пор (методом ртутной порометрии) показал, что введение в смесь спе-

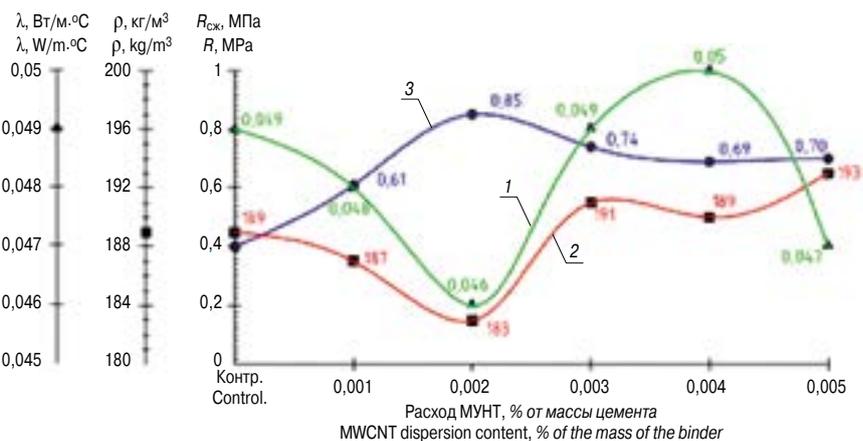


Рис. 1. Физико-механические характеристики модифицированных и контрольных образцов газосиликата после автоклавной обработки: 1 – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С); 2 – средняя плотность, кг/м³; 3 – предел прочности при сжатии, МПа

Fig. 1. Physical and mechanical properties of modified and control samples cellular concrete after autoclaving process: 1 – thermal conductivity coefficient, W/m·°C; 2 – density, kg/m³; 3 – strength, MPa

preliminary mixing of aluminium suspension and MWCNTs dispersion. Formation of the samples was carried out in a production environment on the basis of the plant “PZSP” (Perm) in metal molds satellites size 400×400×400 mm. In the future to study the structure and properties of the resulting composite massifs were drilled cylinders of size 100×100 mm.

During the analysis of the processes occurring at the stage of formation porous structure of aerated concrete, it revealed that the introduction in AAC of MWNTs dispersion promotes more uniform swelling of porous mass and has a positive influence on the increase of plastic strength of aerated concrete. Formation of plastic strength interporous carcass modified samples occurs in the first 20–30 minutes of heat exposure that 20–30 minutes earlier compared to control samples. Thus connection of cells is absent which should positively affect the physical, mechanical and thermal properties of aerated concrete.

The results of determination of physical and mechanical properties of modified and control samples cellular concrete after autoclaving process are presented in Fig. 1.

According to the results of tests, taking into account the requirements of standards (GOST 5742–76, GOST 31359–2007) for individual parameters on the compressive strength, density and thermal conductivity, concluded that the optimum content of MWCNTs for thermal insulation of autoclaved aerated concrete is in the range 0.001–0.003% of the mass of the binder. The slight reduction in the density and thermal conductivity of the material with increasing its strength is observed in a specified range of flow rates. Thus strength density ratio of AAC increases.

Microstructural analysis of pore size (by mercury porosimetry method) showed that the introduction of a mixture of specialized SG “Stapa Alupor N905”, plasticizer “MELFLUX 5581F” and dispersion of MWNTs “Fulvec” improves the nature of the pore structure the solid phase of cellular concrete: the number of micropores is reduced, the content of the capillaries and the density interporous partitions increased (Fig. 2.).

Also, the use of modifiers to stabilize the microstructure of aerated concrete (Fig. 3), with greater uniformity of pore size and shape can be traced, which has a positive effect on the physical, mechanical and thermal characteristics of aerated concrete.

Comparative analysis of the obtained data shows that the optimization of vaporization process and accelerate the recruitment strength plastic of AAC associated with the intensification of Portland cement minerals hydration processes through active interaction with MWCNTs, which provides the required strength of cellular concrete on the step of blistering

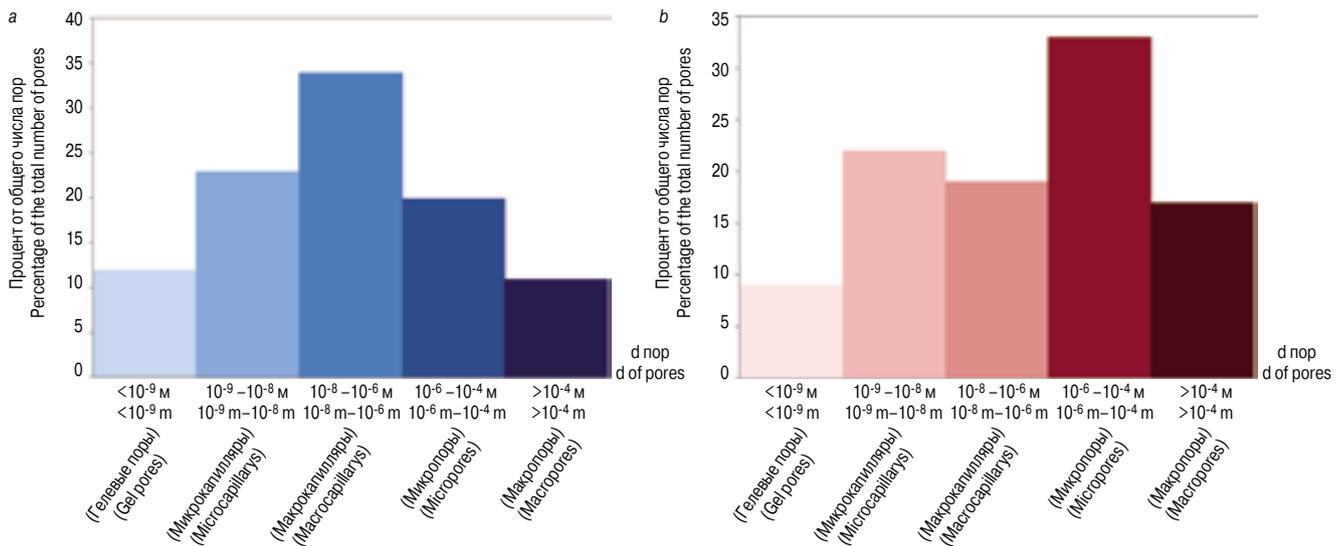


Рис. 2. Распределение пор по диаметру в объеме твердой фазы образцов газобетона: а – образец, модифицированный МУНТ; б – контрольный образец

Fig. 2. Distribution of pore diameter in volume solids of samples aerated concrete: a – modified with carbon nanotubes; b – control sample

специализированного газообразователя, пластификатора MELFLUX 5581F и дисперсии МУНТ Fulves улучшает характер поровой структуры твердой фазы газосиликата: снижается количество микропор, увеличивается содержание капилляров, повышается плотность межпоровых перегородок (рис. 2).

Также использование модификаторов позволяет стабилизировать макроструктуру газобетона (рис. 3), при этом прослеживается большая однородность пор по форме и размеру, что, в свою очередь, оказывает положительное влияние на физико-механические и теплофизические характеристики газобетона.

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что оптимизация процесса порообразования и ускорение набора пластической прочности АГБ связаны с интенсификацией процессов гидратации минералов портландцемента за счет их активного взаимодействия с МУНТ, что обеспечивает требуемую прочность ячеистого бетона на этапе вспучивания массива. Изучив рис. 3, можно заключить, что в структуре модифицированной цементной матрицы формируются пространственные каркасные ячейки. Большое число точечных контактов обеспечивает формирование ячеистой структуры, в которой групповой переход к сцеплению в ближнем порядке вызывает упрочнение структуры модифицированной цементной матрицы за счет образования пространственной упаковки. В результате этого происходит повышение пластической вязкости смеси и снижение величины предельного напряжения сдвига.

Для оценки структурных и фазовых изменений в образцах АГБ, модифицированных МУНТ, были проведены рентгенофазовый (РФА) и дифференциально-термический анализы (ДТА). На рентгенограмме образцов АГБ (рис. 4) фиксируются дифракционные отражения следующих соединений: β -кварца, низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH(I), тоберморита, ксонотлита, волластонита, кальцита (CaCO_3), гидрогранатов.

Как видно из рентгенограммы (рис. 4, а), контрольные образцы,

massive. In the structure of the modified cement matrix formed by the spatial framework of the cell, as shown in Fig. 3. A large number of point contacts ensures the formation of a cellular structure in which the group bonding to the transition in the close procedure causes hardening of the cement matrix structure modified due to the formation of the spatial packaging. Increasing plastic viscosity of the mixture and to reduce the limit of critical shear stress occurs as a result of this process.

X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA) were conducted to evaluate the structural and phase changes in the samples of AAC modified MWCNTs dispersion. On radiographs heat-insulation aerated concrete samples (Fig. 4) are fixed diffraction reflections of the following compounds: β -quartz, calcium hydrosilicates (CSH(I) group), tobermorite, xonotlite, wollastonite, calcite (CaCO_3), hydrogarnets.

As can be seen from the X-ray diffraction (Fig. 4, a), control samples were made on the basis of aluminum paste distinguished by a large number of reflections related to xonotlite (peaks $4,2523\text{\AA}$, $3,0818\text{\AA}$, $1,6709\text{\AA}$). The intensity of these expressions in the 1.5–2 times greater than that of tobermorite or other calcium hydrosilicates (HSC), indicating the predominance of the hydrate phase xonotlite in the system. The comparison X-ray diffraction samples of AAC density of $250\text{--}300\text{ kg/m}^3$ produced with using aluminum powder [10] with samples based on the SG, it can be noted that the content

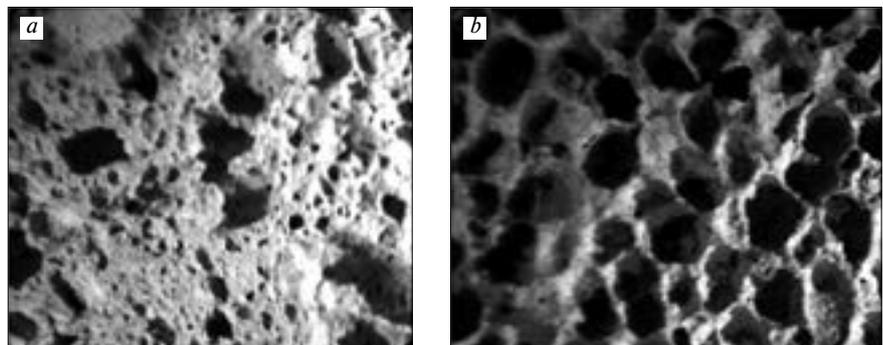


Рис. 3. Макроструктура пор в образцах АГБ (при увеличении 8×): а – контрольный состав (с использованием алюминиевой пудры); б – состав, модифицированный МУНТ (с использованием СГО и пластификатора)

Fig. 3. Microstructure of the pores in the samples of AAC (spall fragment at the magnification of 8 times): a – control sample (with using aluminum powder), b – sample modified with carbon nanotubes (with using SG and plasticizer)

изготовленные на основе алюминиевой пасты, отличаются большим числом отражений, относящихся к ксонотлиту (пики 4,2523Å, 3,0818Å, 1,6709Å). По интенсивности эти отражения в 1,5–2 раза больше, чем у тоберморита и других низкоосновных гидросиликатов кальция (ГСК), что свидетельствует о преобладании в данной системе гидратной фазы ксонотлита. Сравнивая рентгенограммы образцов АГБ на основе алюминиевой пудры [10] плотностью 250–300 кг/м³ с образцами на основе СГО, можно отметить, что содержание ксонотлита и других низкоосновных ГСК увеличивается, в то время как интенсивность пиков β-кварца снижается. Это объясняется тем, что с уменьшением плотности и увеличением пористости в образцах возрастает содержание извести, что способствует более полному протеканию гетерогенных реакций взаимодействия Ca(OH)₂ с кремнеземистым компонентом.

Анализ рентгенограммы модифицированного дисперсией МУНТ образца (рис. 4, b) показал, что по сравнению с образцом на алюминиевой пасте без введения наноструктур у модифицированного газобетона увеличивается интенсивность дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита, ксонотлита, волластонита и гидрогранатов. Последние, как известно, обладая кубической сингонией, играют структурно-активную роль в газобетонных смесях. Содержание в смеси остаточного кварца, не принимающего участия в процессе минералообразования, свидетельствует о необходимости увеличения его тонкости помола.

Примечательно, что у модифицированных МУНТ образцов наблюдается снижение интенсивности отражений, присущих ксонотлиту. Известно [11], что образующийся при автоклавной обработке ксонотлит при снижении температуры частично или полностью может превратиться в тоберморит 11,3Å, что приведет к увеличению объема системы вяжущее – вода. Подобные процессы могут понизить прочность силикатного камня. В модифицированных образцах АГБ наблюдается перераспределение содержания ксонотлита и тоберморита в пользу последнего, что может способствовать повышению эксплуатационных характеристик АГБ.

Таким образом, можно предположить, что МУНТ выполняют функцию центров кристаллизации продуктов гидратации и твердения и обеспечивают качественное изменение структуры новообразований АГБ, что обуславливает упрочнение межпоровых перегородок и повышение прочности газобетона.

Наличие низкоосновных гидросиликатов кальция, определенных в ходе рентгенофазового анализа, подтверждается результатами дифференциально-термического (ДТА) и термографического (ТГА) анализа, представленными на рис. 5.

На начальном этапе ДТА интенсивный и широкий эндотермический эффект с максимумом при T=90–100°C вызван удалением адсорбционной и гидроскопической влаги из образцов автоклавного газобетона. В дальнейшем при увеличе-

of xonotlite and other GSK increases, while the intensity of β-quartz peaks is reduced. This can be explained by the fact that a decrease of density and an increase of porosity of the samples increased lime content that enhances the heterogeneous reaction compounds Ca(OH)₂ with silica component.

X-ray analysis of MWCNT dispersion modified sample (Fig. 4, b) showed that, compared with the sample on the aluminum paste without introducing nanostructures modified aerated concrete have increased the intensity of diffraction reflections of hydrosilicates calcium, including tobermorite, xonotlite, wollastonite and hydrogarnets. The latter, as we know, having a cubic system, perform structure-function active in aerated concrete mixtures. The content in mixture of quartz residual, which does not participate in the process of mineralization, demonstrates the need for an increase in its fineness.

It is noteworthy that the intensity of the reflections inherent xonotlite in samples modified with MWCNTs reduced. It is known [11] that xonotlite formed by autoclave treatment, while reducing the temperature can be partially or completely transformed into tobermorite 11,3Å that will increase the amount of «binder – water». Such processes may reduce the strength of silicate rock. Redistribute the content of xonotlite and tobermorite for the latter occurs in the modified samples of AAC, which can help improve the performance of AAC.

Thus, it can be assumed that the function of MWCNT is nucleation and hardening hydration products and provide a qualitative change of AAC neoplasm that causes hardening interporous partitions and increase the strength of aerated concrete.

The content of calcium hydrosilicates identified in the X-ray analysis confirms the results of differential thermal

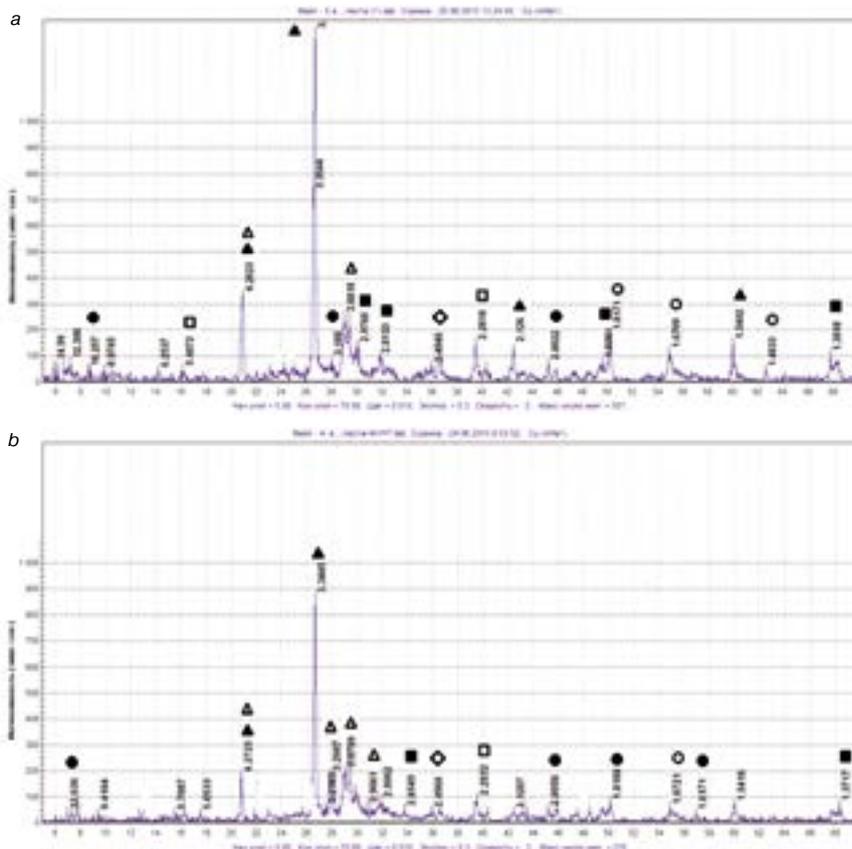


Рис. 4. Рентгенограммы АГБ: а – контрольный образец; б – модифицированный образец (▲ – β-кварц; □ – гидрогранаты; ○ – C-S-H(I); ● – тоберморит 5CaO·3SiO₂·H₂O; ◇ – кальцит CaCO₃; ■ – волластонит; △ – ксонотлит 6CaO·6SiO₂·H₂O)

Fig. 4. X-ray diffraction of AAC: a – control sample; b – sample modified with carbon nanotubes (▲ – β-quartz; □ – hydrogarnets; ○ – C-S-H(I); ● – tobermorite 5CaO·3SiO₂·H₂O; ◇ – calcite CaCO₃; ■ – wollastonite; △ – xonotlite 6CaO·6SiO₂·H₂O)

нии температуры до 145–155°C и 200–215°C удаляется физико-химически и химически связанная влага соответственно. Очевидно, что с увеличением пористости материала увеличивается количество отсорбированной им воды, т. е. чем ниже плотность газобетона, тем прочнее он удерживает молекулы воды. Данный факт подтверждается кривыми ТГА и ДТА. У образцов газобетона, модифицированного дисперсией МУНТ ($\rho=185 \text{ кг/м}^3$), полная дегидратация наблюдалась при температуре 214,3°C, а у контрольных образцов газобетона, изготовленных на основе СГО ($\rho=200 \text{ кг/м}^3$), при 210,9°C.

Эндотермические эффекты при температуре 200–700°C обусловлены дегидратацией минералов CSH(I).

Эндоэффект при 579,1–581,3–582,3°C вызван полиморфным превращением β -кварца в α -кварц.

Эндоэффект с минимумом при температуре 738–747°C является суммарным эффектом декарбонизации кальцита, вносимого в систему с известью, и дегидратации низкоосновных гидросиликатов кальция переменного состава. По потере массы в высокотемпературной области можно судить о количестве низкоосновных гидросиликатов кальция в образцах. Исходя из данных ТГА установлено, что потеря массы в интервале температуры 738–747°C в контрольном образце составляет 1,78 мас. %, а в наномодифицированном – 3,54 мас. %, что свидетельствует о более высоком содержании низкоосновных гидросиликатов кальция.

Интенсивный экзотермический эффект при температуре 840–860°C вызван присутствием тоберморита и ксонотлита, которые при этой температуре окончательно дегидратируются, после чего на их основе кристаллизуется воластонит. Считается, что температура этого экзоэффекта возрастает с увеличением основности тоберморита и ксонотлита. У наномодифицированного МУНТ образца данный эффект интенсивнее, что свидетельствует о более высоком содержании тоберморита и ксонотлита, обеспечивающем высокую прочность межпоровых перегородок автоклавного газобетона.

Электронно-микроскопические исследования наиболее типичных участков микроstructures в сколе межпоровых перегородок показали, что характерной особенностью наномодифицированного ячеистого бетона является наличие в составе каркаса материала большого количества переплетенных пластинчатых и игольчатых кристаллов низкоосновных гидросиликатов кальция, создающих прочный пространственный каркас (рис. 6, б). Микроstructure контрольного образца, изготовленного на основе алюминиевой пудры, отличается наличием комбинированной структуры, включающей игольчатые кристаллы гидросиликатов кальция, окутанные аморфными новообразованиями (рис. 6, а).

Таким образом, проведенные исследования позволили установить положительное влияние углеродных нанотрубок на процесс формирования структуры теплоизоляционного автоклавного газобетона марки по средней плотности D200. Комплексное введение в газо-

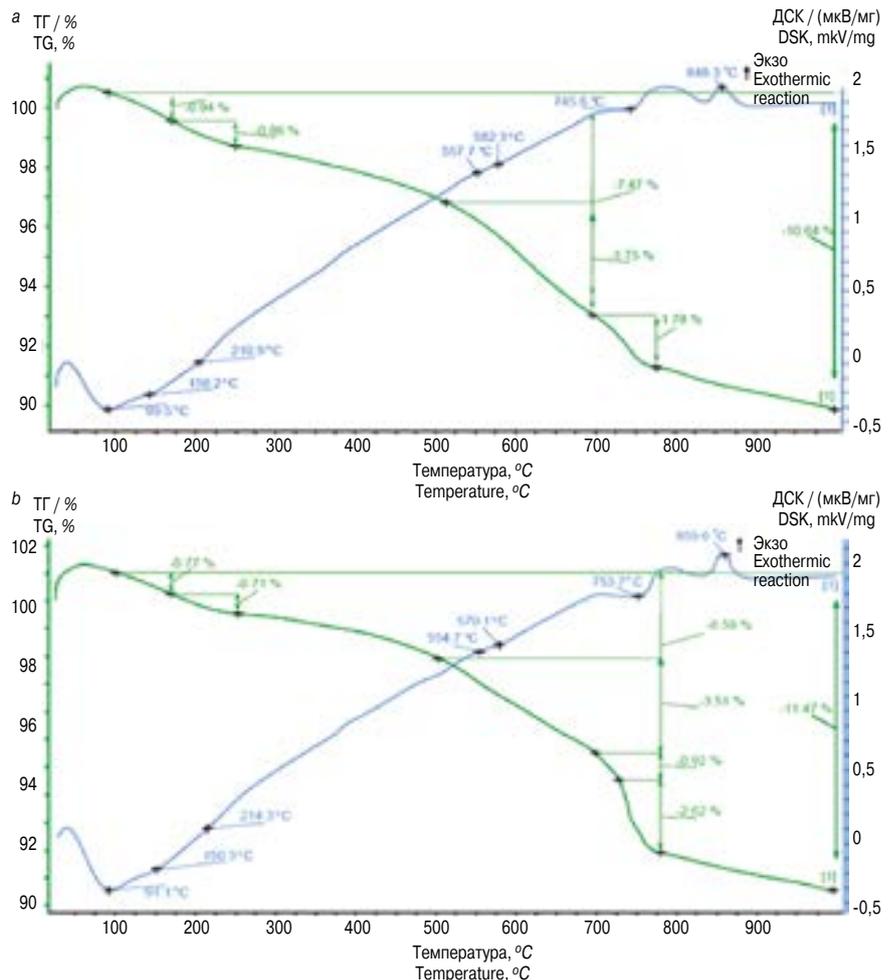


Рис. 5. Кривые дифференциально-термического анализа образцов АГБ: а – контрольный на основе алюминиевой пасты; б – модифицированный образец

Fig. 5. The curves of differential thermal analysis of AAC samples: a – control sample; b – modified with carbon nanotubes

(DTA) and thermographic (TGA) analyzes are presented in Fig. 5.

Intense and broad endothermic effect with the maximum at $T=90\text{--}100^\circ\text{C}$ which is observed at the initial stage of the DTA associated with the removal of the adsorption and hygroscopic moisture of autoclaved aerated concrete samples. In the future, with increasing temperature up to 145–155°C and 200–215°C physico-chemically and bound water is removed. It is obvious that with the increase in porosity increases the amount of water adsorbed to them. Consequently, the lower the density of aerated concrete, the stronger it retains water molecules. This fact is confirmed by DTA and TGA curves. In concrete samples modified MWCNT dispersion ($\rho=185 \text{ кг/м}^3$), complete dehydration at 214,3°C observed, but test samples of aerated concrete produced on the basis of special-gasifier ($\rho=200 \text{ кг/м}^3$), at a temperature 210,9°C.

Endothermic effects at a temperature of 200–700°C due to the dehydration of minerals CSH(I).

Endoeffect at 579,1–581,3–582,3°C called polymorphic conversion of β -quartz in α -quartz.

Endoeffect with a minimum temperature of 738–747°C is a total effect of calcite decarbonization contributed in lime and dehydration of calcium hydrosilicates variable composition. An amount of calcium hydrosilicates in samples can be measured by weight loss at high temperatures area. The weight loss in the temperature range 738–747°C in the control sample is 1.78 wt. %, and in nanomodified – 3.54 wt. %, which is set based on TGA data. This indicates a high content of calcium hydrosilicates.

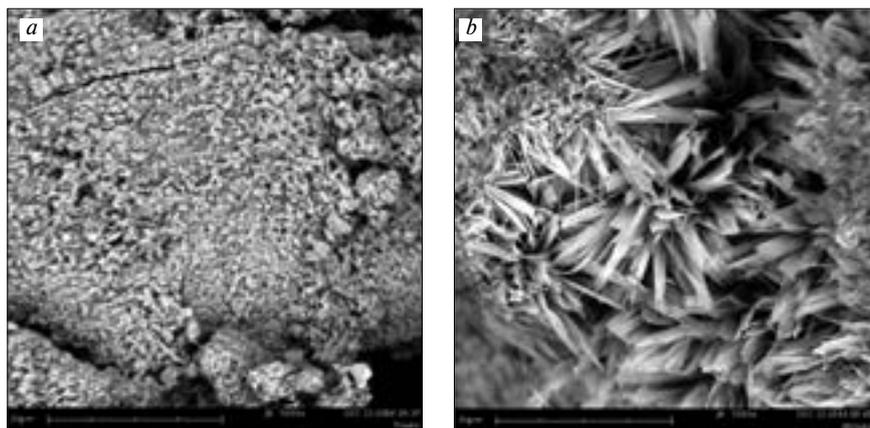


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки образцов теплоизоляционного автоклавного газобетона: а – контрольный состав (с использованием алюминиевой пудры); б – состав, модифицированный МУНТ (с использованием СГО и пластификатора)

Fig. 6. Microstructure of AAC: a – control sample with using aluminum powder; b – sample modified with carbon nanotubes (with using specialized blowing agent and plasticizer)

бетонную смесь дисперсии МУНТ Fulvec, специализированного газообразователя и пластификатора обеспечивают получение оптимальных вязкопластических характеристик ячеисто-бетонной смеси, способствует стабилизации процесса поризации с образованием одинаковых гексагональных или полиэдрических пор размером 0,1–0,5 мм и изменению характера макро- и микропористой структуры твердой фазы газосиликата.

Модификация сырьевой смеси дисперсией МУНТ в количестве 0,001–0,003% от массы цемента приводит к изменению морфологии новообразований, отличающихся наличием переплетенных пластинчатых и игольчатых кристаллов низкоосновных гидросиликатов кальция, создающих прочный пространственный кристаллический каркас, что способствует повышению эксплуатационных характеристик АГБ, а также обеспечивает качественное изменение структуры газосиликата. В результате исследований был получен ТАГБ с улучшенными характеристиками: класс по прочности В0,5; марка по средней плотности D200; коэффициент теплопроводности 0,046 Вт/(м·°C).

Список литературы

1. Саснаускас К.И., Шяучюнас Р.В., Волженский А.В. Теплоизоляционные материалы и изделия (плотностью до 200 кг/м³) на основе гидросиликатов кальция // *Строительные материалы*. 1987. № 4. С. 23–26.
2. Батыновский Э.И. Голубев Н.М., Сажнев Н.Н. Производство ячеисто-бетонных изделий автоклавного твердения. Минск: Стринко, 2009. 128 с.
3. Государственная программа «Энергосбережение и повышение энергетической эффективности на период до 2020 года», утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 27 декабря 2010 года, № 2446-р. // *RG.RU: ежеднев. интернет-изд.* 2011. 25 янв. URL: <http://www.rg.ru/2011/01/25/energoberejenie-site-dok.html> (дата обращения: 18.01.2016).
4. Мечай А.А., Мисник М.П., Колпашиков В.Л., Синица М. Наномодифицированный автоклавный ячеистый бетон. *Опыт производства и применения ячеистого бетона автоклавного твердения: Сборник научных трудов VIII Международной научно-практической конференции*. Минск: Могилев. 2014. С. 76–79.
5. Леонтьев С.В., Голубев В.А. Шаманов В.А., Курзанов А.Д. Исследование влияния пластифицирующих добавок на процесс стабилизации ячеистой структу-

Intensive exotherm at temperature 840–860°C caused containing tobermorite and xonotlite, which at this temperature finally dehydrated, and then based on these wollastonite crystallizes. It is believed that the temperature of the exothermic peak increases with increasing tobermorite and xonotlite core. In sample nanomodified with MWCNT dispersion this effect is more intense, which indicates a higher content of tobermorite and xonotlite, provides high strength interporous partitions of AAC.

Electron microscopic study of the most common areas of the microstructure in the cleavage of intersextual walls showed that the characteristic feature nanomodified aerated concrete is the presence in the composition of a large number of frame material bound plate and needle-like crystals of calcium hydrosilicates that create a strong space

frame (Fig. 6, b). At the same time a composite structure appears which includes blocks of calcium hydroxide plates, calcium hydrosilicate acicular crystals coated with amorphous neoformations (Fig. 6, a).

Thus, our studies revealed a positive effect of carbon nanotubes on the formation of a heat-insulating AAC structure (grade of density D200). Comprehensive introduction of the aerated concrete components such as: MWNTs dispersion «Fulvec», specialized blowing agent and a plasticizer, provides optimal viscoplastic characteristics of mixture, contributes to the stabilization porization process with form the same cell has a size 0.1–0.5 mm and a change in the nature of macro- and microporous structure of aerated concrete.

Modifying cellular concrete with multi-walled carbon nanotubes dispersion in an amount of 0.001–0.003% of the mass of the binder results in a change in the morphology of tumors, which differ by the presence of interlocking lamellar and acicular crystals of calcium hydrosilicate. Calcium hydrosilicate crystal spatial create a solid framework that improves the performance of AAC, and provides a qualitative change in the structure of cellular concrete. As a result, samples were obtained with strength class B0.5, with an average density grade D200 and thermal conductivity coefficient 0.046 W/m·°C.

References

1. Sasnauskas K.I., Shyauchyunas R.V., Volzhenskiy A.V. Thermal insulation materials and products (with density less than 200 kg/m³) on the basis of calcium hydrosilicates. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 1987. No. 4, pp. 23–26. (In Russian).
2. Batorynovskiy E.I. Golubev N.M., Sazhnev N.N. Proizvodstvo yacheistobetonnykh izdelii avtoklavnogo tverdeniya [Manufacture of products from cellular concrete of autoclave curing]. Minsk: Publishers Strinko. 2009. 128 p.
3. Government program «Energy saving and increase of power efficiency for the period till 2020», it is approved as the order of the Government of the Russian Federation of December 27, 2010., № 2446-p. // *RG.RU: the daily Internet-edition*. 2011. 25 jan. URL: <http://www.rg.ru/2011/01/25/energoberejenie-site-dok.html> (date of access: 18.01.2016).
4. Mechay A.A., Misnik M.P., Kolpashchikov V.L., Sinitsa M. The nanomodified autoclaved aerated concrete. *Materials of the 8th International scientific and practical conference «Experience of production and use of autoclaved aerated concrete»*. Minsk, Mogilev. 2014. pp. 76–79. (In Russian).
5. Leont'ev S.V., Golubev V.A. Shamanov V.A., Kurzanov A.D. The research of effect of plasticizers on the stabilization process of the cellular structure autoclaved

- ры теплоизоляционного газобетона автоклавного твердения // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 11. Ч. 3. С. 474–480.
- Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Полянских И.С., Керене Я., Мачулайтис Р., Пудов И.А., Сеньков С.А., Политаева А.И., Гордина А.Ф., Шайбадуллина А.В. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении. Ижевск: Изд-во ИЖГТУ им. М.Т. Калашникова, 2014. 196 с.
 - Ваганов В.Е., Захаров В.Д., Баранова Ю.В., Закревская Л.В., Абрамов Д.В., Ногтев Д.С., Козий В.Н. Структура и свойства ячеистого газобетона, модифицированного углеродными наноструктурами // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 59–61.
 - Ja. Keriene et al. The influence of Multi-Walled Carbon Nanotubes Additive on Properties of Non-Autoclaved and Autoclaved Aerated Concretes // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 527–535.
 - Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Керене Я., Маева И.С., Хазеев Д.Р., Пудов И.А., Сеньков С.А. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 25–29.
 - Леонтьев С.В., Голубев В.А., Шаманов В.А., Курзанов А.Д. Исследование влияния различных газообразователей на формирование структуры теплоизоляционного газобетона автоклавного твердения // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2015. № 5. С. 206–208.
 - Горшков В.С., Тимашев В.В. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1963. 258 с.
 - aerated concrete with low density. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2015. No. 11. Vol. 3, pp. 474–480. (In Russian).
 - Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Polyanskikh I.S., Kerene Ya., Machulaitis R., Pudov I.A., Sen'kov S.A., Politaeva A.I., Gordina A.F., Shaibadullina A.V. Nanostrukturirovanie kompozitov v stroitel'nom materialovedenii [Nanostructuring composites in construction materials science]. Izhevsk: Izdatel'stvo IzhGTU. 2014. 196 p.
 - Vaganov V.E., Zakharov V.D., Baranova Yu.V., Zakrevskaya L.V., Abramov D.V., Nogtev D.S., Kozii V.N. Structure and properties of the autoclaved aerated concrete modified by carbon nanostruktura. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 9, pp. 59–61. (In Russian).
 - Ja. Keriene et al. The influence of Multi-Walled Carbon Nanotubes Additive on Properties of Non-Autoclaved and Autoclaved Aerated Concretes. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 527–535.
 - Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Bur'yanov A.F., Kerene Ya., Maeva I.S., Khazeev D.R., Pudov I.A., Sen'kov S.A. Applying multi-walled carbon nanotubes dispersions in producing autoclaved silicate cellular concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2013. No. 2, pp. 25–29. (In Russian).
 - Leont'ev S.V., Golubev V.A., Shamanov V.A., Kurzanov A.D. The research of influence of various blowing agents on the structure of autoclaved aerated concrete with low density. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Povolzh'ya*. 2015. No. 5, pp. 206–208. (In Russian).
 - Gorshkov V.S., Timashev V.V. Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv [Methods of the physical and chemical analysis of the cementing agents]. Moscow: Vysshaya shkola. 1963. 258 p.

СТРОИТЕЛЬСТВО. АРХИТЕКТУРА. ИНЖЕНЕРНЫЕ РЕШЕНИЯ. ДОРТЕХСТРОЙ

СТИМ Экспо

16–19 марта

ВЫСТАВКА СТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

16–19 марта 2016 года в выставочном центре «ВертолЭкспо» пройдет выставка строительных технологий и материалов «СТИМ Экспо» с тематическими блоками «Строительство. Архитектура», «Инженерные решения», «ДорТехСтрой».

Выставка «СТИМ Экспо» в 2016 г. охватит 142 компании на общей площади 5 000 м².

82 % экспонентов выискивают новые возможности рынка, получают новые знания в профессиональной области.

За 4 дня работы выставка посетили 7 224 человека, более 95 % – это специалисты отрасли, топ-менеджеры и руководители компаний.

Среди компаний-участников:

- крупнейшие производители строительных материалов;
- строительные организации, дистрибуторы и торговые компании;
- крупные строительные работы, подрядчики, производители специализированных материалов и других материалов;
- производители и дистрибуторы техники и оборудования, поставщики сырья и комплектующих;
- членство ассоциаций и профессиональных государственных структур.

Спешите стать участником выставки!
Информация для посетителей и участников на сайте www.vertolexpo.ru

Ростов-на-Дону, пр. М. Нагибина, 30, ☎ (863) 268-77-94

ufi Approved Event

ВОЛГАСТРОЙЭКСПО

26-29 АПРЕЛЯ 2016 КАЗАНЬ

г. Казань, Оренбургский пр-кт, 8
Выставочный центр «Волжский край»
тел./факс: (843) 575-61-67, 470-11-11 (эргоноточный)
e-mail: info@volgastroyexpo.ru
www.volgastroyexpo.ru, www.kazankazan.ru

УДК 691.553

Ю.В. ТОКАРЕВ, канд. техн. наук (tokarev_01@list.ru), Е.О. ГИНЧИЦКИЙ, магистрант (umbertu2002@gmail.com), Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ, магистр (yula_yuka@mail.ru), А.Ф. ГОРДИНА, магистр (afspirit@rambler.ru), Г.И. ЯКОВЛЕВ, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru)

Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

Влияние комплекса добавок на свойства и структуру гипсового вяжущего

Приведены результаты исследования физико-механических свойств и структуры гипсовых образцов, модифицированных однослойными углеродными нанотрубками (ОУНТ) совместно с другими добавками – портландцементом, микрокремнеземом и метакаолином (ВМК). Анализ результатов механических испытаний показал, что при использовании комплекса добавок, включающего углеродные нанотрубки и ультрадисперсную добавку, достигаются более высокие механические характеристики, чем при использовании первого типа добавок. ИК анализ модифицированных образцов показал, что при использовании комплекса добавок процессы гидратации и кристаллизации гипсового вяжущего протекают более интенсивно, особенно в присутствии ОУНТ с портландцементом и микрокремнеземом, а при добавлении метакаолина с ОУНТ создаются худшие условия для гидратации и кристаллизации вяжущего. Анализ микроструктуры контрольных и модифицированных образцов позволил выявить наличие новообразований в структуре образцов и изменений в морфологии и размерах кристаллогидратов.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, нанотрубки, ультрадисперсные добавки, ИК-анализ, микроскопия.

Yu.V. TOKAREV, Candidate of Sciences (Engineering) (tokarev_01@list.ru), E.O. GINCHITSKY, Master student (umbertu2002@gmail.com), Yu.N. GINCHITSKAYA, Master (yula_yuka@mail.ru), A.F. GORDINA, Master (afspirit@rambler.ru), G.I. YAKOVLEV, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru) Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

Influence of Additive Complex onto the Properties and Structure of Gypsum Binder

The investigation results of physical and mechanical properties and structure of gypsum samples modified by single-wall carbon nanotubes (SCNT) together with other additives – Portland cement, microsilica and metakaolin (HMK) are given. When analyzing the results of mechanical tests, it was demonstrated that when applying the additive complex containing carbon nanotubes and ultrafine additive the improved mechanical characteristics are observed in opposition to the application of the 1st type of additives. IR analysis of modified samples showed that when applying the additive complex the hydration and crystallization processes become more intensive, especially in the presence of SCNT with Portland cement and microsilica, and when metakaolin with SCNT is introduced – the worst conditions for binder hydration and crystallization are provided. The microstructure analysis of reference and modified samples allowed revealing the availability of new formations in the sample structure and changes in the morphology and sizes of crystalline hydrates.

Keywords: gypsum binder, nanotubes, ultrafine additives, IR analysis, microscopy

Очевидно, что без регулирования структуры на микро- и наноуровнях невозможно создание прочных и водостойких гипсовых материалов. Задача по созданию прочных и водостойких гипсовых материалов может быть решена за счет использования гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ) и композитного гипсового вяжущего (КГВ), однако их производство является энергоемким и предполагает использование значительного количества цемента. Обзор литературы по модификации минеральных матриц показал, что для улучшения свойств широко используются пластификаторы [1, 2], пуццолановые добавки [3], полимеры [4, 5] и комплексы этих добавок [6–8]. Однако мало исследований посвящено изучению влияния наносистем (углеродных нанотрубок) на свойства гипсового вяжущего.

Углеродные нанотрубки за счет избыточной поверхностной энергии и уникальных свойств способны оказывать существенное влияние на гидрато- и структурообразование [9]. Большинство исследователей полагают, что углеродные нанотрубки (УНТ) являются центрами кристаллизации [10–12], которые обеспечивают повышение плотности упаковки частиц и таким образом улучшают структуру. Кроме того, влияние наноразмерных модификаторов может быть связано с уплотнением межфазных границ и формированием организованных структур из кристаллогидратов [13]. Некоторые авторы полагают, что УНТ играют роль нанодисперсной арматуры [14].

It is obviously impossible to produce durable and water-resistant gypsum materials without the structure regulation on micro- and nanolevel. The task of producing durable and water-resistant gypsum materials can be completed with the application of gypsum cement pozzolanic binder (GCPB) and composite gypsum binder (CGB), however, their production is energy-intensive and assumes the considerable use of cement. The review of literature on modification of mineral matrixes demonstrated that plasticizers [1, 2], pozzolanic additives [3], polymers [4, 5] and complexes of these additives [6–8] are widely used to improve the properties. However, there are only a few investigations dedicated to the examination of the influence of nanosystems (carbon nanotubes) on gypsum binder properties.

Due to excessive surface energy and unique properties carbon nanotubes are able to significantly influence hydrate- and structure-formation [9]. Most of the researchers assume that carbon nanotubes (CNT) are “crystallization centers”

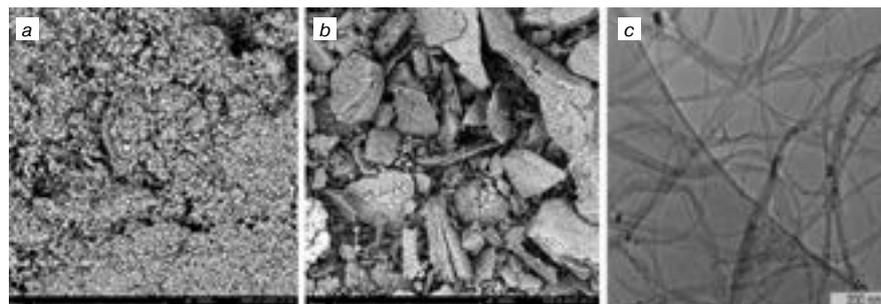


Рис. 1. Микроструктура ультра- и нанодисперсных добавок: а – микрокремнезем (×3000); б – метакаолин (×3000); в – ОУНТ
Fig. 1. Microstructure of ultra- and nanodispersed additives: a – microsilica (×3000); b – metakaolin (×3000); c – SCNT

Таблица 1
Table 1

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Щелочи	Cl ⁻	CaO _{св}
21,36	5,46	3,65	66,19	1,41	0,23	До 1	0,015	0,39

Таблица 2
Table 2

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C	S
90-92	0,68	0,69	0,85	1,01	0,61	1,23	0,98	0,26

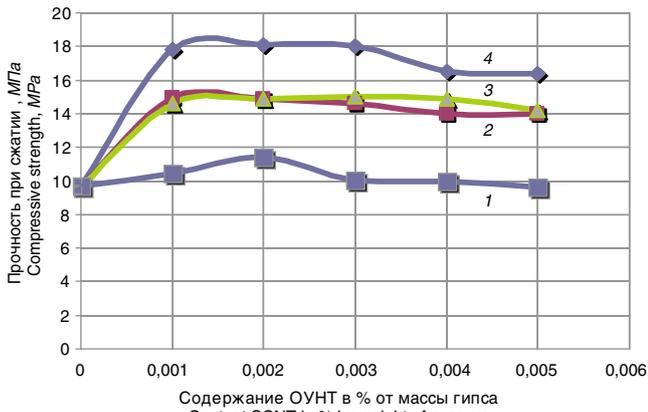


Рис. 2. Зависимость прочности гипсового вяжущего от содержания ОУНТ через 7 сут твердения: 1 – с ПЦ; 2 – с МК; 3 – с ВМК; 4 – без добавок
Fig. 2. Dependence of gypsum binder durability after 7 days on SCNT content: 1 – with PC; 2 – with MC; 3 – with HMK; 4 – without additives

Для влияния на структуру на микро- и наноуровнях необходимо использовать комплексы добавок, включающие микро- и наноразмерные наполнители. Путем введения наполнителей оптимальной дисперсности можно управлять процессами самоорганизации структур и достигать значительного улучшения механических характеристик. Таким образом, до сих пор не до конца ясен механизм действия УНТ в матрицах, включая гипсовую. Вместе с тем для регулирования структуры на микро- и наноуровнях необходимо продолжение исследований, связанных с влиянием комплекса нанопульверных добавок различного типа и дисперсности на структуру гипсового вяжущего.

Целью работы стало исследование влияния комплекса добавок, включающего углеродные нанотрубки и ультрадисперсные добавки, на структуру и свойства гипсового вяжущего методами ИК анализа и растровой электронной микроскопии.

Для изготовления образцов применялся гипс строительный нормально твердеющий марки Г-5. В качестве ультрадисперсных добавок приняты добавки с различной удельной поверхностью – портландцемент марки ЦЕМ I 42,5Б (ПЦ) производства ОАО «Горнозаводскцемент», соответствующий ГОСТ 31108-2003, микрокремнезем (МК) (рис. 1, а) и высокоактивный метакраолин (ВМК) (рис. 1, б). Химический состав цементного клинкера и микрокремнезема приведен в табл. 1 и 2. В качестве модифицирующей нанодисперсной добавки использованы одностенные углеродные нанотрубки Tuball BATT SDBS/H₂O (рис. 1, с) производства компании OCSiAl (Россия) со средним диаметром 1,4 нм, длиной более 5 мкм и полной удельной поверхностью

[10–12], which provide the increase in particle packing and, consequently, improve the structure. Besides, the modifying influence of nanosized nanomodifiers can be connected with the compression of interphase boundaries and formation of organized structures from crystalline hydrates [13]. Some authors believe that CNTs play the part of nanodispersed reinforcement [14].

To influence the structure on micro- and nanolevel, the additive complexes containing micro- and nanosized fillers are required. When introducing fillers of optimal dispersity, we can control the processes of structure self-organization and reach considerable improvement in mechanical characteristics. Thus, the mechanism of CNT action in matrixes, including gypsum ones, is still not entirely clear. At the same time, it is necessary to continue the investigations on the influence of different nano- and ultrafine additives and dispersity on gypsum binder structure to adjust the structure on micro- and nanolevel.

Purpose of the work – to investigate the influence of additive complex containing carbon nanotubes and ultrafine additives on the structure and properties of gypsum binder with IR analysis and raster electron microscopy methods.

Constructional normally hardening gypsum G-5 was used to produce the samples. Additives with different specific surfaces were used as ultrafine additives – Portland cement CEM I 42,5B (PC) produced by OJSC “Gornozavodskcement” according to GOST 31108-2003, microsilica (MC) (Fig. 1, a) and highly-active metakaolin (HMK) (Fig. 1, b). The chemical composition of cement clinker and microsilica is given in Tables 1 and 2. Single-wall carbon nanotubes Tuball BATT SDBS/H₂O by OCSiAl (Russia) with the average diameter of 1.4 nm, length of not more than 5 μm and full specific surface of 450 m²/g were used as modifying nanodispersed additive (Fig. 1, c). The nanotubes were dispersed within 75 minutes with the help of hydrodynamic cavitation in the medium of plasticizer “Relamix”.

Microsilica (MC) is a byproduct of ferroalloy manufacturing at Chelyabinsk Electrometallurgical Plant with specific surface of 20 m²/g and average particle size of 300 nm. Microsilica contains the amorphous phase. Metakaolin (HMK) is amorphous aluminum silicate (Al₂O₃×2SiO₂) composed of platelet-shaped crystals produced by Company Group “Synergo”. Metakaolin is a pozzolanic additive with maximum amorphization of aluminum silicate structure

Таблица 3
Table 3

Состав Composition	Водопоглощение, % Water absorption, %	Водостойкость Water-resistance
Контрольный образец / Reference sample	24,1	0,41
ПЦ 3% / PC 3%	23,8	0,55
МК 5% / MC 5%	23,1	0,51
ВМК 1% / HMK 1%	25,7	0,49
ОУНТ 0,002% / SCNT 0.002%	24,5	0,42
ПЦ 3% + ОУНТ 0,002% / PC 3% + SCNT 0.002%	22,7	0,61
МК 5% + ОУНТ 0,002% / MC 5% + SCNT 0.002%	23,2	0,51
ВМК 1% + ОУНТ 0,002% / HMK 1% + SCNT 0.002%	25,9	0,52

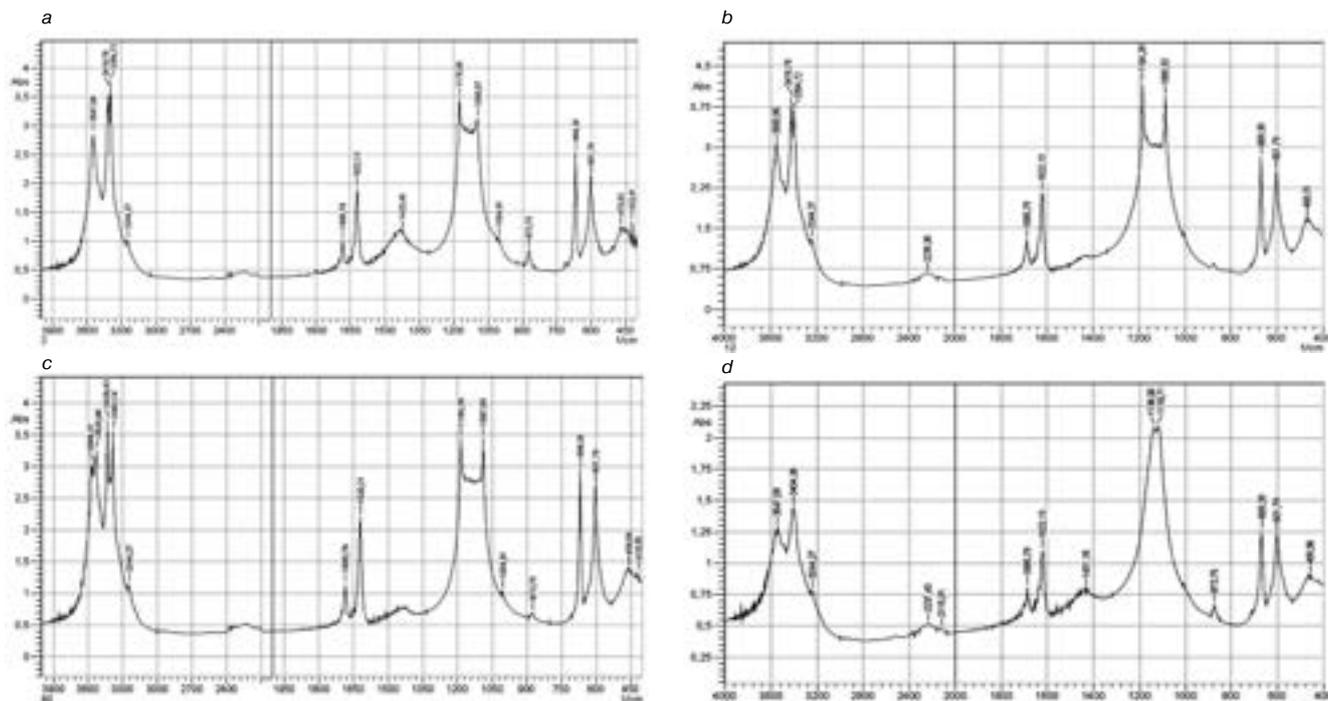


Рис. 3. ИК-спектр: а – контрольного состава; б – образца с добавлением ПЦ и ОУНТ; с – образца с добавлением МК и ОУНТ; д – образца с добавлением ВМК и ОУНТ

Fig. 3. IR spectrum of: a – reference composition; b – sample with PC and SCNT added; c – sample with MC and SCNT added; d – sample with HMK and SCNT added

450 м²/г. Диспергирование нанотрубок проводилось в течение 75 мин при помощи гидродинамической кавитации в среде пластификатора «Реламикс».

Микрокремнезем (МК) – это попутный продукт производства ферросплавов Челябинского электрометаллургического комбината с удельной поверхностью 20 м²/г и средним размером частиц 300 нм. Микрокремнезем содержит в своем составе аморфную фазу. Метакаолин – аморфный силикат алюминия (Al₂O₃·2SiO₂), состоящий из кристаллов пластинчатой формы, производимый ГК «Синерго». Метакаолин является пуццолановой добавкой с максимальной аморфизацией структуры алюмосиликата (97–99%). Удельная поверхность метакаолина составляет 1,6–1,8 м²/г. Совместно с метакаолином использовалась порошковая гашеная известь производства ООО «Диана», полученная путем гашения комовой извести.

Для определения прочностных характеристик изготавливались стандартные образцы-балочки размером 4×4×16 см с последующим проведением механических испытаний, определением водопоглощения и водостойкости. Микроструктура образцов изучалась на электронном микроскопе Phenom G2 pure. ИК-спектральный анализ проводился с помощью ИК-Фурье-спектрометра IRAffinity-1 производства Shimadzu.

Анализ результатов механических испытаний показал (рис. 2), что механические характеристики образцов увеличиваются до 85% в зависимости от вида добавки при оптимальных значениях ОУНТ 0,001–0,003%. При этом наилучшие результаты достигаются при использовании ПЦ (3%) и ОУНТ (0,002%). Вероятно, это связано с тем, что частицы цемента выступают в качестве центров кристаллизации, по поверхности которых формируются кристаллы двуводного гипса, а также за счет уплотнения гипсовой матрицы гидросиликатами кальция. Предыдущими исследованиями [15] установлено, что при использовании портландцемента и ОУНТ прочность выше, чем при раздельном использовании. При использовании ОУНТ с МК и ВМК, вводимых совместно и раздельно, существенные различия в механических характеристиках отсутствуют. Очевидно, ОУНТ не оказывают существенного влияния на формирование структуры. Частицы МК также играют роль центров кристаллиза-

(97–99%). Metakaolin specific surface – 1.6–1.8 м²/g. Powdered hydrated lime produced by LLC “Diana” obtained by lump lime slacking was used together with metakaolin.

To define the durability characteristics, 4×4×16-cm reference bar samples were produced with further mechanical testing, water absorption and water-resistance determination. The sample microstructure was examined with electron microscope Phenom G2 pure. IR spectral analysis was carried out with the help of Shimadzu IR Fourier spectrometer IRAffinity-1.

The analysis of mechanical testing results demonstrated (Fig. 2) that mechanical characteristics of the samples increase by up to 85% depending on the additive type with optimal SCNT values of 0.001–0.003%. At the same time, the best results are reached when applying PC (3%) and SCNT (0.002%). This is probably caused by the cement particles acting as “crystallization centers”, on the surface of which the crystals of calcium sulfate dihydrate are formed, as well as due to compressing the gypsum matrix by calcium hydrosilicates. The previous investigations [15] demonstrated that when Portland cement and SCNT are

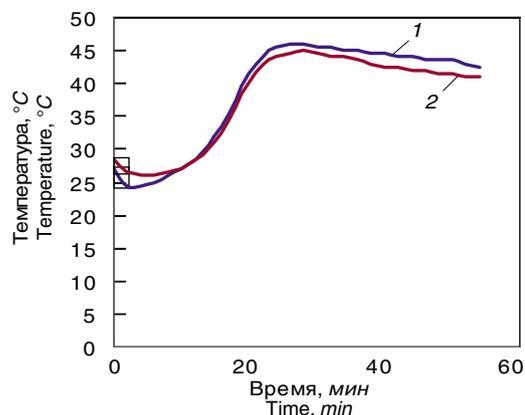


Рис. 4. Зависимость температуры гидратации гипсового вяжущего от времени с добавлением ВМК: 1 – контрольный образец; 2 – образец с ВМК

Fig. 4. Temperature dependence of gypsum binder hydration on time with HMK added: 1 – control sample; 2 – sample with HMK added

ции, однако результаты испытания хуже в сравнении с цементом. Вероятно, это связано с агрегированием частиц МК и потерей ими ценных свойств. При использовании ВМК, имеющего значительно больший размер частиц по сравнению с МК, также происходит повышение прочности предположительно за счет формирования новых продуктов гидратации, образующихся при взаимодействии гипсового вяжущего, метакеолина, извести и воды. Таким образом, дополнительное введение УНТ совместно с МК и ВМК не оказывает существенного влияния на механические показатели в отличие от портландцемента.

Анализ результатов испытаний на водостойкость показал (табл. 3), что при использовании добавок происходит незначительное повышение водостойкости. Это можно объяснить формированием более плотной структуры с образованием нерастворимых гидросиликатов кальция при использовании цемента и уплотнением структуры с заполнением пор аморфной фазой при использовании микрокремнезема и метакеолина.

Анализ ИК-спектров показал, что в структуре образцов с добавлением ПЦ, МК и ОУНТ (рис. 3, *a, b, c*) имеются существенные отличия. Значительно увеличивается интенсивность полос в интервале $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$, соответствующих сульфатам и деформационных колебаний воды в интервале $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о большем содержании двуводного гипса в образцах с добавками. В интервале частот $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ появляются новые полосы, связанные с ОН-группами и адсорбированной водой (H_2O), что свидетельствует о появлении небольшого количества гидросиликатов кальция в структуре гипсовой матрицы. При этом значительно изменяется частота полос в области $1100\text{--}1200$ и $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, что указывает на наличие изменений в структуре кристаллогидратов.

Анализ ИК-спектра с добавлением ВМК и ОУНТ (рис. 3, *d*) показал, что в присутствии этих добавок процесс гидратации и структурообразования замедляется. При этом наблюдается значительное смещение частот в области $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, что означает появление в структуре матрицы кристаллов, значительно отличающихся от традиционных. Замедление процесса гидратации при добавлении ВМК подтверждается результатами дифференциальной калориметрии (рис. 4). Температура гидратации контрольного состава и образца с добавлением ВМК почти не отличается.

На снимках микроструктуры контрольного образца (рис. 5) преобладают ориентированные в разных направлениях скопления пластинчатых кристаллов гипса длиной $10\text{--}15\text{ мкм}$ с преобладанием точечных контактов между собой. Присутствуют непрореагировавшие частицы полуводного гипса, по поверхности которых будет происходить в первую очередь разрушение образца.

При анализе микроструктуры образца с добавлением ПЦ и ОУНТ были идентифицированы гидросиликаты кальция, уплотняющие структуру (рис. 6, *a*), и протяженные ориентированные новообразования, которые сформировались предположительно по поверхности углеродных нанотрубок (рис. 6, *b, c*).

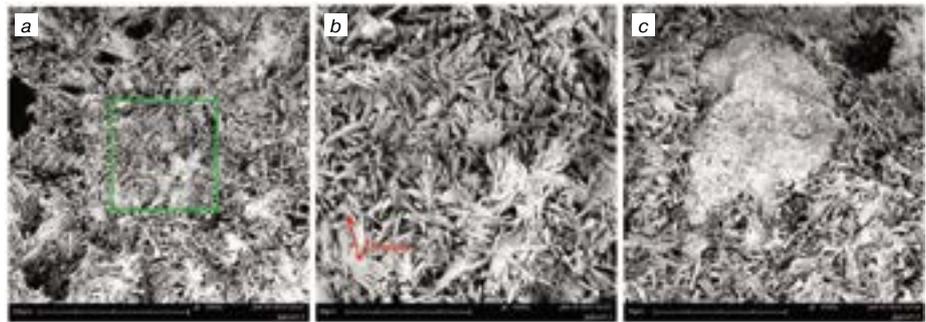


Рис. 5. Микроструктура контрольного образца: *a* – ($\times 1000$); *b* – скопление традиционных пластинчатых кристаллов ($\times 2000$); *c* – частица полуводного гипса ($\times 1500$)
Fig. 5. Microstructure of reference sample: *a* – $\times 1000$; *b* – aggregation of traditional platelet-shaped crystals ($\times 2000$); *c* – calcium sulfate semihydrate particle ($\times 1500$)

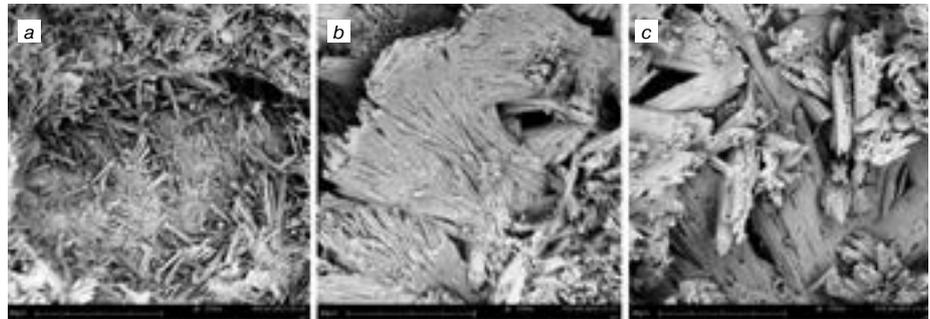


Рис. 6. Микроструктура образца с ПЦ и ОУНТ ($\times 2500$): *a* – «залечивание» поры гидросиликатами кальция; *b, c* – протяженные ориентированные новообразования со значительной площадью межфазной поверхности
Fig. 6. Microstructure of the sample with PC and SCNT ($\times 2500$): *a* – pore “healing” with calcium hydrosilicates; *b* and *c* – extended oriented new-formations with the considerable area of interphase surface

used together, the durability is higher than with their separate use. When SCNT is used with MC and HMK introduced together or separately, there are not significant differences in mechanical characteristics. Obviously, SCNTs do not significantly influence the structure formation. MC particles also play the part of “crystallization centers”, however, the test results were worse if compared with cement. This is probably connected with the aggregation of MC particles and their loss of valuable properties. When applying HMK with considerably larger particle sizes in comparison with MC, the durability also increases, apparently, due to the formation of new hydration products obtained in the course of interaction between gypsum binder, metakaolin, lime and water. Thus, the additional introduction of CNT together with MC and HMK does not significantly influence the mechanical properties, in contrast with Portland cement.

The analysis of water-resistance tests demonstrated (Table 3) that when additives are used, the water-resistance slightly increases. This can be probably explained by the formation of more compact structure with the formation of insoluble calcium hydrosilicates – when cement is used; structure compressing with pore filling with amorphous phase – when microsilica and metakaolin are used.

The analysis of IR spectra demonstrated that considerable differences arise in the sample structure with the introduction of PC, MC and SCNT (Fig. 3, *a, b, c*). The intensity of bands in the interval $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ corresponding to sulfates and water deformation oscillations significantly increases, thus indicating greater content of calcium sulfate dihydrate in the samples with additives. New bands linked with ОН-groups and adsorbed water (H_2O) appear in the frequency interval $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, thus indicating the presence of small quantity of calcium hydrosilicates in the gypsum matrix structure. At the same time, the band frequency in the ranges $1100\text{--}1200$ and $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ changes considerably, thus indicating the changes in hydrosilicate structure.

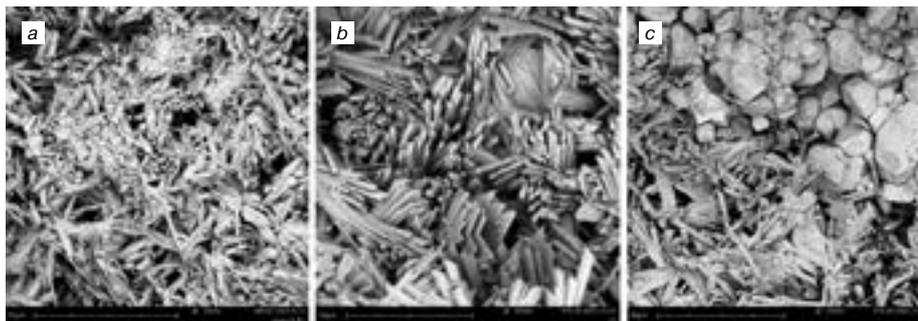


Рис. 7. Микроструктура образца с МК и ОУНТ: а – аморфная фаза на поверхности кристаллов, уплотняющая матрицу ($\times 2500$); б – плотные новообразования в структуре гипсовой матрицы ($\times 5000$); с – агрегирование частиц микрокремнезема ($\times 2500$)

Fig. 7. Microstructure of the sample with MC and SCNT: a – amorphous phase on the surface of crystals compressing the matrix ($\times 2500$); b – dense new-formations in the gypsum matrix structure ($\times 5000$); c – aggregation of microsilica particles ($\times 2500$)

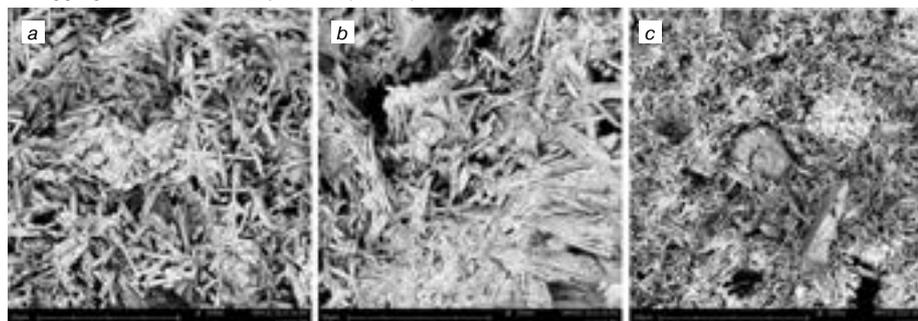


Рис. 8. Микроструктура образца с МК и ОУНТ: а – аморфная фаза на поверхности кристаллов, уплотняющая матрицу ($\times 2500$); б – уплотнение структуры в нижней части снимка ($\times 2500$); с – наличие дефектов в гипсовой матрице в центральной части снимка ($\times 1000$)

Fig. 8. Microstructure of the sample with HMK and SCNT: a – amorphous phase on the surface of crystals compressing the matrix ($\times 2500$); б – structure compression in the bottom part of the photo ($\times 2500$); с – availability of defects in the gypsum matrix in the central part of the photo ($\times 1000$)

При использовании МК и ОУНТ поверхность кристаллов дополнительно покрывается аморфной массой (рис. 7, а), что способствует уплотнению и формированию менее водонепроницаемой структуры. Активные частицы МК играют роль активных центров для кристаллогидратов двуводного гипса, что способствует уплотнению структуры матрицы (рис. 7, б). Вместе с тем можно наблюдать агрегирование частиц микрокремнезема, которое приводит к потере ими полезных свойств.

Анализ микроструктуры с добавлением МК и ОУНТ позволил выявить наличие аморфной массы по поверхности кристаллов, наличие плотных участков в структуре и дефектов, разрушающих гипсовую матрицу (рис. 8).

Выводы.

Таким образом, сопоставление результатов механических испытаний с результатами исследования структуры позволяет сделать вывод об эффективности совместного использования портландцемента и ОУНТ, микрокремнезема и ОУНТ. В первом случае улучшение свойств достигается за счет проявления различных механизмов модифицирования – улучшения структуры гипсовой матрицы за счет интенсификации процесса гидратации с уплотнением гидросиликатами кальция и формированием протяженных структур со значительной площадью межфазной поверхности.

Во втором случае улучшение свойств связано с уплотнением структуры в результате более интенсивного протекания гидрато- и структурообразования и формированием аморфной фазы, дополнительно уплотняющей матрицу. Вместе с тем для достижения лучших результатов необходимо проведение диспергирования частиц микрокремнезема.

При использовании МК и ОУНТ также достигаются более высокие характеристики по сравнению с контрольным составом за счет уплотнения структуры новообразованиями и формирования аморфной фазы. Однако в дан-

The analysis of IR spectrum with the introduction of HMK and SCNT (Fig. 3, d) demonstrated that the process of hydrate- and structure-formation slows down in the presence of these additives. At the same time, the considerable shift of frequencies in the range 1100–1200 cm^{-1} is observed, thus indicating the presence of crystals greatly different from traditional ones, in the matrix structure. The hydration process slowdown with the introduction of HMK is confirmed by the results of differential calorimetry (Fig. 4). The hydration temperature of the reference composition and sample with the introduction of HMK remains practically the same.

The aggregates of platelet-shaped crystals 10–15 μm long with the prevalence of point contacts oriented in different directions prevail on the photographs of the reference sample microstructure (Fig. 5). Unreacted particles of calcium sulfate semihydrate, on the surface of which the sample will decompose first, are present.

When analyzing the sample microstructure with the introduction of PC and SCNT, hydrosilicates compressing the structure (Fig. 6, a) and extended oriented new-formations formed, presumably, on the surface of carbon nanotubes (Fig. 6, b, c) were identified.

When MK and SCNT are applied, the crystal surface is additionally covered with the amorphous mass (Fig. 7, a) thus contributing to compressing and forming less water-permeable structure. The active MC particles play the part of “active centers” for crystals of calcium sulfate dihydrate, thus contributing to compressing the matrix structure (Fig. 7, b). At the same time, we can observe the aggregation of microsilica particles resulting in their loss of useful properties.

The microstructure analysis with the introduction of HMK and SCNT allowed revealing the presence of amorphous mass on the crystal surface, availability of dense areas in the structure and defects decomposing the gypsum matrix (Fig. 8).

Conclusions

Thus, the comparison of the results of mechanical tests with the results of structure examination allows making the conclusion on the efficiency of joint application of Portland cement and SCNT, microsilica and SCNT. In the first case, the properties are improved due to the manifestation of different modification mechanisms – improvement of the gypsum matrix structure caused by the intensification of hydration process with the compression by calcium hydrosilicates and formation of extended structures with the considerable area of interphase surface.

In the second case, the improvement of properties is connected with the structure compression as a result of more intensive hydrate- and structure-formation and amorphous phase formation, additionally compressing the matrix. At the same time, microsilica particles need to be dispersed to achieve better results.

When HMK and SCNT are applied, more improved characteristics against the reference composition are also provided due to the structure compression by new-formations and amorphous phase formation. However, in this case,

ном случае создаются худшие условия для протекания гидрато- и структурообразования гипсового вяжущего.

the worst conditions for hydrate- and structure-formation of gypsum binder are created.

Список литературы

1. Гайфуллин А.Р., Рахимов Р.З., Халиуллин М.И., Стоянов О.В. Влияние суперпластификаторов на свойства композиционных гипсовых вяжущих // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. № 5. С. 119–121.
2. Самигов Н.А., Атакузиев Т.А., Асаматдинов М.О., Ахунджанова С.Р. Физико-химическая структура и свойства водостойких и высокопрочных композиционных гипсовых вяжущих // *Universum: Технические науки*. 2015. № 10. С. 4.
3. Сегодник Д.Н., Потапова Е. Н. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее с активной минеральной добавкой метакраолин // *Успехи в химии и химической технологии*. Т. XXVIII. 2014. № 8. С. 77–79.
4. Устинова Ю.В. Влияние полимерных добавок на кристаллизацию двуводного сульфата кальция // *Строительство: Наука и образование*. 2013. № 2. С. 3.
5. Панферова А.Ю., Гаркави М.С. Модифицирование гипсовых систем малыми добавками полимеров // *Строительные материалы*. 2011. № 6. С. 8–9.
6. Халиуллин М.И., Рахимов Р.З., Гайфуллин А.Р. Состав и структура камня композиционного гипсового вяжущего с добавками извести и молотой керамзитовой пыли // *Вестник МГСУ*. 2013. № 12. С. 109–117.
7. Гаин О.А., Пичугин А.П., Хританков В.Ф. Повышение водостойкости гипсовых вяжущих веществ // *Ползуновский вестник*. 2014. № 1. С. 53–55.
8. Манушина А.С., Ахметжанов А.М., Потапова Е.Н. Влияние добавок на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // *Успехи в химии и химической технологии*. Т. XXIX. 2015. № 7. С. 59–61.
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Осетров А.Ю., Зверева А.А. Углеродные наноматериалы и композиты на их основе // *Вестник ТГУ*. 2013. Т. 18. Вып. 4. С. 1220–1229.
10. Усачев С.М., Перцев В.Т., Мебония Р.И., Мачулка Н.В. Основные научные подходы к получению высококачественных бетонов на основе минеральных вяжущих веществ // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета*. 2014. № 1. С. 3–9.
11. Яковлев Г.И., Полянских И.С., Токарев Ю.В., Гордина А.Ф. Оценка влияния ультрадисперсной пыли и углеродных наносистем на структуру и свойства гипсовых вяжущих // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2013. № 1. С. 185–188.
12. Ибрагимов Р. А., Киямова Л. И. Влияние углеродных нанотрубок на фазовый состав цементного камня // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18. № 7. С. 211–213.
13. Яковлев Г.И., Полянских И.С., Токарев Ю.В., Гордина А.Ф. Гипсовые композиции, модифицированные ультра- и нанодисперсными добавками // *Актуальные проблемы современной науки, техники и образования*. 2013. Т. 2. № 71. С. 203–206.
14. Бурмистров И.Н., Ильиных И.А., Мазов И.Н., Кузнецов Д.В., Юдинцева Т.И., Кусков К.В. Физико-механические свойства композитных бетонов, модифицированных углеродными нанотрубками // *Современные проблемы науки и образования*. 2013. № 5. С. 80.
15. Токарев Ю.В., Гинчицкий Е.О., Яковлев Г.И., Бурьянов А.Ф. Эффективность модификации гипсового вяжущего углеродными нанотрубками и добавками различной дисперсности // *Строительные материалы*. 2015. № 6. С. 84–87.

References

1. Gaifullin A.R., Rakhimov R.Z., Khaliullin M.I., Stoyanov O.V. Influence of super plasticizers on the properties of composite gypsum binders. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2013. Vol. 16. No. 5, pp. 119–121. (In Russian).
2. Samigov N.A., Atakuziev T.A., Asamatdinov M.O., Akhundzhanova S.R. Physical and chemical structure and properties of water-resistant and highly durable composite gypsum binders. *Universum: Tekhnicheskie nauki*. 2015. No. 10 (21), pp. 4. (In Russian).
3. Segodnik D.N., Potapova E.N. Gypsum-cement-pozzolanic binder with active mineral additive metakaolin. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2014. Vol. XXVIII. No. 8, pp. 77–79. (In Russian).
4. Ustinova Yu.V. Influence of polymeric additives on the crystallization of calcium sulfate dehydrate. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie*. 2013. No. 2, pp. 3. (In Russian).
5. Panferova A.Yu., Garkavi M.S. Modification of gypsum systems with small additions of polymers. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2011. No. 6, pp. 8–9. (In Russian).
6. Khaliullin M.I., Rakhimov R.Z., Gaifullin A.R. Composition and structure of composite gypsum binder stone with additives of lime and ground ceramsite dust. *Vestnik MGSU*. 2013. No. 12, pp. 109–117. (In Russian).
7. Gain O.A., Pichugin A.P., Khritanov V.F. Water-resistance improvement of gypsum binders. *Polzunovskiy Vestnik*. 2014. No. 1, pp. 53–55. (In Russian).
8. Manushina A.S., Akhmetzhanov A.M., Potapova E.N. Influence of additives on properties of gypsum-cement-pozzolanic binder. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2015. Vol. XXIX. No. 7, pp. 59–61. (In Russian).
9. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Osetrov A.Yu., Zvereva A.A. Carbon nanomaterials and composites on their basis. *Vestnik TGU*. 2013. Vol.18. Is. 4, pp. 1220–1229. (In Russian).
10. Usachev S.M., Pertsev V.T., Mebonia R.I., Machulka N.V. Main scientific approaches to obtaining high-quality concretes based on mineral binders. *Nauchnyy Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2014. No. 1, pp. 3–9. (In Russian).
11. Yakovlev G.I., Polyanskikh I.S., Tokarev Yu.V., Gordina A.F. Evaluation of the influence of ultrafine dust and carbon nanosystems on the structure and properties of gypsum binders. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2013. No. 1, pp. 185–188. (In Russian).
12. Ibragimov R.A., Kiyamova L.I. Influence of carbon nanotubes on the phase composition of cement stone. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*. 2015. Vol. 18. No. 7, pp. 211–213. (In Russian).
13. Yakovlev G.I., Polyanskikh I.S., Tokarev Yu.V., Gordina A.F. Gypsum compositions modified by ultra- and nano-dispersed additives. *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki, tekhniki i obrazovaniya*. 2013. Vol. 2. No. 71, pp. 203–206. (In Russian).
14. Burmistrov I.N., Ilinykh I.A., Mazov I.N., Kuznetsov D.V., Yudinseva T.I., Kuskov K.V. Physical and mechanical properties of composite concretes modified by carbon nanotubes. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2013. No. 5, pp. 80. (In Russian).
15. Tokarev Yu.V., Ginchitsky E.O., Yakovlev G.I., Buryanov A.F. Efficiency of gypsum binder modification by carbon nanotubes and additives of different dispersity. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2015. No. 6, pp. 84–87. (In Russian).

УДК 691.553

А.Ф. ГОРДИНА¹, магистр (afspirit@rambler.ru), Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru),
И.С. ПОЛЯНСКИХ¹, канд. техн. наук; Я. КЕРЕНЕ², д-р наук, профессор; Х.-Б. ФИШЕР³, доктор-инженер;
Н.Р. РАХИМОВА⁴, д-р техн. наук; А.Ф. БУРЬЯНОВ⁵, д-р техн. наук

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426000, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

² Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса (10223, Литовская Республика, г. Вильнюс, Саулетико, 11)

³ Веймарский строительный университет (Германия, 99423, г. Веймар, Гешвистер-Шолл-Штрассе, 8)

⁴ Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

⁵ Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры

Для получения водостойких гипсовых композиций необходимо использование тонкодисперсных добавок, способствующих образованию труднорастворимых соединений, покрывающих кристаллы двуводного гипса и формирующих прочную и плотную матрицу материала. В работе исследовалось влияние комплексной тонкодисперсной добавки, включающей металлургическую пыль и многослойные углеродные нанотрубки, на структуру и свойства гипсового вяжущего. Введение добавки в состав композиций позволяет повысить прочностные характеристики при изгибе и сжатии на 70,5 и 138% соответственно, увеличить водостойкость материала за счет возникновения синергетического эффекта от действия модификаторов. Комплексное использование металлургической пыли и углеродных наносистем приводит к глубоким преобразованиям структуры матрицы: между первичными кристаллами гипса образуется аморфная фаза, которая способствует связыванию кристаллов гипса между собой в крупные блочные сростки и ограничивает к ним доступ воды.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, металлургическая пыль, углеродные нанотрубки, рентгеновский микроанализ, гидросиликаты кальция, водостойкость.

A.F. GORDINA¹, Master (afspirit@rambler.ru), G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru),
I.S. POLYANSKIKH¹, Candidate of Sciences (Engineering); J. KERENE², Ph.D., Prof.; H.-B. FISHER³, Dr. Engineer;
N.R. RAKHIMOVA⁴, Doctor of Sciences (Engineering); A.F. BUR'YANOV⁵, Doctor of Sciences (Engineering)

¹ Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

² Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius)

³ Bauhaus-Universität àt Weimar (8, Geschwister-Scholl-Straße, Weimar, 99423, Germany)

⁴ Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, 420043, Kazan, Russian Federation)

⁵ Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoye Highway, 129337, Moscow, Russian Federation)

Gypsum Compositions with Complex Modifiers of Structure

Producing water-resistant gypsum compositions requires the use of finely dispersed additives that foster the formation of slightly soluble compounds coating the calcium sulfate dihydrate crystals, linking them and forming a dense and solid matrix of the material. This study dealt with the influence of the complex fine additive which includes metallurgical dust and multi-walled carbon nanotubes on structure and properties of gypsum binder. The adding additive to gypsum compositions will improve the bending and compressive strength characteristics by 70.5% and 138%, respectively, increase the water resistance of the material due to the synergistic effect of the modifiers. The integrated use of metallurgical dust and carbon nanosystems leads to profound transformation of the matrix structure, i. e. between the primary gypsum crystals the amorphous phase is formed binding the gypsum crystals in large block aggregates and protecting from water.

Keywords: gypsum binder, metallurgical dust, carbon nanotubes, X-ray microanalysis, low-basic calcium hydrosilicates, water-resistance.

Физико-механические характеристики гипсового камня зависят от морфологии кристаллов двуводного сульфата кальция, а также определяются количеством и прочностью их контактов. Недостаточная прочность, низкая водостойкость и высокая ползучесть под нагрузкой predeterminedены строением кристаллов и повышенной растворимостью гипса (рис. 1).

Введением в состав вяжущего тонкодисперсных добавок возможно влиять на процессы гидратации и регулировать морфологию и размер кристаллогидратных новообразований [1, 2], приводя к увеличению межфазной площади контактов в твердеющем гипсовом камне. При этом эффективность действия тонкодисперсных модификаторов будет зависеть от их химического состава и степени дисперсности.

Традиционным способом повышения водостойкости гипсовых композиций является введение в их состав портландцемента или молотых гранулированных доменных шлаков совместно с активными минеральными добавками, содержащими аморфный кремнезем [3]. Повышение физико-механических характеристик вяжущего связано с формированием в структуре гипсового камня малорастворимых мелкокристаллических низ-

The physical and mechanical characteristics of solid gypsum depend on the crystal morphology of calcium sulfate dihydrate, and are also determined by the number and strength of their contacts. Insufficient strength, low water-resistance and high creep at load are predetermined by the crystal structure and the increased solubility of gypsum (Fig. 1).

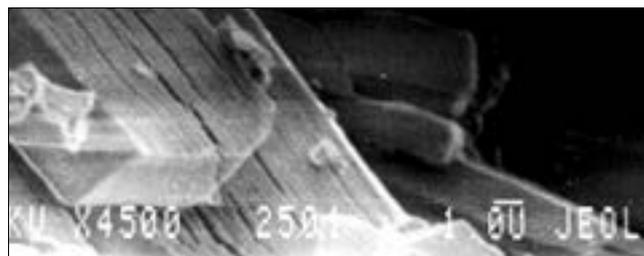


Рис. 1. Искажения структуры кристаллов двуводного гипса вследствие термического повреждения (расслоение, связанное с удалением кристаллогидратной воды из гипса)

Fig. 1. Distortions of the structure of calcium sulfate dihydrate crystals caused by its thermal damage (segregation associated with the removal of crystallohydrate water from gypsum)

коосновных гидросиликатов кальция, которые связывают кристаллы гипса между собой, блокируя их поверхность от воздействия воды и приводя к формированию плотной матрицы, объединяющей структуру гипсового камня в конгломерат.

В настоящее время большое внимание уделяют использованию техногенных материалов для улучшения физико-технических свойств традиционных вяжущих веществ. Это позволяет способствовать решению проблем энерго- и ресурсосбережения, улучшить экологическую ситуацию [4].

Рядом исследователей [5, 6] была предложена комплексная гидравлическая добавка, содержащая керамзитовую пыль (20–30%), молотые доменные шлаки (до 30%), известь и суперпластификатор, при введении которой достигается формирование плотной, прочной и водостойкой структуры искусственного камня на гипсовом вяжущем. При этом повышение физико-механических характеристик композиционного материала при оптимальном введении добавок приводит к формированию гидратационной матрицы, состоящей из продуктов взаимодействия оксида кремния, алюминия и железа.

Гипсовая композиция, модифицированная болотной железной рудой, в составе которой преобладает оксид железа, характеризуется повышением коэффициента размягчения до 0,55 и увеличением предела прочности при сжатии на 10% в сравнении с низкомарочным строительным гипсом Г-3 [7]. Введение модификатора позволяет направленно воздействовать на процесс гидратации полуводного сульфата кальция, приводя к взаимодействию двухводного гипса с компонентами добавки, о чем свидетельствуют ИК-спектры композиции и что в конечном итоге приводит к изменению структуры гипсовой матрицы.

Таким образом, для получения водостойких гипсовых композиций необходимо использование тонкодисперсных добавок, способствующих образованию труднорастворимых соединений, покрывающих кристаллы двухводного гипса и связывая их между собой и формируя прочную и плотную матрицу материала. При этом существующие разработки – это сложные многокомпонентные системы, включающие дорогостоящие модификаторы, в частности портландцемент, микрокремнезем.

Авторами разработаны способы защиты структуры гипса от неблагоприятных факторов окружающей среды за счет использования углеродных нанотрубок в сочетании с металлургической пылью, введение которых приводит к глубокому преобразованиям в структуре затвердевшего гипсового камня [8]. Модификация вяжущих матриц дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) позволила повысить физико-механические характеристики гипсовых композитов за счет структуризации новообразований, морфология которых зависит прежде всего от степени равномерности распределения углеродных нанотрубок в объеме твердеющей вяжущей матрицы.

В исследованиях в качестве вяжущего использовался нормально твердеющий гипс средней степени помола марки Г-4 предприятия ООО «Прикамская гипсовая компания» (г. Пермь), соответствующий ГОСТ 125–79.

В качестве ультрадисперсной добавки использовалась металлургическая (колошниковая) пыль, образующаяся при производстве стали на предприятии ОАО «ИжСталь» (г. Ижевск). Анализ химического состава металлургической колошниковой пыли был проведен на рентгеновском флуоресцентном спектрометре

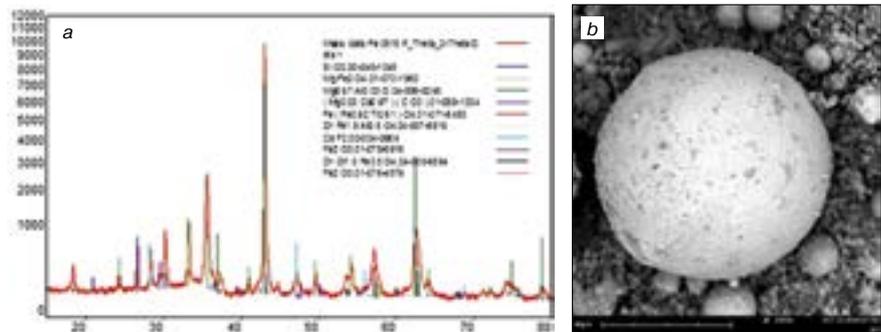


Рис. 2. Дифрактограмма (а); микроструктура металлургической пыли (b)
Fig. 2. Diffraction pattern (a); microstructure of flue dust (b)

Finely dispersed additives in the binder composition may affect the hydration process and regulate the morphology and size of new crystalline hydrate formations [1, 2], increasing the interfacial contact area in setting gypsum. The effectiveness of finely dispersed modifiers will depend on their chemical composition and dispersion degree.

Water resistance of gypsum composition is conventionally increased by the simultaneous adding of Portland cement or ground granulated blast furnace slag and the active mineral additives comprising amorphous silica [3]. Improving the physical and mechanical characteristics of the binder is connected with the formation of slightly soluble fine-grained low-basic calcium hydrosilicates in the structure of solid gypsum that bind gypsum crystals protecting their surface from water influence and leading to the formation of a dense matrix that conglomerates the structure of solid gypsum.

Today, special attention is paid to the use of man-made materials in order to improve physical and technical properties of conventional binders. This contributes to solving the issues of saving energy and resources, and improving the ecological situation [4].

A number of researchers [5, 6] suggested using a complex hydraulic additive comprising ceramsite dust (20–30%), ground blast furnace slag (up to 30%), lime and superplasticizer. This additive provides a dense, durable and water-resistant structure of artificial stone based on gypsum binder. At that, improving the physical and mechanical characteristics of the composite material at the optimum amount of additives leads to the formation of hydration matrix consisting of the products of interreaction of silica, aluminum and iron.

The gypsum composition modified with bog iron ore mainly comprising iron oxide has a higher softening coefficient of up to 0.55 and the compressive strength increased by 10% in comparison with the low-grade G-3 plaster [7]. Adding the modifier provides the directed control of the hydration process of calcium sulfate hemihydrate which causes interreaction of calcium sulfate dihydrate and the components of the additive. This is confirmed by IR spectra of the composition and ultimately causes changes in the gypsum matrix structure.

Thus, producing water-resistant gypsum compositions requires the use of finely dispersed additives that foster the formation of slightly soluble compounds coating the calcium sulfate dihydrate crystals, linking them and forming a dense and solid matrix of the material. At that, the developed solutions are complex multicomponent systems comprising expensive modifiers (such as Portland cement, microsilica).

The authors have developed the ways to protect gypsum structure from the adverse environmental factors by means of carbon nanotubes in combination with metallurgical dust. Their adding leads to profound changes in the structure of solid gypsum [8]. Modifying binding matrices with multi-

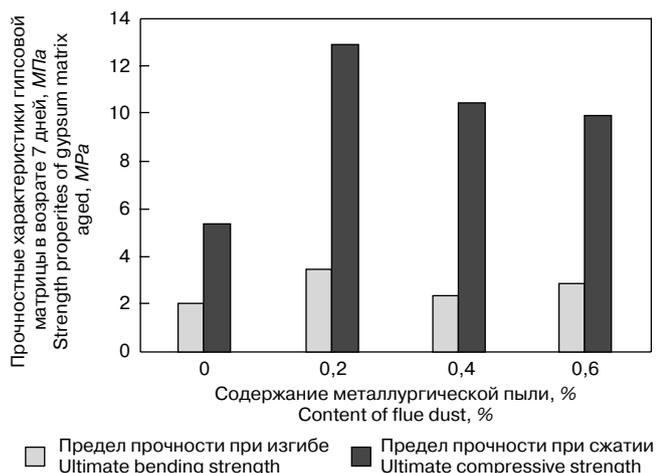


Рис. 3. Прочность гипсовой матрицы при совместном введении металлургической пыли и углеродных нанотрубок

Fig. 3. Strength of gypsum matrix, flue dust and carbon nanotubes being added simultaneously

с волновой дисперсией Axios mAX (от фирмы PANalytical). В состав добавки входят следующие оксиды металлов (рис. 2): оксид железа (III) (Fe_2O_3) – 54%; оксид магния (MgO) – 14%; оксид кальция (CaO) – 12%; оксид кремния (SiO_2) – 6%. В качестве примесей (1–2%) содержатся оксиды хрома (III), алюминия, марганца и цинка. Средний размер частиц добавки составлял 20–30 мкм, при этом более 50% частиц добавки находится в диапазоне размеров менее 18 мкм.

В экспериментах использовалась водная дисперсия многослойных углеродных нанотрубок, диспергированных в среде карбоксиметилцеллюлозы. Исследование на лазерном анализаторе CILAS 1090 Liquid дисперсий, полученных с использованием высокоскоростных смесителей, показало наличие (кроме частиц в микрометровом диапазоне) частиц углеродных наноструктур со средним размером частиц 230 нм до 20% от всего объема [9].

Микроструктура образцов была изучена посредством микроскопов JSM 7500 F фирмы «JEOL» и ESEM XL-30 с использованием ускоряющего напряжения 4 кВ и максимальным увеличением до 20000 раз; для анализа элементного состава на поверхности новообразований применялся рентгеновский микроанализатор с мощностью электронного пучка 15–25 кВ.

Работы по изучению свойств и структуры гипсового камня при введении металлургической колошниковой пыли [8, 10] показали эффективность данного модификатора, который приводит к повышению технических характеристик вяжущего.

Были проведены исследования совместного влияния металлургической колошниковой пыли и многослойных углеродных нанотрубок на структуру и свойства гипсового камня. Ранее проведенные эксперименты [10] позволили определить оптимальную концентрацию нанодисперсной добавки, составляющую 0,005%.

Использование металлургической пыли и углеродных нанотрубок в оптимальных концентрациях 0,2 и 0,005% соответственно приводит к повышению прочностных показателей при сжатии и изгибе образцов в возрасте семи дней на 70,5 и 138,3% соответственно. Значительное повышение физико-механических характеристик связано с проявлением синергетического эффекта от совместного воздействия модификаторов, которые выступают как центры кристаллизации, по поверхности которых происходит формирование упорядоченной плотной структуры с блочной упаковкой кристаллов (рис. 4, б).

layer carbon nanotubes (MWCNTs) dispersion has improved the physical and mechanical properties of gypsum composites due to the structuring of new formations, the morphology of which primarily depends on the uniformity of carbon nanotubes distribution in the volume of setting binding matrix.

The research used as a binder normally setting gypsum of the average fineness degree of G-4 grade produced by Prikamskaya Gypsum Company, LTD (Perm) and meeting GOST 125–79.

The ultrafine additive used was metallurgical flue dust from steel production in Izhstal, JSC, Izhevsk. The analysis of the chemical composition of metallurgical flue dust was conducted with Axios mAX, an X-ray fluorescence spectrometer with wavelength dispersion (produced by PANalytical). The additive comprises the following metal oxides (Fig. 2): iron oxide (III) (Fe_2O_3) 54%, magnesium oxide (MgO) 14%, calcium oxide (CaO) 12%, silica (SiO_2) 6%. The impurities (1–2%) are chromium oxide (III), aluminum, manganese and zinc oxides. The average particle size of the additive was 20–30 microns, more than 50% of the additive particles of less than 18 microns.

The experiments used an aqueous dispersion of multilayer carbon nanotubes dispersed in the medium of carboxymethylcellulose. The liquid dispersions produced with high-speed mixers were studied with a laser analyzer CILAS 1090. The analysis showed the presence of the particles of carbon nanostructures of the average particle size of 230 nm up to 20% of the total volume in the aqueous dispersion (except the particles in the micrometer range) [9].

The microstructure of the samples was analyzed with JSM 7500 F and ESEM XL-30 microscopes (by JEOL) with the accelerating voltage of 4 kV and the maximum magnification of up to 20,000 times. The analysis of the elemental composition on the surface of new formations was performed using an X-ray microanalyzer with the electron beam of 15–25 kV.

The studies of the properties and the structure of solid gypsum, metallurgical flue dust being added [8, 10], showed the effectiveness of this modifier which increases the binder properties.

The studies were conducted of the joint effect of metallurgical flue dust and multi-walled carbon nanotubes on the structure and properties of solid gypsum. The previous studies [10] determined the optimal concentration of a nano-dispersed additive as 0.005%.

Using metallurgical flue dust and carbon nanotubes in optimal concentrations of 0.2% and 0.005%, respectively, leads to the increase values of compressive and bending strength of the 7-day samples by 70.5% and 138.3%, correspondingly. A significant increase in the physical and mechanical characteristics is associated with the synergistic effect of the joint action of the modifiers that act as crystallization centers on the surface of which an ordered dense structure with the block crystals packing is formed (Fig. 4, b). The presence of metal oxides in flue dust, of calcium and iron (III), in particular, leads to the formation of an amorphous phase on the surface of gypsum crystals. For example, in [5, 12], the authors created the conditions for such amorphous coatings of gypsum crystallohydrates blocking the direct effect of water on the structure of gypsum binding matrices.

It is assumed that the growth of calcium sulfate dihydrate crystals is limited by forming an amorphous phase around them, which leads to the increased interfacial surface area, lower porosity, more durable contacts and improved physical and mechanical parameters. The amorphous component on the surface of gypsum crystals is likely to reduce the “wedging” effect of the water layers reducing the water resistance of gypsum materials.

The conducted tests of the modified composite materials determined the water absorption to range from 29.2 to

Наличие в колошниковой пыли оксидов металлов, в частности оксидов кальция и железа (III), приводит к формированию аморфной фазы на поверхности кристаллов гипса. Так, в работе [5, 12] авторы создавали условия для формирования аморфных покрытий гипсовых кристаллогидратов, блокирующих прямое воздействие воды на структуру гипсовых вяжущих матриц.

Предполагается, что кристаллы двуводного гипса имеют ограничения в росте за счет формирования вокруг них аморфной фазы, которая способствует увеличению площади межфазной поверхности, снижению пористости, формированию более прочных контактов и повышению физико-механических показателей. Вероятно, аморфная составляющая на поверхности кристаллов гипса уменьшает «расклинивающий» эффект от воздействия водных прослоек, которые способствуют снижению водостойкости гипсовых материалов.

На основании проведенных испытаний модифицированных композиционных материалов было определено, что водопоглощение изменяется в пределах 29,2–27,1%, что незначительно превышает аналогичную характеристику контрольного образца (25,9%). Коэффициент размягчения гипсовой матрицы при введении 0,2% металлургической пыли совместно с 0,005% многослойных углеродных нанотрубок от массы вяжущего значительно увеличивается с 0,4 для контрольного состава до 0,85 для модифицированного состава.

Высокие показатели водостойкости гипса с металлургической пылью связаны с формированием дополнительных новообразований на основе соединений железа, образование которых происходит при гидратации композиции.

Рентгеновский микроанализ поверхности новообразований был выполнен на гипсовых композициях при оптимальных содержаниях модификаторов (рис. 5).

Проведенный анализ аморфной фазы на поверхности кристаллогидратов двуводного сульфата кальция выявил содержание соединений кремния, кислорода, алюминия, магния и кальция, которые входят в состав формирующих на поверхности кристаллов двуводного гипса малорастворимых низкоосновных гидросиликатов кальция и алюминия.

Таким образом, микроанализ подтвердил формирование в структуре материала малорастворимых соединений, которые связывают кристаллогидраты сульфата кальция между собой, одновременно повышая площадь межфазной поверхности, что в конечном итоге приводит к увеличению физико-механических показателей гипсовой композиции.

Совместное введение ультра- и нанодисперсных добавок в состав гипсовых композиций позволяют повысить прочностные характеристики при изгибе и сжатии на 70,5 и 138% соответственно, увеличить водостойкость материала за счет возникновения синергетического эффекта от действия модификаторов. Комплексное использование металлургической пыли и углеродных наносистем приводит к глубокому преобразованию структуры матрицы: между первичными кристаллами гипса образуется аморфная фаза, состоящая

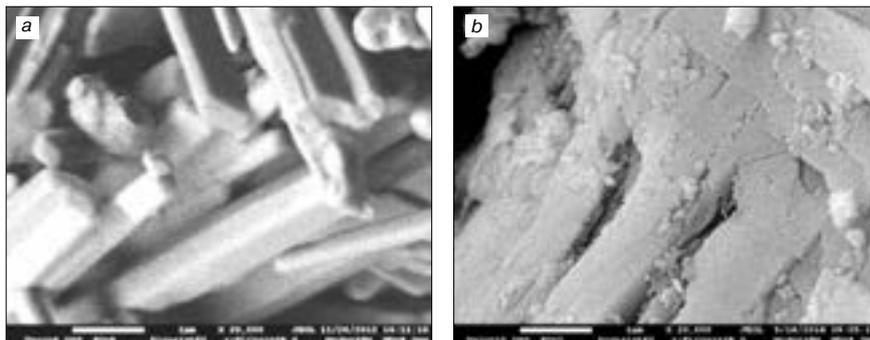


Рис. 4. Микроструктура гипсовой матрицы: контрольный состав при увеличении 20000× (a); при совместном введении модификаторов при увеличении 20000× (b)

Fig. 4. The microstructure of gypsum matrix: the check composition magnified 20000× (a); the modifiers being added together, magnified 20000× (b)

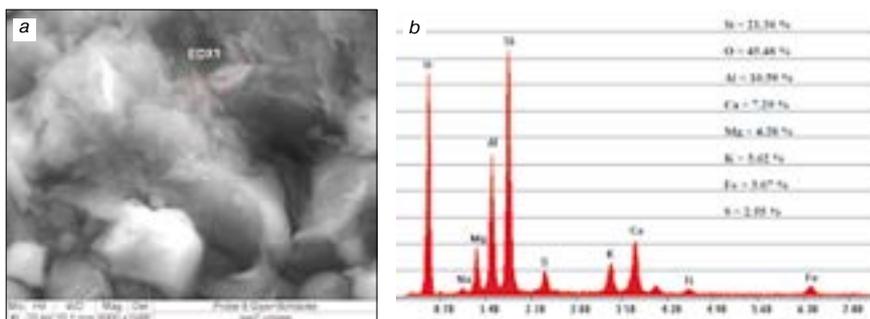


Рис. 5. Микроструктура модифицированной гипсовой матрицы (a); результаты рентгеновского микроанализа модифицированной матрицы (b)

Fig. 5. The microstructure of modified gypsum matrix (a); the results of X-ray microanalysis of the modified matrix (b)

27.1%, which is slightly higher than the one of the check sample (25.9%). The softening coefficient of the gypsum matrix with 0.2% of flue dust and 0.005% of multilayer carbon nanotubes from the mass of the binder, increases significantly from 0.4 of the check sample to 0.85 of the modified composition.

The enhanced water-resistant properties of the gypsum with metallurgical dust are associated with new formations based on iron compounds formed in the hydration process.

X-ray microanalysis of the surface of new formations was conducted at the gypsum compositions with the optimum content of modifiers (Fig. 5).

The analysis of the amorphous phase on the surface of calcium sulphate dihydrate crystallohydrates showed the content of silicon, oxygen, aluminum, magnesium and calcium compounds that occur in slightly soluble low-basic calcium and aluminum hydrosilicates on the surface calcium sulphate dihydrate crystals.

Thus, the conducted X-ray microanalysis confirmed the formation of slightly soluble compounds in the structure of the material that bind calcium sulphate crystallohydrates while increasing the interfacial surface area, which ultimately enhances the physical and mechanical properties of the gypsum composition.

The simultaneous adding of ultra- and nano-dispersed additives to gypsum compositions will improve the bending and compressive strength characteristics by 70.5% and 138%, respectively, increase the water resistance of the material due to the synergistic effect of the modifiers. The integrated use of metallurgical dust and carbon nanosystems leads to profound transformation of the matrix structure, i.e. between the primary gypsum crystals the amorphous phase is formed consisting of slightly soluble compounds based on calcium and aluminum hydrosilicates binding the gypsum crystals in large block aggregates and protecting from water.

из малорастворимых соединений на основе гидросиликатов кальция и алюминия, которые способствуют связыванию кристаллов гипса между собой в крупные блочные сростки и ограничивают к ним доступ воды.

Список литературы

1. Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И., Петропавловская В.Б., Фишер Х.-Б., Маева И.С., Новиленкова Т.Б. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: Монография / Под общ. ред. А.Ф. Бурьянова. М.: Изд-во Де Нова. 2012. 196 с.
2. Коровяков В.Ф. Современные достижения в области создания водостойких гипсовых вяжущих: Сборник научных трудов. М.: ГУП «НИИМОССТРОЙ», 2006. 149 с.
3. Волженский А.В., Ферронская А.В., Креймер Я.Е., Матвеева Л.Г. Опыт применения изделий на основе гипсоцементнопоцзолановых вяжущих в строительстве животноводческих помещений Киргизской ССР // *Строительные материалы*. 1969. № 10. С. 26–27.
4. Будущее мировой экономики. Доклады группы экспертов ООН во главе с В. Леонтьевым / Под общ. ред. В. Леонтьева. М.: Международные отношения, 1979. 216 с.
5. Халиуллин М.И., Гайфуллин А.Р. Штукатурные сухие смеси на основе композиционного гипсового вяжущего повышенной водостойкости компонентов // *Известия КазГАСУ*. 2010. № 2. С. 292–296.
6. Рахимов Р.З., Халиуллин М.И., Гайфуллин А.Р. Композиционные гипсовые вяжущие с использованием керамзитовой пыли и доменных шлаков // *Строительные материалы*. 2012. № 7. С. 13–15.
7. Соколова Ю.А., Морева И.В. Использование отечественных модификаторов регулирования свойств низкомарочного строительного гипса // *Сухие строительные смеси*. 2011. № 3. С. 16–17.
8. Gordina A.F., Tokarev Ju.V., Jakovlev G.I., Kerene Ja., Sychugov S.V., Ali El Sayed Mohamed. Evaluation of the influence of ultradisperse dust and carbon nanostructures on the structure and properties of gypsum binders // *Procedia Engineering Procedia*. 2013. Vol. 57, pp. 334–342.
9. Jakovlev G.I., Chasejew D.R., Pervuschin G.N., Galinovski A.L., Pudov I.A., Politaeva A.I., Abaltussova T.A. Mit ultra- und nanodisperszusatzmitteln modifizierte zellengassilikate // *Proceedings 19.Ibausil Internationale Baustofftagung, Weimar*. 16–18 September 2015. Band 2, pp. 1321–1328.
10. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Мачулайтис Р., Керене Я., Пудов И.А., Полянских И.С., Политаева А.И., Гордина А.Ф., Шайбадуллина А.В. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении. Ижевск: Изд-во ИЖГТУ им. М.Т. Калашникова, 2014. 180 с.
11. Zvironaite Ja., Pundiene I., Gaiduchis S., Kizinievich V. Effect of different pozzolana on hardening process and properties of hydraulic binder based on natural anhydrite // *Journal of Civil Engineering and Management*. 2012. Vol. 18. No. 4, pp. 530–536.

References

1. Belov V.V., Buryanov A.F., Yakovlev G.I., Petro-pavlovskaya V.B., Fischer H.-B., Mayeva I.S., Novichenkova T.B. Modifikatsiya struktury i svoystv stroitel'nykh kompozitov na osnove sul'fata kal'tsiya: monografiya [Modifying structure and properties of construction composites based on calcium sulfate: monograph]. Edited by A.F. Buryanov. Moscow: De Nova. 2012. 196 p.
2. Korovyakov V.F. Latest advances in creating water-resistant gypsum binders. Collection of scientific papers. Moscow: NIIMOSSTROY. 2006. 149 p.
3. Volzhensky A.V., Ferronskaya A.V., Kreimer Ya.E., Matveeva L.G. Experience of using products based on gypsum-cement-pozzolanic binders in livestock buildings of Kirghiz SSR. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 1969. No. 10, pp. 26–27. (In Russian).
4. Future of International Economy. Reports of the UN Expert Group headed by V. Leontyev / edited by V. Leontyev. Moscow: Foreign Affairs. 1979. 216 p.
5. Khaliullin M.I., Gaifullin A.R. Plaster dry mixtures based on composition gypsum binder of increased water resistance. *Izvestiya of KazSUAE*. 2010. No. 2, pp. 292–296. (In Russian).
6. Rakhimov R.Z., Khaliullin M.I., Gaifullin A.R. Composition gypsum binders with ceramsite dust and blast furnace slag. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 7, pp. 13–15. (In Russian).
7. Sokolova Yu. A., Moreva I.V. Using domestic modifiers for regulating the properties of low-grade plaster. *Sukhie stroitel'nye smesi*. 2011. No. 3, pp. 16–17. (In Russian).
8. Gordina A.F., Tokarev Ju.V., Jakovlev G.I., Kerene Ja., Sychugov S.V., Ali El Sayed Mohamed. Evaluation of the influence of ultradisperse dust and carbon nanostructures on the structure and properties of gypsum binders. *Procedia Engineering Procedia*. 2013. Vol. 57, pp. 334–342.
9. Jakovlev G.I., Chasejew D.R., Pervuschin G.N., Galinovski A.L., Pudov I.A., Politaeva A.I., Abaltussova T.A. Mit ultra- und nanodisperszusatzmitteln modifizierte zellengassilikate. *Proceedings 19.Ibausil Internationale Baustofftagung, Weimar*. 16–18 September 2015. Band 2, pp. 1321–1328.
10. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Polyanskikh I.S., Kerene Ya., Machulaitis R., Pudov I.A., Sen'kov S.A., Politaeva A.I., Gordina A.F., Shaibadullina A.V. Nanostrukturirovanie kompozitov v stroitel'nom materialovedenii [Nanostructuring composites in construction materials science]. Izhevsk: Izdatel'stvo IzhGTU. 2014. 196 p.
11. Zvironaite Ja., Pundiene I., Gaiduchis S., Kizinievich V. Effect of different pozzolana on hardening process and properties of hydraulic binder based on natural anhydrite. *Journal of Civil Engineering and Management*. 2012. Vol. 18. No. 4, pp. 530–536.

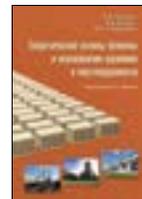
В издательстве «Стройматериалы» вы можете приобрести специальную литературу

Книга «Теоретические основы белизны и окрашивания керамики и портландцемента»

Авторы – Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Голованова С.П.

В книге представлены теоретические основы белизны и окрашивания керамических строительных материалов и белого портландцемента (БПЦ) с позиции теории цветности силикатных материалов в зависимости от их фазово-минерального состава, структуры, содержания хромов Fe, Mn и Ti, условий обжига и охлаждения (окислительных или восстановительных).

Установлены закономерности зависимости белизны, цвета и особенности окрашивания как пигментов, так и твердых растворов бесцветных фаз ионами-хромофорами от структуры, изовалентного или гетеро-валентного изоморфизма, образования окрашивающих кластеров. Разработаны эффективные способы управления белизной и декоративными свойствами строительных керамических материалов (фарфора, фаянса, облицовочной плитки, кирпича) и белого портландцемента.



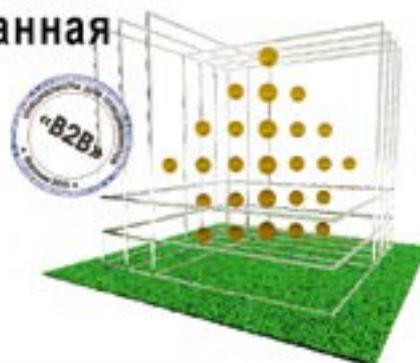
Тел./факс: (499) 976-22-08, 976-20-36

E-mail: mail@rifsm.ru

СТРОИТЕЛЬСТВО. ТЕНДЕНЦИИ 2016

Межрегиональная специализированная
выставка-форум

20-21 апреля
ВОРОНЕЖ



Генеральный
информационный спонсор

Стройка
ГРУППА ГАЗЕТ



Организаторы

ВетЦ
ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР



(473) 2-512-012
www.veta.ru

28-30 апреля

г. Барнаул,
Дворец зрелищ и спорта, уличная площадка

20-я Межрегиональная
специализированная выставка

**Строительство
Благоустройство
Интерьер'2015**

Одно из главных специализированных
событий в СФО для строительной индустрии,
сферы ЖКХ и других смежных рынков.

Организаторы выставки:
- ЗАО «Алтайская ярмарка»;
- ООО «Современные выставочные технологии».

+7 (3852) 65-88-44, altfair@altfair.ru

www.stroyka.altfair.ru



К 75-летию Владимира Ивановича Калашникова

Владимир Иванович Калашников — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства — по окончании технологического факультета Пензенского инженерно-строительного института в 1963 г. был направлен на работу в формовочный цех Пензенского завода ячеистого бетона. В 1965 г. он вернулся в родной институт, и с тех пор его трудовая деятельность была полностью посвящена научной и преподавательской работе. После защиты в 1970 г. кандидатской диссертации под руководством профессора И.А. Иванова (МИСИ) Владимир Иванович последовательно про-

шел путь от старшего преподавателя до заведующего кафедрой технологии бетонов, керамики и вяжущих (ТБКВ), которую он возглавил в 1988 г.

В 1986 г. был назначен начальником отраслевой лаборатории утилизации побочных продуктов Минмедбиопрома СССР, результатом работы которой стало создание (совместно с НИИЖБ) нормативных документов, давших возможность внедрения в производство пластифицирующих добавок, ускорителей твердения, противоморозных и других химических добавок из побочных продуктов во многих городах России с экономическим эффектом около 20 млн р. в ценах 1990 г.

В 1992 г. В.И. Калашникову присвоено ученое звание профессора. В 1996 г. он защитил докторскую диссертацию в форме научного доклада «Основы пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов».

В.И. Калашников создал научную школу по двум научным направлениям. Первое — научные основы создания минерально-шлаковых, геошлаковых и геосинтетических вяжущих на основе малощелочных смесей дисперсных горных пород вулканического и осадочного происхождения, в том числе алюмосиликатного состава, осадочного-карбонатного и силицевого состава с малыми добавками молотого гранулированного шлака.

Второе — разработка научно-практических основ и принципов получения порошково-активированных саморастекающихся, самоуплотняющихся бетонов нового поколения, в том числе с использованием композиционных цементно-золевых вяжущих с высоким содержанием микрометрических минеральных компонентов, тонких природных песков или дробленых песков из горных пород, формирующих в бетонных смесях с суперпластификатором высокое объемное содержание водно-дисперсно-тонкозернистой, высококонцентрированной, агрегативно-устойчивой суспензионной составляющей. Основной тезис: «Через рациональную реологию, оптимальную гранулометрию сухих компонентов — в будущее пластифицированных бетонов!» — подтвержден созданием самых прочных бетонов в России не только в лабораториях Пензенского ГУАС, но и на ряде производств.

За время своей научно-педагогической деятельности В.И. Калашников подготовил 37 кандидатов и трех докторов наук. Аспирантами и молодыми учеными под руководством В.И. Калашникова были получены четыре стипендии Президента РФ, грант Президента РФ, грант ФЦП, грант РААСН, шесть грантов И. Бортника «У.М.Н.И.К.».

Он автор и соавтор более 1000 научных и учебно-педагогических работ, в том числе 25 монографий, 35 учебно-методических пособий, имеет более 60 авторских свидетельств.

Достижения Владимира Ивановича Калашникова высоко оценены руководством страны и профессиональным сообществом. Ему присвоено звание «Заслуженный деятель науки РФ», «Заслуженный работник высшей школы РФ», «Почетный работник высшего профессионального образования РФ», он награжден нагрудным знаком «Изобретатель СССР», обладатель (в составе авторского коллектива) Большой медали РААСН, двух серебряных медалей ВДНХ (ВВЦ), медали «Строительная слава России», памятного знака «За заслуги в развитии города Пензы», ордена ПГУАС «За заслуги в развитии строительного образования и науки».

Редакция, редакционный совет, ученики и коллеги от всей души поздравляют дорогого Владимира Ивановича с юбилеем! Желают крепкого здоровья и новых научных достижений!

УДК 691.32

В.И. КАЛАШНИКОВ, д-р техн. наук (kalashnikov_vi@mail.ru)

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28)

Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего

Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов

Анализируется эволюция развития составов бетонов от 4-компонентных старого поколения позапрошлого столетия до 7–8-компонентных, самых экономичных с традиционной прочностью до 50–60 МПа, высокопрочных и сверхвысокопрочных с прочностью до 150 МПа и выше. Приводятся относительно короткие революционные этапы на длительном эволюционном развитии, в результате которых произошло повышение прочности в 2–4 раза и более. Показано, что такое повышение прочности обязательно не столько добавлению в пластифицированную бетонную смесь микрокремнезема, сколько обязательному добавлению дисперсных молотых плотных горных пород в значительно большем, чем 20–30% от массы цемента, количестве и тонкого природного или дробленого песка. На основании полученных высоких значений

прочности бетонов (120–140 МПа), в том числе самоуплотняющихся без высокорекреационных пуццоланических добавок микрокремнезема, дегидрированного каолина и т. п. и их промышленной реализации, формулируется вывод, что XXI в. будет веком микротехнологий с возможным сочетанием (при необходимости) реальных, а не фальсифицированных нанотехнологий.

Ключевые слова: компонентный состав бетонов, суперпластификатор, микрокремнезем, реологически активная каменная мука, микротехнология, суспензии, самоуплотняющиеся бетоны.

V.A. KALASHNIKOV, Doctor of Sciences (Engineering)

Penza State University of Architecture and Civil Engineering (28 Germana Titova Street, 440028, Penza, Russian Federation)

Evolution of Development of Concretes Compositions and Change in Concrete Strength. Concretes of Present and Future Part 1. Change in Compositions and Strength of Concretes

The evolution of development of concrete compositions from four-component of the old generation of the last century up to seven-eight components, the most efficient with traditional strength of up to 50–60 МПа, high-strength and ultra-strength with the strength of up to 150 МПа and higher is analyzed. Relatively short-term revolution stages of the long evolutionary development, as a result of which the strength increased by 2–4 times and more, are presented. It is shown that this increase in strength is obliged not so much to addition of micro-silica to the plasticized concrete mix, but to the obligatory addition of disperse grinded rocks of significantly larger amount than 20–30% of cement mass and fine natural or grinded sand. On the basis of high values of concrete strength obtained (120–140 МПа), including self-compacting without highly reactive pozzolana additives of micro-silica, dehydrated kaolin etc and their industrial realization, it is concluded that the XXI century will be the century of micro-technologies with a possible combination (if necessary) of real, not falsified, nano-technologies.

Keywords: component composition of concrete, superplasticizer, micro-silica, rheological-active stone flour, micro-technology, suspensions, self-compacting concretes.

Цементным бетонам более 180 лет. Проанализировать эволюцию изменения составов бетонов за этот длительный период по видам и количеству компонентов чрезвычайно сложно. Поэтому в статье анализируется изменение составов в те революционные периоды, когда произошло кардинальное увеличение прочности бетона в 2–4 раза и более. В последние 25 лет ученые разрабатывали новые составы, способные изменить мир бетона, а предприниматели вкладывали средства на покупку современных зарубежных цеховых технологий формирования изделий и конструкций, используя бетоны старого поколения, отличающиеся лишь добавлением суперпластификаторов (СП), а в отдельных, редких случаях – микрокремнезема (МК). Марки бетонов с СП, производимых в стране на заводах ЖБИ, как правило, не превышают М400, в отдельных случаях – М500–М600.

Все ученые-бетонеды, вне сомнения, знают эволюционное развитие цементных бетонов по изменению роста прочности в 1835–1840 гг. после появления первых цементных производств. Изменение прочности бетона на протяжении длительного времени до 1965–1970 гг. следовало за повышением марок цемента. Прочность плотных известнякового щебня и щебней из прочных горных вулканических пород оставалась неизменной, как и прочность кварцевого песка (самой прочной горной породы). К сожалению, высокие качества их не удается полностью использовать и в настоящее время. Пески не фракционируются в большинстве регионов, используются с глинистыми примесями. При намыве песков не используются пескомойки, щебень с большим

количеством лещадных и игловатых зерен, все это ведет к перерасходу цемента и влечет за собой строительство новых цементных заводов. Технология бетонов в производстве не считается высокой химической технологией, которой она должна быть и способной изменять мир бетона. Три сухих компонента в щебеночных бетонах и два компонента песчаных бетонов практически не изменились с 1885 г.

По составу компонентов с различными размерными масштабными уровнями дисперсных и зернистых составляющих бетоны эволюционировали с несколькими революционными периодами (рис. 1).

Основные революционные этапы в повышении прочности бетонов были следующими:

1. Изобретение высокоэффективных суперпластификаторов (СП) на нафталин- и меламинсульфонатных основах для производства пластифицированных бетонов в 1965–1970 г. Этот период продолжается и по настоящее время. Практически 97–98% бетонов выпускаются в большинстве стран с суперпластификаторами.

2. Введение в состав пластифицированных бетонов, реакционно-активного микрокремнезема (МК) – отхода от производства ферросилиция.

3. Появление высокоэффективных гиперпластификаторов нового поколения на поликарбоксилатной основе и получение реакционно-порошковых самоуплотняющихся бетонов нового поколения с микрокремнеземом. Эти бетоны послужили основой создания щебеночных бетонов нового поколения с мелкими кварцевыми песками и с микрокремнеземом.

Изготовление таких бетонов было освоено для возведения уникальных зданий и сооружений.

4. Революционным этапом в технологии щебеночных и песчаных бетонов явились удачные попытки ввести в состав традиционных бетонов повышенное содержание порошковой составляющей, в том числе МК с уменьшением содержания песка-заполнителя и щебня.

Эти периоды связаны с исследованиями и внедрением реакционно-порошковых бетонов (РПБ, RPC, RPB) [1–3], с разработками самоуплотняющихся щебеночных и песчаных бетонов (СУБ, SCC, SVB) [4, 5], высокофункциональных (HPC) и сверхвысокофункциональных (UHPC) [6, 7] высококачественных и ульт-



Рис. 1. Эволюция развития составов цементных бетонов

травысококачественных бетонов (UHLB) [8, 9]. Научные исследования, выполненные на кафедре ТБКиВ с 1995 г., в настоящее время на объединенной кафедре ТСМид, были посвящены разработкам основ пластифицирования минеральных дисперсных систем для производства строительных материалов, тестированию цементов и пластификаторов по реологическим свойствам и водоредуцирующим эффектам [11], разработкам и испытанию высокопрочных и сверхвысокопрочных порошково-активированных бетонов и фибробетонов с МК, с прочностью 150–200 МПа и бетонов без МК [12–14], порошково-активированных песчаных и щебеночных бетонов [10, 15–20], в том числе для защиты от радиации.

Учитывая использование таких бетонов в мировой практике и перспективы расширения их производства в будущем, целесообразно, на наш взгляд, использовать новую классификацию бетонов по прочности:

- бетоны общестроительного назначения с традиционной прочностью от 10 до 60 МПа;
- бетоны с повышенной прочностью – от 60 до 100 МПа;
- высокопрочные бетоны – более 100 до 150 МПа;
- сверхвысокопрочные бетоны – более 150 МПа.

Аналогичная классификация может быть дана по соответствующим классам прочности бетона. Она поможет исключить название многочисленных статей с термином «высокопрочный», когда речь идет об обычной прочности бетонов марок 350–400. Это позволит получить объективную информацию о реальных достижениях, существенно облегчит литературный поиск публикаций о настоящих высокопрочных бетонах.

Появление бетонов нового поколения было связано с тем, что первым революционным преобразованием в технике и технологии бетонов были самоуплотняющиеся порошково-активированные бетоны (РБП). Мы называем их суспензионными, так как они, являясь на 100% суспензиями, гравитационно-растекаются и самоуплотняются. Первое сооружение из сверхвысокопрочного реакционно-порошкового фибробетона было реализовано Пьером-Клодом Айчином в 1997 г. – известный пешеходный мост в Шербруке, провинции Квебек [3]. В современных РБП максимальный размер частиц кварцевого песка не превышает 0,5–0,6 мм и дополнительно входит молотый кварцевый песок или молотый базальт, микрокремнезем и суперпластификатор. Именно у реакционно-порошковых бетонов нового поколения с микрокремнеземами и суперпластификатором в отдельных лабораториях достигнута прочность при нормальном твердении до 300 и 400–600 МПа – при длительном пропаривании и высокотемпературной (200–300°C) автоклавизации.

В практике производства щебеночных и песчаных бетонов старого и переходного поколений рецептура основных сухих компонентов оставалась неизменной с 1835–1840 гг., не считая введения СП. С 1950–1965 гг. использовались слабые и умеренные пластификаторы на основе отходов производств: сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ), сульфитно-спиртовая барда (ССБ), лигносульфонат технический (ЛСТ), лигносульфонат технический модифицированный (ЛСТМ), некоторые растворимые полимеры и др. Начиная с 1965–1970 гг. рецептура сухих компонентов щебеночных бетонов также не изменилась и состояла из цемента, песка и щебня, несмотря на появление эффективных суперпластификаторов. Тем не менее с этого периода, можно считать, начался эра более эффективных бетонов переходного поколения.

Суперпластификаторы на нафталинсульфонатной, меламинсульфонатной основах, фенольно-формальдегидные смолы, алифотические суперпластификаторы и

появившиеся позже гиперпластификаторы нового поколения на поликарбоксилатной основе не могли совершить революционные преобразования топологической структуры тяжелых бетонов. Молекулы СП, адсорбирующиеся на поверхности твердой фазы, не в состоянии преобразовать топологическую структуру взаимного расположения зернистых компонентов песка и щебня, содержание которых осталось практически неизменным. В бетонной смеси с расходом цемента 200–300 кг на 1 м³ основную долю составляют зернистый песок и грубозернистый щебень, содержащиеся в количестве 1900–2100 кг (750–780 л). Суперпластификаторы могут преобразовать лишь агрегированную микроструктуру цементных частиц в суспензии в более организованную бескластерную микроструктуру частиц с дискретным дезагрегированным расположением их в суспензии. Они могут создать более плотную наноструктуру продуктов гидратации цементного камня при уменьшении содержания воды за счет введения суперпластификаторов только в более «жирных» бетонных смесях с расходом цемента 400–500 кг/м³. Но в «тощих» бетонах с расходом цемента 150–200 кг/м³ с СП содержание воды остается почти неизменно. И структура цементного камня и бетона при этом совершенно не изменяется вследствие высокой межзерновой пустотности. И ни какие-либо «наноцементы», ни ВНВ, в таком малом количестве не совершат прорыва в технологии бетонов. Малое количество частиц цемента микрометрического уровня с удельной поверхностью цемента 3000–3500 см²/г с размерами частиц 1–100 мкм не позволяет реализовать разжижение бетонных смесей с малым количеством саморастекающейся высококонцентрированной водно-цементной суспензии, предельно-разжиженной суперпластификатором. Проанализируем это рассмотрением абсолютных объемных содержаний – компонентов бетонной смеси с расходом цемента (Ц) 300 кг/м³ при В/Ц = 0,5; песка (П) – 750 кг; щебня (Щ) – 1250 кг. Объемное содержание компонентов при этом составит: V_ц = 96,8 л; V_в = 150 л (объем водно-цементной суспензии V_{вц} = 150 + 96,8 = 246,8 л); V_п = 277 л; V_щ = 463 л (рис. 2). Расчетная теоретическая масса бетонной смеси составит M_{б.с.} = 2450 кг, абсолютный объем ее V_{б.с.} = 989 л. Теоретическая плотность смеси 2477 кг/м³. Фактическая плотность бетонной смеси 2390 кг/м³. Прочность бетона на сжатие 28 МПа. Удельный расход цемента на единицу прочности $C_{R_{сж}}^{уд} = C/R_{сж} = 10,7$ кг/МПа.

Объемное процентное содержание водно-цементной суспензии от объема бетонной смеси составляет 25% (V_{вц}/V_{б.с.}) · 100%. Если насыпную плотность песчано-щебеночной смеси принять высокой и равной 2000 кг/м³, то пустотность ее при абсолютной плотности 2,7 г/см³ составит P_о = 26%.

Таким образом, объема водно-цементной суспензии недостаточно для полного заполнения межзерновых пустот в песчано-щебеночной смеси. А с учетом покрытия частиц песка и зерен щебня цементным тестом и их раздвижки бетонная смесь даже при идеальном уплотнении будет иметь дополнительную межзерновую пористость, которая вытеснит лишний объем бетонной смеси сверх 1000 л. С учетом вовлечения воздуха при перемешивании пористость возрастет дополнительно. При более реальной насыпной плотности песчано-щебеночной смеси 1800–1900 кг/м³ пустотность увеличится, а пористость бетонной смеси будет возрастать пропорционально пустотности песчано-щебеночной смеси и содержанию ее.

Рассчитаем аналогичные параметры для пластифицированного бетона с расходами компонентов: цемента – 500 кг/м³; песка – 650 кг/м³; щебня – 1150 кг/м³; воды – 165 л.

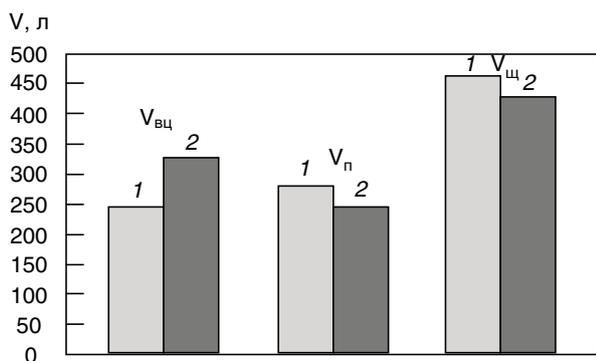


Рис. 2. Объемы водно-дисперсной суспензии песка и щебня в бетонах переходного поколения с расходом цемента 300 кг/м^3 (1) и 500 кг/м^3 (2)

Объемное содержание компонентов при этом состав: $V_{\text{вц}} = 161 \text{ л}$; $V_{\text{в}} = 165 \text{ л}$; $V_{\text{п}} = 245 \text{ л}$; $V_{\text{щ}} = 425 \text{ л}$. Расчетная масса бетонной смеси составит $M_{\text{б.с.}} = 2465 \text{ кг}$, абсолютный объем ее $V_{\text{б.с.}} = 996 \text{ л}$. Объемное содержание водно-цементной суспензии увеличилось до 326 л . Теоретическая плотность смеси 2475 кг/м^3 . Фактическая плотность такой бетонной смеси составила 2435 кг/м^3 . Прочность бетона при сжатии 57 МПа . Удельный расход цемента на единицу прочности $8,8 \text{ кг/МПа}$. Изобразим схематично объемное содержание компонентов в этих двух бетонных смесях (рис. 2).

В бетоне с расходом цемента 500 кг/м^3 , имеющем повышенное объемное содержание суспензионной составляющей, удалось снизить В/Ц отношение до $0,35$.

Важным показателем оценки удобоукладываемости является расстояние между зернами щебня, дающее представление о средней толщине цементно-песчаного раствора. Используя формулу из [10] для определения условного среднего расстояния S между поверхностями зерен щебня, расположенных в бетонной смеси (в геометрии кубической упаковки), определим S для бетона с расходом цемента 300 кг/м^3 :

$$S = 0,806 \cdot d_{\text{щ}} \cdot \sqrt[3]{1/C_{\text{щ}}} - d_{\text{м}}, \quad (1)$$

где $d_{\text{щ}}$ — средний диаметр зерен щебня; $C_{\text{щ}}$ — объемная концентрация щебня, в долях единицы ($1/0,463 = 2,16$).

Принимая фракцию щебня $5\text{--}10 \text{ мм}$, а средний размер зерен $7,5 \text{ мм}$, расчетное расстояние между поверхностями будет $0,3 \text{ мм}$. При столь малом расстоянии, а, следовательно, малой толщине прослойки цементно-песчаного раствора, в которую не вмещаются частицы песка крупнее $0,3 \text{ мм}$, невозможно получить высокопластичную бетонную смесь из-за жесткого зацепления зернистых частиц песка и щебня между собой. Необходимо добавление воды с неизбежным понижением прочности.

Для бетонов с почти двукратным расходом цемента расстояние между поверхностями зерен щебня возросло до $0,63 \text{ мм}$, но бетонная смесь при этом не стала самоуплотняющейся, а имела осадку конуса 12 см . Это объясняется тем, что с расходом цемента $400\text{--}500 \text{ кг/м}^3$ содержание водно-цементной суспензионной составляющей возрастает и появляется возможность получения пластичных бетонных смесей за счет увеличения прослойки дисперсной матрицы между частицами песка и прослойки раствора между зернами щебня. Однако получить саморастекающиеся, самонивелирующиеся и самоуплотняющиеся бетонные смеси по стандарту ASTM марок SF-1, SF-2, SF-3 невозможно без расщеления смеси и оседания щебня. Но для получения высокопрочных бетонов марок M1000—M1400 при расходе цемента $300\text{--}400 \text{ кг/м}^3$ необходимо измене-

ние старой рецептуры бетонной смеси для кардинального повышения пластифицирующей способности СП. С появлением эффективных суперпластификаторов ученые-бетонисты стремились в основном к экономии цемента за счет замены его дисперсными наполнителями из молотых горных пород в количестве от 10 до 30% при сохранении прочности бетонов.

Начиная с 1970 г. огромное количество исследований было направлено на изучение влияния дисперсных минеральных добавок к цементу на физико-технические свойства бетонов. Но замена части цемента дисперсными минеральными добавками не увеличивала объемного содержания водно-дисперсной составляющей. Даже исследования ученых по замене части цемента каменной мукой не могли быть реализованы в производстве из-за отсутствия дополнительных бункеров и дозаторов на бетоносмесительных узлах для введения порошкообразных добавок. Традиции проектирования бетоносмесительных узлов не изменились и после появления СП нового поколения. Даже установка на БСЦ одного дополнительного бункера для дозирования дисперсной добавки позволила бы следовать рекомендациям ученых изменять рецептуру бетонов, улучшать реологические свойства бетонных смесей при меньшем количестве воды с повышением прочности бетона. Поэтому не ученые-материаловеды диктовали концепцию производства бетонов с минеральными добавками, а цементные заводы, поставляя цементы с $10\text{--}20\%$ тех добавок и из тех пород, какие были в наличии в сырьевом ассортименте региона. Но часто горные породы, которые были в регионе расположения цементных заводов, не позволяли получить пластифицированный бетон более высокого качества. Это касается цементов с добавками природных пуццоланов — опок, трепелов, диатомитов, глиежей, введенных в количестве $10\text{--}20\%$ от массы цемента, особенно бетонов на пуццолановых цементах. Суперпластификаторы теряют свое действие в бетонах, если цементы содержат $10\text{--}20\%$ и более природных высокопористых пуццоланов. С одной стороны, пуццоланические добавки решают положительную функцию, связывая известь-портландит в дополнительные цементирующие гидросиликаты, с другой — не позволяют существенно снизить содержание воды, пористость бетона и повысить его прочность. И негативный эффект существенно преобладает над позитивным. Поэтому вследствие невосприимчивости суперпластификаторов к высокопористым и высокодисперсным природным пуццоланам — диатомитам, трепелам, опокам, глиежам и т. п. они вряд ли будут в будущем использоваться в бетонах нового поколения.

Наиболее эффективной пуццоланической добавкой является стекловидный микрокремнезем, незначительно угнетающий действие суперпластификаторов в водных суспензиях в смеси с цементом. При дозировках $15\text{--}20\%$ от массы цемента он незначительно понижает растекаемость цементно-микрокремнеземистых суспензий. Однако годовой выход микрокремнезема, как отхода производства ферросилиция составляет 150 тыс. т в год. И если его использовать в уникальных пластифицированных бетонах с прочностью $100\text{--}120 \text{ МПа}$, то объем такого бетона не превысит 3% от годового выпуска бетона в России. Белые сажи, нанометрические высокочистые аморфные кремнеземы с размерами частиц от 50 до 100 нм также не совершат революционных изменений в прочности бетонов нового поколения, как и природные пуццоланы. Они при дозировке более 5% от массы цемента угнетают действие суперпластификаторов. В этом небольшом количестве они будут добавляться для некоторого повышения прочности бетонов нового поколения. *Пластифицированные бетонные смеси с МК, метакаолином, белой сажой — это более эффективные бетоны*

переходного поколения с неизменной старой рецептурой сухих компонентов цемент–песок–щебень.

Из таких бетонов с МК и СП с расходом цемента 500 кг/м^3 и прочностью 100 МПа были сооружены комплексы «Москва–Сити». Бетонные смеси были высокопластичными, полулитами, но не соответствовали саморастекающимся смесям SF1, SF2, SF3 по ASTM. Высокая пластичность и саморастекаемость обеспечивается повышенным количеством цементных микрометрических частиц с соответствующим повышением объемного содержания водно-цементной суспензии до 35% от объема смеси. Для получения самоуплотняющейся бетонной смеси с осадкой конуса 270–280 мм достаточно добавления к цементу дополнительного значительного количества обычных микрометрических частиц из горных пород, которые поставляет нам природа в огромном количестве, и не обязательно реакционно-активных.

Необходимость такой модификации, как установлено автором с коллегами в экспериментальных работах (нашедших отражение более чем в 300 публикациях), подтверждается практической реализацией. Дисперсные горные породы, не являющиеся реологически активными в суспензиях с суперпластификаторами, становятся реологически-активными в цементных суспензиях за счет перезарядки поверхности.

В связи с этим щебеночные и песчаные бетоны нового поколения автор называет порошково-активированными, так как содержание дисперсных наполнителей в них колеблется от 50 до 110% от массы цемента, чем обеспечивается высокое объемное содержание суспензионной составляющей, достигающей 50–55%. Задача состоит в том, чтобы дать возможность эффективно работать СП в бетонных смесях с высоким содержанием водно-дисперсной суспензии, близко к той эффективности по растекаемости, которая свойственна водно-дисперсной микрометрической суспензии. Если такое количество дисперсных наполнителей ввести в бетон без суперпластификаторов, то бетонная смесь будет полусухой и потребует почти двукратного повышения количества воды для ее гравитационной растекаемости.

Естественно, что для получения порошково-активированных бетонов нового поколения необходимо воспользоваться фундаментальными положениями физикохимии водно-дисперсных систем, преимущественно микрометрических (но не нанометрических) водных суспензий и их реологии. **Нанометрические водные суспензии с частицами размером менее 100 нм никогда не могут быть основой создания ни цементных, ни гипсовых, ни шлаковых бетонов нового поколения вследствие невозможности получения высококонцентрированных суспензий с СП при малом В/Ц.**

Достаточно проанализировать несколько экспериментальных примеров. Цементно-водные суспензии с поликарбоксилатным СП саморастекаются из конуса Хагерманна (диаметр верхнего и нижнего основания конуса 70 и 100 мм, высота 60 мм) до расплыва 300–350 мм при В/Ц=0,18. При добавлении к цементу всего 4% пирогенного кремнезема (аэросила) с 99%-м содержанием SiO_2 и с размерами наночастиц 5–50 нм растекаемость суспензии уменьшается до 260 мм при увеличении В/Ц до 0,5. Водосодержание возрастает почти в три раза и действие закона высокого водоцементного отношения проявляется в понижении прочности бетона.

При добавлении к цементу 10% белой сажи с размерами первичных частиц 5–100 нм и вторичных частиц с размерами 3–100 мкм В/Ц возрастает до 0,3. О каких приоритетах нанотехнологий с добавлением наночастиц с масштабным уровнем 10–100 нм можно говорить?

Лишь микрометрические суспензии с частицами 1–100 мкм, с возможным присутствием тонкозерни-

стых микрометрических частиц 100–600 мкм и небольшого содержания частиц верхнего нанометрического уровня с размерами частиц от 200 до 1000 нм, в частности микрокремнезема, способны под действием суперпластификаторов ионогенного типа превращаться в высококонцентрированные. При этом объемная концентрация твердой фазы в порошково-активированных бетонах равна 65–70%, а в порошковых бетонах –78–80%. Такая концентрация при контактных условиях твердения цемента в стесненных условиях с омоноличиванием дисперсных и тонкозернистых горных пород обеспечивает высокую прочность бетона. Порошковые бетонные смеси при такой концентрации по характеру течения становятся квазиньютоновскими [11, 19]. Это основные закономерности физикохимии стабилизированных водно-дисперсных систем и их реологии в приложении к бетонным смесям. **Используя данные положения, необходимо не только получить микрометрические суспензии цемента и порошков из горных пород, но и перевести их в высококонцентрированные, агрегативно-устойчивые при минимальном количестве воды. Для этого необходимо кардинально изменить рецептуру сухих компонентов в старых бетонах переходного поколения с наличием значительного количества микрометрической суспензионной составляющей.** По объемному содержанию суспензионной водно-дисперсно-тонкозернистой составляющей в объеме суперпластифицированных самоуплотняющихся бетонных смесей бетоны нового поколения можно классифицировать на три вида [13]:

– порошковые или реакционно-порошковые бетоны из суспензионных бетонных смесей, состоящих на 100% из водно-дисперсно-тонкозернистой суспензии;

– порошково-активированные песчаные бетоны с реакционно-активными дисперсными добавками (МК и др. или без них), бетонные смеси которых состоят из 75–85% водно-дисперсно-тонкозернистой суспензии;

– порошково-активированные щебеночные бетоны, бетонные смеси которых состоят из 45–50% водно-дисперсно-тонкозернистой суспензии.

С 2003–2004 г. автором развивалось направление суспензионно-наполненных щебеночных и песчаных порошково-активированных бетонов, отталкиваясь от реакционно-порошкового суспензионного бетона, исключив микрокремнезем. Это позволило превратить частично наномикрометрическую суспензионную составляющую с МК в микрометрическую (без МК) с понижением прочности в щебеночных бетонах, используя цемент СЕМ 52,5 до 130–140 МПа, а в песчаных, используя цемент СЕМ 42,5, до 110–120 МПа. **Сам факт получения песчаных бесщебеночных бетонов с высокой прочностью, морозостойкостью, водонепроницаемостью без реакционно-активных добавок МК, дегидратированного каолина, белой сажи, кремнегелей и т. п. знаменует торжество микрометрических технологий песчаных бетонов с уменьшением гетерогенности в структуре их по сравнению с щебеночными.**

Для увеличения суспензионной составляющей приняты к использованию очень тонкозернистые природные кварцевые пески или дробленые пески из горных пород фракции 0,16–0,63 мм, вводимые в бетон в большом количестве, и средние и крупные пески фракции 0,16–2,5 мм. Принятый фракционный состав 0,16–0,63 мм при получении тонких песков для экспериментов обусловлен российским ГОСТом на размеры сит для песков. Такие тонкозернистые пески нельзя использовать в традиционных бетонах в связи с большим перерасходом цемента. Месторождениями тонких и очень мелких песков обладают большинство регионов России. Горные дробленые пески могут быть получены из отсевов камнедробления.

Бетоны всех видов, полученные по микротехнологиям без использования нанометрических добавок и реакционно-активного микрокремнезема, знаменуют торжество их над нанотехнологиями в бетоне. В прошедшей в мае 2014 г. III Всероссийской (II Международной) конференции «Бетон и железобетон – взгляд в будущее» звучат утверждения ученых: «XXI век будет веком нанотехнологий в производстве бетонов». Автор не полностью согласен с этим прогнозом. Если говорить о высоких достигнутых значениях прочности, морозостойкости, водонепроницаемости, трещиностойкости, несущей способности без использования нанотехнологий, можно в альтернативу этим прогнозам сказать, что XXI в. будет прежде всего веком микротехнологий, которые мы не освоили в конце XX в. с появлением высокоэффективных суперпластификаторов. Разработанные микротехнологии, как для бетонов традиционных марок М100–М500, так и для высокопрочных бетонов марок до М1500 будут развиваться и переходить в микронанотехнологии. Реакционно-активные микрокремнеземы, дегидратированные каолины, вулканические пеплы, а также белые сажи, гели кремниевой кислоты будут добавляться для повышения прочности в небольших количествах, не подавляющих действие суперпластификаторов из-за их сверхвысокой дисперсности.

Размерные компоненты бетонов, изготавливаемых по микро- и микронанотехнологиям, можно проследить от их пикомасштабного уровня до миллимасштабного уровня (рис. 3).

Высокие результаты будут достигнуты с использованием зол-уноса ТЭЦ. При использовании зол-уноса Канско-Ачинского угольного бассейна коллективом во главе с автором получены композиционные цементно-золные вяжущие, позволяющие уменьшать расход цемента в бетонах до 150–200 кг на 1 м³. При совместном домале портландцемента и золы-уноса с оптимальным содержанием регулятора схватывания – гипса до удельной поверхности 5000 см²/г при соотношении зола:цемент (70:30)% получены плотные бетоны, изготовленные по микротехнологии с прочностью 90–100 МПа.

Список литературы

1. Richard P., Cheyrezy M., Reactive Powder Concrete with High Ductility and 200-800 MPa Compressive Strength // *SP-144: Concrete Technology: Past, Present, and Future (ACI)*. 1994, pp. 507–518.
2. Richard P., Cheyrezy M.H., Composition of reactive powder concrete // *Cement and Concrete Research*. 2001. Vol. 25. Is. 7, pp. 1501–1511.
3. Aitcin P-C., Lachemi M., Adeline R., Richard P. The Sherbooke Reactive Powder Concrete Footbridge // *Journal of the International Association for Bridge and Structural Engineering (IABSE)*. 1998. No. 2. Vol 8, pp. 140–147.
4. Мировая премьера в Австрии – арочный мост из высокопрочного фибробетона. *СРП. Международное бетонное производство*. 2011. № 11. С. 132–134.
5. Шуттер Г.Д. Самоуплотняющийся бетон: путь в будущее. *СРП. Международное бетонное производство*. 2013. № 5. С. 40–45.
6. Russell K.G., Geoged. Application of High-Strength Concrete in North America. *Hoff Symposium on High-Performance concrete and concrete for marine environment*. Las Vegas. USA. May. 2004, pp. 1–16.
7. Schmidt M. Einsatz von UMPC beim Bau der Geartnerplatzbruecke in Kassel. G-2007, pp. 72–80.
8. Borneman O., Schmidt M., Fehling E., Middendorf B. Ultra-Hochleistungsбетон UHPC-Hersctellung, Eigenschaften und Anwendungsmoglichkeiten. *Sonderdruck aus: Beton und stalbetondau* 96. 2001. H. 7, S. 458–467.

Удельный расход цемента на единицу прочности составляет 1,5–2 кг/МПа [17].

Автором не отрицается существование реальных нанотехнологий в бетонах, связанных с добавлением нанометрических гидросиликатов кальция, синтезированных в Германии. На практике были получены модифицированные нанометрические гидросиликаты в суспензии [20], которые являются центрами кристаллизации и служат «родной» подложкой для кристаллизации вторичных гидросиликатов, выделяющихся из цемента. Реальных нанотехнологий в бетонах будет значительное количество, если проблема касается не существенного увеличения прочности, а получение иных функций бетона, ранее неизвестных. Это, например, «зеленые» технологии при введении нанометрических частиц – катализаторов, например диоксида титана, для самоочищающихся поверхностей или для превращения вредных газов, например оксидов азота в полезные кислород и азот. Это флуоресцентные нанометрические декоративные покрытия, нанометрические стearаты металлов для гидрофобизаторов и т. д.

В настоящее время в Европе более 60% бетона на заводах ЖБК и ДСК выпускаются самоуплотняющимися. В соответствии с нашими воззрениями совершенная гравитационная растекаемость обеспечивается дискретным расположением частиц трех-четырех размерных уровней. Это доказывается анализом трех условных реологических критериев для получения оптимизированных реологических матриц. В отличие от зарубежных ученых автором теоретически, по значениям условных реологических критериев, прогнозируется способность бетонных смесей к гравитационному растеканию [16].

Таким образом, в заключение можно повторить ранее сформулированный тезис: «Через рациональную реологию в будущее бетонов» [18]. Но реология, определяющая саморастекаемость бетонных смесей, не может быть реализована без оптимального состава и оптимизированной гранулометрии, составляющих ее твердых компонентов.

References

1. Richard P., Cheyrezy M., Reactive Powder Concrete with High Ductility and 200-800 MPa Compressive Strength. *SP-144: Concrete Technology: Past, Present, and Future (ACI)*. 1994, pp. 507–518.
2. Richard P., Cheyrezy M.H. Composition of reactive powder concrete. *Cement and Concrete Research*. 2001. Vol. 25. Is. 7, pp. 1501–1511.
3. Aitcin P-C., Lachemi M., Adeline R., Richard P. The Sherbooke Reactive Powder Concrete Footbridge. *Journal of the International Association for Bridge and Structural Engineering (IABSE)*. 1998. No. 2. Vol 8, pp. 140–147.
4. World premiere in Austria – arch bridge of high-strength fiber-reinforced concrete. *SPI. Mezhdunarodnoe betonnoe proizvodstvo*. 2011. No. 11, pp. 132–134. (In Russian).
5. Schutter G.D. Self-compacting concrete: the way of the future. *SPI. Mezhdunarodnoe betonnoe proizvodstvo*. 2013. No. 5, pp. 40–45. (In Russian).
6. Russell K.G., Geoged. Application of High-strength Concrete in North America. *Hoff Symposium on High-Performance concrete and concrete for marine environment*. Las Vegas. USA. May. 2004. pp. 1–16.
7. Schmidt M. Einsatz von UMPC beim Bau der Geartnerplatzbruecke in Kassel. G-2007, pp. 72–80.
8. Borneman O., Schmidt M., Fehling E., Middendorf B. Ultra-Hochleistungsбетон UHPC-Hersctellung, Eigenschaften und Anwendungsmoglichkeiten. *Sonderdruck aus: Beton und stalbetondau* 96. 2001. H. 7, S. 458–467.

9. Muller C., Sahroder P., Shlissl P. Hochleistungsbeton mit Stlinkohlenflugasche. Essen VGB Fechemische Vereinigung Bundesverband Kraftwerksnelen produkte // *Flugasche in Beton*. 1998. Vortag 4. 25 seiten.
10. Калашников В.И. Высокопрочные и особовысокопрочные бетоны и основные принципы их создания // *Сборник статей научно-технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика»*. Пенза. 2008. С. 61–71.
11. Калашников В.И., Марусенцов В.Я., Черкасов В.Д., Калашников Д.В. К критериям реологической оценки агрегативной устойчивости высококонцентрированных дисперсных систем. Современные проблемы строительного материаловедения // *Материалы Международной научно-технической конференции*. Воронеж. 1999. С. 176–180.
12. Калашников В.И., Ананьев С.В. Высокопрочные и особовысокопрочные бетоны с дисперсным армированием // *Строительные материалы*. 2009. № 6. С. 59–61.
13. Калашников В.И., Ананьев С.В. Обеспечение оптимальной топологии самоуплотняющихся бетонных смесей для высокопрочных бетонов. «Научный потенциал мира-2008» // *Материалы IV Международной научно-практической конференции*. 2008. Т. 9. С. 65–68. (http://www.rusnauka.com/18_NPM_2008/Stroitelstvo/34516.doc.htm)
14. Калашников В.И., Кузнецов Ю.С., Ананьев С.В. и др. Бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности. 1. Малоцементные бетоны с оптимальным соотношением молотых, очень мелких и средних песков в реологической матрице // *Вестник отделения строительных наук*. Москва–Иваново. 2010. Вып. 14. Т. 2. С. 27–29.
15. Калашников В.И., Архипов В.П., Ананьев С.В. Обеспечение оптимальной топологии самоуплотняющихся бетонных смесей для высокопрочных бетонов. Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов // *Материалы международной научно-технической конференции*. Пенза. 2009. С. 46–51.
16. Калашников В.И., Гуляева Е.В., Валиев Д.М., Володин В.М., Хвастунов А.В. Высокоэффективные порошково-активированные бетоны различного функционального назначения с использованием суперпластификаторов // *Строительные материалы*. 2011. № 11. С. 44–47.
17. Калашников В.И., Беякова Е.А., Тараканов О.В., Москвин Р.Н. Высокоэкономичный композиционный цемент с использованием золы-уноса // *Региональная архитектура и строительство*. 2014. № 1. С. 24–29.
18. Калашников В.И. Через рациональную реологию в будущее бетонов. Часть 1. Виды реологических матриц в бетонной смеси, стратегия повышения прочности бетона и экономия его в конструкциях; Часть 2. Тонкодисперсные реологические матрицы и порошковые бетоны нового поколения; Часть 3. От высокопрочных и особовысокопрочных бетонов будущего к суперпластифицированным бетонам общего назначения настоящего // *Технология бетонов*. 2007. № 5. С. 8–10; 2007. № 6. С. 8–11; 2008. № 1. С. 22–26.
19. Калашников В.И. Что такое порошково-активированные бетоны нового поколения // *Строительные материалы*. 2012. № 2. С. 10–12.
20. 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. Muller C., Sahroder P., Shlissl P. Hochleistungsbeton mit Stlinkohlenflugasche. Essen VGB Fechemische Vereinigung Bundesverband Kraftwerksnelen produkte. *Flugasche in Beton*. 1998. Vortag 4. 25 seiten.
10. Kalashnikov V.I. High-strength concretes and Ultra High-strength concretes - the main principles of their creation. *Collected papers of scientific-technical conference «Composite construction materials. Theory and practice»*. Penza. 2008, pp. 61–71. (In Russian).
11. Kalashnikov V.I., Marucencev V.I., Cherkasov V.D., Kalashnikov D.V. Rheological criteria to evaluate aggregate stability of highly concentrated disperse systems. *Modern problems in building materials: Materials of International scientific-technical conference. Voronezh*. 1999, pp. 176–180. (In Russian).
12. Kalashnikov V.I., Ananyev S.V. High-strength concretes and ultra-high-strength concretes with dispersed reinforcement. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 6, pp. 59–61. (In Russian).
13. Kalashnikov V.I., Ananyev S.V. Ensuring optimal topology of self-compacting concrete mixes for high strength concrete. «The scientific potential of the world – 2008»/ *Materials of IV international scientific-practical conference*. 2008. Vol. 9. pp. 65–68. (http://www.rusnauka.com/18_NPM_2008/Stroitelstvo/34516.doc.htm). (In Russian).
14. Kalashnikov V.I., Kuznetsov Yu.S., Ananyev S.V. Concretes of the new-generation with low specific consumption of cement per unit of strength. 1. Concretes with a low cement content with optimised milled, very fine and medium sands in rheological matrix. *Bulletin of the Department of construction science*. Moscow-Ivanovo. 2010. Is. 14. Vol. 2, pp. 27–29. (In Russian).
15. Kalashnikov V.I., Arkhipov V.P., Ananyev S.V. The optimal topology self-compacting concrete mixes for high strength concrete. New saving energy-high technologies in production of construction materials. *Materials of international scientific-technical conference. Penza*. 2009, pp. 46–51. (In Russian).
16. Kalashnikov V.I., Gulyaeva E.V., Valiev D.M., Volodin V.M., Khastunov A.V. High-efficient powder-activated concretes of different functional purpose with use of superplasticizers. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 11, pp. 44–47. (In Russian).
17. Kalashnikov V.I., Belyakova E.A., Tarakanov O.V., Moskvina R.N. High-efficiency composite cement using fly ash. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo*. 2014. No. 1, pp. 24–29. (In Russian).
18. Kalashnikov V. I. Using rational rheology of concrete in the future. Part 1. Types of rheological matrices in the concrete mixes, the strategy of increasing the strength of the concrete and saving it in the construction; Part 2. Fine rheology of the matrix and powder concretes of new generation; Part 3. From high-strength concretes and ultra-high-strength concretes of the future to superplasticising concrete general purpose of the present. *Tekhnologiya betonov*. 2007. No. 5, pp. 8–10; 2007. No. 6, pp. 8–11; 2008. No. 1, pp. 22–26. (In Russian).
19. Kalashnikov V.I. What is a powder-activated concretes of new generation. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 2, pp. 10–12. (In Russian).
20. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Moroz M.N., Trojanov I.Yu., Volodin V.M., Suzdaltsev O.V. Nanohydrosilicate technology in production of concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 88–91. (In Russian).

Влияние дисперсного армирования модифицированным базальтовым микроволокном на истираемость цементных растворов для устройства полов

В современном строительстве при устройстве монолитных покрытий полов широко применяются растворы на основе портландцемента. Системным недостатком, предопределяющим снижение их эксплуатационных свойств, является низкая стойкость к истиранию цементно-песчаного композита. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния дисперсного армирования модифицированным базальтовым микроволокном (МБМ) на истираемость цементных растворов, применяемых для устройства монолитных полов. Показано, что увеличение содержания МБМ в композите на 0,5% от массы вяжущего приводит к снижению величины истираемости раствора в среднем на 46,9%. Увеличение содержания МБМ в составе растворной смеси приводит к снижению истираемости цементного раствора. Установленный результат позволяет прогнозировать применение дисперсно армированного раствора для устройства малопылящих покрытий полов, к которым предъявляются повышенные требования к истираемости.

Ключевые слова: ресурсосбережение, долговечность, цементные растворы, монолитные полы, дисперсное армирование, базальтовое микроволокно, истираемость, пыление.

V.A. GURIEVA, Doctor of Sciences (Engineering), T.K. BELOVA, Engineer (belova_tatyana_90@mail.ru)
Orenburg State University (13 Pobedy Avenue, Orenburg, 460018, Russian Federation)

Influence of Dispersed Reinforcement with Modified Basalt Micro-Fiber on Dusting of Cement Mortars for Flooring

In modern construction when constructing the monolithic flooring, mortars on the basis of Portland cement are widely used. A system shortcoming, which predetermines the loss in operating properties, is low resistance to the abrasion of cement-sand composite. Results of the experimental study of the influence of dispersed reinforcement with modified basalt microfiber (MBM) on the dusting of cement mortars used for monolithic flooring are presented. It is shown that the increase in the content of MBM in the composite by 0.5% of the weight of the binder leads to the reduction in the abrasibility value of the mortar by 46.9% on average. The increase in the content of MBM in the composition of mortar leads to the reduction in the abrasibility of the cement mortar. The established result makes it possible to predict the use of the dispersed reinforced mortar for the little dusty floor covering to which high requirements for abrasibility are set.

Keywords: resource saving, durability, cement mortars, monolithic floors, dispersed reinforcement, basalt microfiber, abrasibility, dusting.

При устройстве монолитных покрытий полов на объектах различного назначения широко применяются растворы на основе портландцемента. Однако в ряде случаев в процессе эксплуатации заказчик остается недоволен эксплуатационными свойствами данных материалов [1, 2]. Поверхностный слой монолитных полов подвергается различным механическим нагрузкам, что приводит к образованию пыли и снижению стойкости к истиранию. Полы промышленных объектов, к которым предъявляются повышенные требования по стой-

кости к истиранию, зачастую находятся в неудовлетворительном состоянии [3]. Таким образом, возникает необходимость в развитии способов устранения пыления, повышения износостойкости покрытий монолитных полов.

В последнее время в строительном комплексе одним из перспективных направлений в упрочнении и снижении пыления бетонов и растворов является дисперсное армирование [4, 5]. Оптимальной областью применения цементного камня, армированного волокнами, являет-

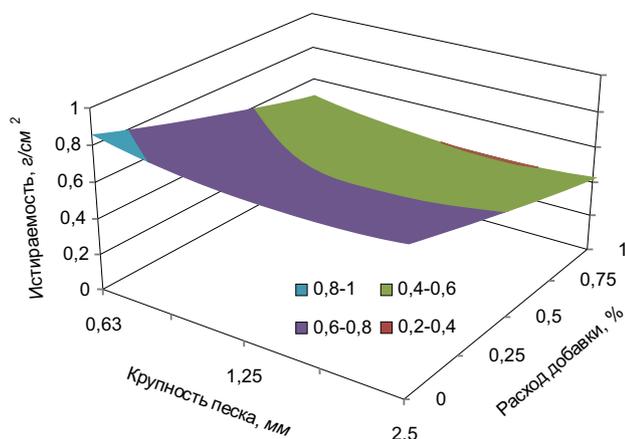


Рис. 1. Зависимость истираемости неармированного раствора от крупности песка и расхода добавки

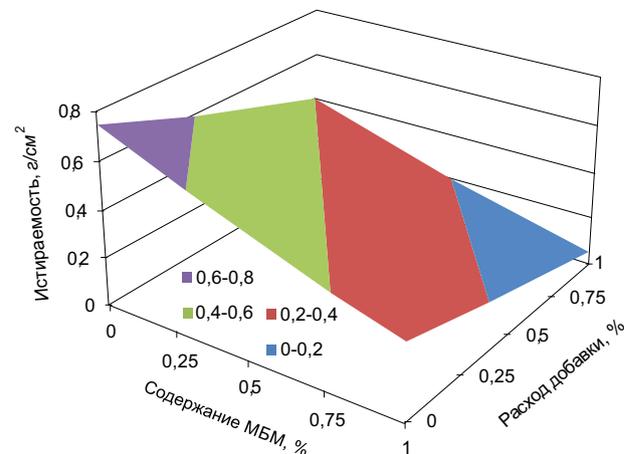


Рис. 2. Зависимость истираемости дисперсно армированного раствора при крупности песка 1,25 мм от содержания МБМ и расхода добавки

Сравнение различных видов армирующих волокон для устройства монолитных полов

Вид армирующего волокна	Расход волокна, кг/м ³ *	Стоимость 1 кг волокон, р.	Удорожание 1 м ² покрытия пола толщиной 50 мм**, р.	Снижение показателя истираемости**, %
Стальное (d=0,8–1,3 мм; l=50–60 мм)	15–30	50	56,25	50
Полипропиленовое – ВСМ (d=0,8–1,3 мкм; l=6; 12; 18 мм)	0,9–1,2	165–200	9,33	65
Базальтовое тонкое (d=13–17 мкм; l=12; 18; 24 мм)	0,9–2,7	135–160	13,27	63
Модифицированное базальтовое микроволокно – МБМ (d=8–10 мкм; l=100–500 мкм)	0,5–4,5	100	12,5	72

Примечания. * – расход волокна в 1 кг на 1 м³ растворной смеси; ** – в сравнении с неармированным цементно-песчаным раствором.

ся устройство полов покрытий [6]. Введение волокон в растворную смесь упрочняет структуру цементного камня, соответственно может значительно снизить истираемость и пыление покрытия полов на основе таких растворов. При этом упрочняется не только поверхностный слой конструкции, но и обеспечивается повышение эксплуатационных характеристик по всему объему цементного камня.

Наряду с традиционными фибрами (стальными, базальтовыми, стеклянными и т. д.) находят применение волокна, модифицированные углеродными наномодификаторами [7, 8]. Одним из видов таких волокон является модифицированная базальтовая микрофибра (МБМ). Данный материал представляет собой промышленный отход измельченной базальтовой фибры (ГОСТ 4640–2011 «Вата минеральная. Технические условия»), модифицированной гидроксидом натрия в количестве 0,05–0,1%, водой в количестве 0,3–0,5% и астраленом в количестве от 0,0001 до 0,01% от массы фибры в зависимости от назначения армируемой конструкции. Введение таких наномодифицированных волокон в растворную смесь способствует значительному упрочнению структуры цементного камня [9, 10, 11].

Цель исследования – установить влияние степени армирования цементного раствора модифицированной базальтовой микрофиброй на показатель его истираемости.

Для достижения поставленной задачи спроектирован трехфакторный эксперимент, в котором в качестве значимых факторов выбраны: X_1 – содержание МБМ, % от массы цемента, X_2 – расход добавки суперпластификатора, % от массы цемента, X_3 – крупность песка, мм. Откликом эксперимента (Y) явилась истираемость раствора (г/см²).

Содержание микрофибры варьировалось в пределах от 0 до 1% от массы цемента, дозировка суперпластификатора – 0–1% от массы цемента, крупность песка изменялась от 0,63 мм до 2,5 мм. В качестве матрицы принят цементный раствор состава: цементно-песчаное отношение 1:3; водоцементное отношение подбиралось опытным путем до установления равной подвижности марки ПЗ.

В качестве материалов для приготовления растворов применялись: портландцемент ПЦ 500 Д0 производства г. Новотроицк, «Южно-уральская Горно-перерабатывающая Компания», песок Архиповского месторождения Оренбургской области, истинная плотность $\rho_{и.п.} = 2,69$ г/см³; насыпная плотность $\rho_{н.п.} = 1,26$ г/см³, суперпластификатор «Штайнберг GROS-63MC» по ТУ 5745-008-69867132–2011, модифицированная базальтовая микрофибра производства ООО «НТЦ прикладных нанотехнологий», средний диаметр волокон составил 8–10 мкм, длина 100–500 мкм.

Приготовление дисперсно армированной смеси проводилось на территории завода ЖБИ «Степной» с использованием промышленного растворосмесителя.

Сначала осуществляли сухое гомогенное и последовательное перемешивание цемента с модифицированной микрофиброй не менее 10 мин. Затем в растворосмеситель подавали заполнитель и воду затворения, смешанную с добавкой суперпластификатора. После этого производили окончательное перемешивание дисперсно армированной растворной смеси.

Истираемость растворов определялась на образцах кубах с ребром длиной 70,7 мм по ГОСТ 13087–81 на испытательном круге ЛКИ-3 с использованием шлифзерна 16. По результатам испытаний получено уравнение регрессии и построены графические зависимости (рис. 1, 2) влияния рассматриваемых факторов на истираемость растворов.

Уравнение регрессии:

$$Y = 0,3495 + 0,019X_1^2 + 0,01X_2^2 + 0,0645X_3^2 - 0,1945X_1 - 0,1535X_2 - 0,024X_3 + 0,023X_1 \cdot X_2 + 0,0125X_1 \cdot X_3 + 0,0015X_2 \cdot X_3$$

Анализ результатов эксперимента показал, что истираемость цементного раствора варьируется от 0,852 г/см² до 0,05 г/см² и зависит в большей степени от содержания МБМ, а также расхода суперпластификатора, и в меньшей степени от крупности песка.

В составах без дисперсного армирования истираемость образцов изменяется от 0,852 г/см² до 0,395 г/см². Снижение истираемости цементных растворов обеспечивается преимущественно увеличением дозировки добавки суперпластификатора (рис. 1). Как видно на рис. 1, оптимальное значение достигается при крупности песка 1,25 мм и расходе суперпластификатора 1% от массы цемента. При крупности заполнителя более 1,25 мм при постоянном содержании добавки величина истираемости повышается.

При фиксированной крупности песка 1,25 мм, снижение истираемости происходит главным образом за счет увеличения содержания МБМ в составе раствор-

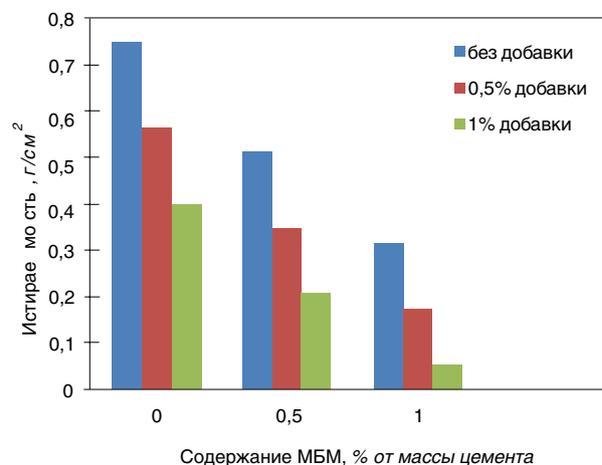


Рис. 3. Истираемость цементного раствора в зависимости от содержания МБМ и расхода добавки

ной смеси и в меньшей степени увеличением расхода суперпластификатора (рис. 2, 3). Наименьшая величина истираемости, которая составила 0,05 г/см², достигается в составах с содержанием микрофибры и суперпластификатора в количестве 1% от массы цемента и крупности песка 1,25 мм. Таким образом, можно судить о том, что совместное влияние указанных факторов формирует наиболее плотную структуру композита.

Согласно СП 29.13330.2011 (актуализированная редакция СНиП 2.03.13–88 «Полы»), истираемость мало пылящих покрытий полов должна составлять не более 0,4 г/см², а беспыльных – не более 0,2 г/см².

Таким образом, дисперсное армирование модифицированной базальтовой микрофиброй цементного раствора позволяет характеризовать его по показателю истираемости как износостойчивый материал пригодный для устройства мало пылящих покрытий полов.

Ниже приведены сравнительные характеристики различных видов армирующих волокон для устройства монолитных полов на основе цементно-песчаного раствора (см. таблицу).

Исходя из вышеизложенного, покрытие монолитных полов, выполненное на основе цементных растворов, армированных модифицированным базальтовым ми-

кроволокном, является экономически конкурентноспособным по сравнению с другими видами покрытий, дисперсно армированных волокнами. Таким образом, цементный раствор, дисперсно армированный МБМ, может с успехом применяться для устройства покрытий полов, к которым предъявляются повышенные требования к их износостойчивости.

Выводы.

1. Установлено, что дисперсное армирование цементных растворов модифицированной базальтовой микрофиброй обеспечивает повышение плотности структуры материала и, как следствие, снижение истираемости.

2. Показано, что увеличение содержания МБМ в композите на 0,5% от массы вяжущего приводит к снижению величины истираемости раствора в среднем на 46,9%.

3. Монолитное покрытие пола, выполненное на основе цементных растворов, дисперсно армированных модифицированной базальтовой микрофиброй, является износостойчивым и экономически выгодным в сравнении с аналогичными дисперсно армированными напольными покрытиями.

Список литературы

- Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С. Новые модифицированные бетоны. М.: ООО «Типография Парадиз». 2010. 258 с.
- Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат. 1990. 400 с.
- Горб А.М., Войлоков И.А. Вопросы обеспечения долговечности и эксплуатационной надежности полов производственных зданий // *Склад и техника*. 2010. № 4. С. 38–43
- Рабинович Ф.Н. Композиты на основе дисперсно армированных бетонов. Вопросы теории и проектирования, технология, конструкции. М.: АСВ. 2004. 560 с.
- Ambroise J., Rols S., Pera J. Properties of self-leveling concrete reinforced by steel fibers. Proceedings of the 3-d International RILEM Workshop on Reinforced Cement Composites. HPFRCC3. Mainz. 1999, pp. 9–17.
- Колчеданцев Л.М., Войлоков И.А., Горб А.М. Влияние технологических факторов на качество покрытий полов из фибробетона // *Строительные материалы*. 2010. № 8. С. 34–37.
- Патент РФ 2355656. Бетонная смесь / Пономарев А.Н., Юдович М.Е.; Заявл. 10.05.2007. Опубл. 20.05.2009. Бюл. № 14.
- Фаликман В.Р. Наноматериалы и нанотехнологии в современных бетонах // *Промышленное и гражданское строительство*. 2013. № 1. С. 31–34.
- Сарайкина К.А., Голубев В.А., Яковлев Г.И., Сеньков С.А., Политаева А.И. Наноструктурирование цементного камня при дисперсном армировании базальтовым волокном // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 34–38.
- Кондаков А.И., Михалева З.А., Ткачев А.Г., Попов А.И., Горский С.Ю. Модификация матрицы строительного композита функционализированными углеродными нанотрубками // *Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал*. 2014. № 4. С. 31–44. http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_4_2014.pdf (дата обращения 25.11.2015).
- Qiaohuan Cheng Beng Meng. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in organic solvents. Dublin. 2010. 176 p.

References

- Kaprielov S.S., Sheinfel'd A.V., Kardumyan G.S. Novye modifitsirovannye betony [The new modified concrete]. Moscow: Tipografiya Paradiz. 2010. 258 p.
- Batnikov V.G. Modifitsirovannye betony [The modified concrete]. Moscow: Stroizdat. 1990. 400 p.
- Gorb A.M., Voilokov I.A. Questions of ensuring durability and operational reliability of floors of production buildings. *Sklad i tekhnika*. 2010. No. 4, pp. 38–43. (In Russian).
- Rabinovich F.N. Kompozity na osnove dispersno armirovannykh betonov. Voprosy teorii i proektirovaniya, tekhnologiya, konstruktssii [Composites on the basis of dispersno reinforced concrete. Questions of the theory and design, technology, designs]. Moscow: ASV. 2004. 560 p.
- Ambroise J., Rols S., Pera J. Properties of self-leveling concrete reinforced by steel fibers. Proceedings of the 3-d International RILEM Workshop on Reinforced Cement Composites. HPFRCC3. Mainz. 1999, pp. 9–17. (In Russian).
- Kolchedantsev L.M., Voilokov I.A., Gorb A.M. Influence of technology factors on quality of coverings of floors from a fiber concrete. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 8, pp. 34–37. (In Russian).
- Patent RF 2355656. Betonnyaya smes' [Concrete mix]. Ponomarev A.N., Yudovich M.E. Declared 10.05.2007. Published 20.05.2009. Bulletin No. 14. (In Russian).
- Falikman V.R. Nanomaterials and nanotechnologies in modern concrete. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2013. No. 1, pp. 31–34. (In Russian).
- Saraikina K.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I., Sen'kov S.A., Politaeva A.I. Nanostructuring a cement stone at disperse reinforcing by basalt fiber. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 34–38. (In Russian).
- Kondakov A.I., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G., Popov A.I., Gorskiy S.Yu. Modification of a matrix of a construction composite functionalized carbon nanotubes. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. No. 4, pp. 31–44. http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_4_2014.pdf (data of access 25.11.2015). (In Russian).
- Qiaohuan Cheng Beng Meng. Dispersion of single-walled carbon nanotubes in organic solvents. Dublin. 2010. 176 p.

Г.И. БЕРДОВ, д-р техн. наук (laa@kgasu.ru),

А.Н. МАШКИН, канд. техн. наук; С.А. ВИНОГРАДОВ, инженер (semenvinogradov@yandex.ru)

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин) (630008, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113)

Высокочастотный диэлькометрический контроль процесса твердения цементных материалов

Определено изменение диэлектрических свойств цементного камня (диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери) на частоте 1,5 МГц в процессе твердения в нормальных условиях и после термической обработки. При гидратационном твердении цементного камня наряду с повышением его механической прочности происходит уменьшение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, определяемых упорядоченностью структуры и степенью энергетических связей в ней полярных молекул воды. У образцов, прошедших тепловлажностную обработку, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери выше, чем у образцов, твердевших в нормальных условиях. Наибольшее влияние на диэлектрические свойства цементного камня оказывает температура тепловлажностной обработки. Диэлькометрический анализ может быть успешно использован для определения оптимальных режимов обработки бетона.

Ключевые слова: портландцемент, гидратационное твердение, диэлькометрия, диэлектрическая проницаемость.

G.I. BERDOV, Doctor of Sciences (Engineering), A.N. MASHKIN, Candidate of Sciences (Engineering),

S.A. VINOGRADOV, Engineer (semenvinogradov@yandex.ru)

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin)

(113 Leningradskaya Street, 630008, Novosibirsk, Russian Federation)

High Frequency Dielectric Control over the Process of Cement Materials Hardening

The change in dielectric properties of cement stone (dielectric permeability and dielectric losses) at the frequency of 1.5 MHz in the course of hardening under normal conditions and after thermal treatment has been determined. In the process of hydration hardening of the cement stone, along with improving its mechanical strength, the reduction in dielectric permeability and dielectric losses, which are determined by the crystallinity and level of energy ties of water polar molecules in it, takes place. The samples that underwent steam treatment, the dielectric permeability and dielectric losses are higher than that of samples hardened under normal conditions. The temperature of steam treatment has the biggest influence on dielectric properties of the cement stone. The dielectric analysis can be successfully used for determining optimal regimes of concrete treatment.

Keywords: portland cement, hydration hardening, dielectricometry, dielectric permeability.

Диэлькометрия (или диэлектрометрия) — метод исследования структуры и свойств веществ путем определения их диэлектрических свойств [1, 2]. Из числа этих свойств, характеризующих систему цемент — вода, обычно определяют электрическое сопротивление цементного камня или цементного теста [3–9]. Между электрическим сопротивлением цементного теста и прочностью при сжатии цементного камня наблюдается линейная связь. Она не зависит от температуры твердения и водоцементного отношения [3].

Вместе с тем важную информацию о процессе гидратационного твердения портландцемента может дать определение его диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь [10, 11].

Диэлектрическая проницаемость характеризует поляризацию диэлектрика под действием электрического поля, тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) — потери в нем энергии поля. При высокочастотном диэлькометрическом анализе используются емкостные измерительные ячейки и измерители добротности. При этом экспериментально обычно определяют электрическую емкость и добротность измерительного контура. Добротность (Q) характеризует потери энергии, она тем больше, чем меньше диэлектрические потери в исследуемом материале.

В данной работе диэлькометрию использовали для исследования процесса гидратационного твердения цемента. Диэлектрические свойства воды изучены подробно. У цементных материалов диэлектрические свойства, как правило, не относятся к числу эксплуатационных. Они мало исследованы для портландцемента как в исходном, так и в гидратированном состоянии. Об их уровне можно судить по аналогии с другими силикатами и гидросиликатами, такими как воластонит, форстерит, слюда, тальк.

При взаимодействии с минералами портландцемента вода переходит в связанное состояние в составе гидросиликатов и гидроалюминатов. По уровню диэлектрических свойств можно исследовать изменение состояния

воды при гидратации цемента и формировании структуры искусственного камня.

В работе исследован портландцемент производства ОАО «Искитимцемент» (Новосибирская обл.) марки ПЦ 500 Д20. Его минералогический состав, мас. %: C_3S — 60–65; C_2S — 16–20; C_3A — 8–13; C_4AF — 10–13. Удельная поверхность 4100 $\text{см}^2/\text{г}$. Химический состав цемента, мас. %: SiO_2 — 19,1; Al_2O_3 — 6,3; Fe_2O_3 — 4,4; CaO — 68,2; MgO — 1,2; SO_3 — 0,4; ППП — 0,5.

Образцы цементного камня имели размеры $20 \times 20 \times 20$ мм. Их твердение происходило как в нормальных условиях, так и после тепловлажностной обработки (ТВО), водоцементное отношение составляло 0,27.

Определение диэлектрических свойств проведено на измерителе добротности Tesla VM-560 на частоте 1,5 МГц при температуре 20°C. Такая частота является наиболее информативной при исследовании твердых веществ, содержащих полярные молекулы воды [12].

Испытаны образцы, твердевшие в различных условиях в течение 3, 7, 14 и 28 сут. В возрасте 3 сут эти образцы, в том числе твердевшие в нормальных условиях, обладают достаточно высокой прочностью для проведения измерений. На торцевые поверхности образца наносились графитовые электроды, подключение к измерителю добротности осуществлялось посредством стальных пластин, плотно контактирующих с графитовыми электродами. Каждый образец испытан не менее четырех раз, в каждой серии испытывалось не менее трех образцов. После диэлектрических измерений эти же образцы испытывали на прочность при сжатии. Это позволяет корректно сопоставлять значения прочности и диэлектрических свойств цементного камня, которые определяются в данном случае, как и у других кристаллогидратов, главным образом, полярными молекулами воды, прочностью их связи в структуре материала, а также степенью упорядоченности этой структуры [12].

Таблица 1

Свойства	Время твердения, сут			
	3	7	14	28
Прочность при сжатии, МПа	24,9	46,5	54,2	62,6
Диэлектрическая проницаемость (ϵ)	34,3	34,8	28,2	24,5
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$)	0,746	0,721	0,731	0,665
Добротность (Q)	26	27	31	38

У образцов, твердевших в нормальных условиях, значительное увеличение прочности (с 24,9 до 46,5 МПа) происходит в интервале от 3 до 7 сут твердения. Вместе с тем диэлектрические свойства цементного камня изменяются при этом много меньше (табл. 1).

То есть энергетическое состояние молекул воды, их способность к ориентации в высокочастотном поле остается практически неизменным. По-видимому, при этом в основном протекают физические процессы, такие как сращивание кристаллов, перекристаллизация новообразований, приводящие к повышению прочности цементного камня.

От 7 до 14 сут твердения в нормальных условиях происходит увеличение прочности образцов с 34,9 до 48,3 МПа. При этом одновременно существенно уменьшается диэлектрическая проницаемость и увеличивается добротность образцов, что является следствием снижения диэлектрических потерь. Т. е., процесс упрочнения образца сопровождается усилением энергетической связи воды в структуре цементного камня.

От 14 до 28 сут происходит дальнейшее повышение прочности. При этом диэлектрическая проницаемость снижается, а добротность повышается, хотя значительно меньше, чем в интервале от 7 до 14 сут.

Следует отметить, что полученное значение диэлектрической проницаемости (ϵ) для цементного камня в возрасте 28 сут (24,2) характерно для кристаллических веществ, содержащих полярные молекулы воды. Так, в работе [12] для кристаллического гипса указано значение ϵ при частоте 1,5 МГц, равное 26, для кристаллического талька – 18. Диэлектрические потери у таких материалов повышены, при определенных частоте и температуре они имеют максимумы.

При изготовлении бетонных и железобетонных изделий в заводских условиях для ускорения набора прочности используется ТВО в различных установках, преимущественно в пропарочных камерах периодического действия. При прогреве изделий подъем температуры до 80–90°C осуществляется в течение 1,5–3 ч, затем проводится изотермическая выдержка при постоянной температуре и охлаждение в течение 2–3 ч. Общая длительность обработки составляет 6–15 ч.

В данной работе для исследования влияния температуры и длительности прогрева на свойства цементного камня использован диэлектрометрический метод.

Для оценки влияния режимов ТВО цементных образцов на их свойства при последующем твердении изменялись температура обработки (Т) и длительность изотермической выдержки (τ). При всех режимах подъем температуры осуществлялся в течение 3 ч, охлаждение – 2 ч. Использованы следующие режимы:

Режим № 1: Т = 80°C; τ = 7 ч.

Режим № 2: Т = 80°C; τ = 0 ч (без изотермической выдержки).

Режим № 3: Т = 50°C; τ = 11 ч.

У образцов, прошедших ТВО по режиму № 1, при дальнейшем твердении в нормальных условиях прочность увеличивается, возрастает добротность, а тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость снижаются (табл. 2).

Таблица 2

Свойства	Время твердения, сут			
	3	7	14	28
Прочность при сжатии, МПа	54,3	57,1	58,3	60,1
Диэлектрическая проницаемость (ϵ)	29,2	26,8	25,9	25,4
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$)	0,735	0,746	0,731	0,719
Добротность (Q)	29,2	31,4	32,9	34

Такое изменение свойств цементного камня обусловлено повышением упорядоченности его структуры и увеличением степени энергетической связи в ней полярных молекул воды.

Вода в цементном камне может находиться в следующих состояниях:

- 1) в составе гидратных новообразований;
- 2) в адсорбированном состоянии на поверхности твердых частиц;
- 3) в свободном состоянии в порах и капиллярах.

Переход воды из свободного состояния в связанное (в составе гидратных новообразований) приводит к уменьшению способности ее молекул к ориентации в высокочастотном электрическом поле, что приводит к снижению значений ϵ и $\text{tg}\delta$.

После 3 сут твердения образцов, подвергнутых термообработке по режиму № 1, их прочность при сжатии такая же, как после 14 сут твердения в нормальных условиях. Вместе с тем диэлектрическая проницаемость у образцов, прошедших термообработку, больше, а добротность меньше, чем у твердевших в течение 14 сут в нормальных условиях. То есть при одинаковой механической прочности у образцов, прошедших термообработку, структура является менее упорядоченной, связь полярных молекул воды в структуре слабее.

При дальнейшем твердении образцов, прошедших термообработку по режиму № 1, их прочность увеличивается, возрастает добротность, уменьшаются диэлектрические потери и диэлектрическая проницаемость. То есть происходит дальнейшее усиление энергетических связей воды в структуре цементного камня. Однако к 28 сут твердения рассматриваемые величины не достигают значений, соответствующих 28 сут твердения в нормальных условиях.

После термообработки по режиму № 2 значения прочности цементного камня ниже, чем при обработке с изотермической выдержкой (табл. 3).

Особенно это проявляется в ранние сроки твердения (3, 7 сут) после тепловлажностной обработки.

Следует отметить, что диэлектрические свойства образцов цементного камня при твердении после термообработки по режимам № 1 и 2 практически одинаковы, т. е. такая степень связывания полярных молекул воды в структуре цементного камня достигается самим нагревом до 80°C. Различие значений механической прочности обусловлено, по-видимому, физическими процессами, способствующими упрочнению структуры: сращивание кристаллов, перекристаллизация новообразований. При этом значения механической прочности цементного камня, обработанного по указанным режимам, после 14 и 28 сут твердения близки между собой.

Снижение температуры тепловлажностной обработки цементного камня, даже при увеличении длительности изотермической выдержки (режим № 3), приводит к значительному уменьшению прочности цементного камня (табл. 4).

При этом диэлектрическая проницаемость образцов повышена, т. е. вклад полярных молекул воды в поляризацию цементного камня в высокочастотном поле возрастает.

Таблица 3

Свойства	Время твердения, сут			
	3	7	14	28
Прочность при сжатии, МПа	38	45,6	51,6	57,9
Диэлектрическая проницаемость (ϵ)	28,7	26,8	25,9	25
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$)	0,824	0,788	0,753	0,732
Добротность (Q)	27,5	30	32	33,7

Таблица 4

Свойства	Время твердения, сут			
	3	7	14	28
Прочность при сжатии, МПа	20,5	34,9	48,3	51,4
Диэлектрическая проницаемость (ϵ)	36,3	38,6	30,6	29,2
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$)	0,81	0,773	0,751	0,723
Добротность (Q)	23,2	22,4	29,5	30,2

тает. Это может быть обусловлено меньшей степенью гидратации портландцемента в рассматриваемых условиях и менее прочной связью молекул воды в структуре образующихся кристаллогидратов.

Экспериментально определяемые значения добротности цементного камня в этом случае понижены, а расчетные величины $\text{tg}\delta$ увеличены.

С течением времени твердения прочность образцов, обработанных по режиму № 3, возрастает, тем не менее после 28 сут твердения она ниже, чем при других режимах термообработки.

Таким образом, при гидратационном твердении цементного камня наряду с повышением их механической прочности происходит изменение диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь), определяемых упорядоченностью структуры и степени энергетической связи в ней полярных молекул воды. Корреляционная связь этих показателей с прочностью может являться основой ее разрушающей оценки. У образцов, прошедших ТВО, при равных значениях прочности с образцами, твердевшими в нормальных условиях, упорядоченность структуры и связь в ней полярных молекул воды меньше, что фиксируется по значениям диэлектрических свойств. Наибольшее влияние на диэлектрические свойства оказывает температура тепло-влажностной обработки. Диэлектрический анализ может быть успешно использован для определения оптимальных режимов такой обработки бетона.

Список литературы/References

1. Заринский В.А. Диэлькометрия. Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. 210 с.
1. Zarinskiy V.A. Dielekometriya. Khimicheskaya entsiklopediya [Dielekometriya. Chemical Encyclopedia]. Vol. 2. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya. 1990. 210 p.
2. Заринский В.А., Ермаков В.И. Высокочастотный химический анализ. М.: Наука, 1970. 200 с.
2. Zarinskiy V.A., Ermakov V.I. Vysokochastotny khimicheskii analiz [The high frequency chemical analysis]. Moscow: Nauka. 1970. 200 p.
3. Lianzhen Xiao, Xiastes Wel. Early age compressive strength of pastes by electrical resistivity method and maturity method. *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition*. 2011. Vol. 22. Is. 5, pp. 983–989.
4. Topci I.B., Ugunoglu T., Hocaoglu I. Electrical conductivity of setting cement paste with different mineral admixtures. *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 28. No. 1, pp. 414–420.
5. Wei Xiaosheng, Li Zongjin, Xiao Lianzhen, Thong Wangfai. Influence of calcium sulfate state and fineness of cement on hydration of Portland cements using electrical measurement. *Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition*. 2006. Vol. 21. Is. 4, pp. 141–145.
6. Heikal M., Helmy I., El-Didamony H., El-Raouf F.A. Electrical conductivity, physico-chemical and mechanical characteristics of fly ash pozzolanic cement. *Ceramics-Silikaty*. 2004. Vol. 48. Is. 2, pp. 49–58.

7. Salem Th. M. Electrical conductivity and rheological properties of ordinary Portland cement–silica fume and calcium hydroxide–silica fume pastes. *Cement and Concrete Research*. 2002. Vol. 32. Is. 9, pp. 1473–1481.
8. McCarter William J. Effects of temperature on conduction and polarization in Portland cement mortar. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. Is. 2, pp. 411–415.
9. Levita G., Marchetti A., Gallone G., Princigallo A., Guerrini G.L. Electrical properties fluidified Portland cement mixes in the early stage of hydration. *Cement and Concrete Research*. 2000. Vol. 30. Is. 6, pp. 923–930.
10. Yoon S.S., Kim H.C., Hill R.M. The dielectric response of hydrating porous cement paste. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1996. Vol. 29. No. 3, pp. 869–875.
11. Haddad R.H., Al-Qadi I.L. Characterization of Portland cement concrete using electromagnetic waves over the microwave frequencies. *Cement and Concrete Research*. 1998. Vol. 28. Is. 10, pp. 1379–1391.
12. Водопьянов К.А. Температурно-частотная зависимость для диэлектрических потерь в кристаллах с полярными молекулами // Доклады АН СССР. 1952. Т. 94. № 5. С. 919–921.
12. Vodop'yanov P.A. Temperature and frequency dependence of the dielectric losses in crystals with polar molecules. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1952. Vol. 94. No. 5, pp. 919–921. (In Russian).

29 марта - 1 апреля
Уфа 2016

Весенний строительный форум

XX юбилейная специализированная выставка
Отопление. Водоснабжение. Вентиляция

XXI специализированная выставка
Все для строительства и ремонта

VIII специализированная выставка
Недвижимость

Место проведения:
ВАНХ-экспо
ул. Менделеева, 158

БВК ВАШ ПАРТНЕР В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

stroy@bvkeexpo.ru
www.bvkeexpo.ru

КОНТАКТЫ:
г. Уфа, ул. Менделеева, 158
+7 (347) 246-42-29
+7 (347) 246-42-37

Н.И. ГОРБУНОВ¹, канд. техн. наук (nik.iv.gorbunov@mail.ru), Т.П. СИРИНА¹, канд. техн. наук;
Е.Г. ГОНЧАРЕНКО², директор; В.В. ВИКТОРОВ¹, д-р хим. наук;
В.В. ШАЦИЛЛО³, ген. директор; Л.Н. ДРЮЧЕВСКАЯ⁴, преподаватель

¹ Челябинский государственный университет (454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129)

² Южно-Уральский центр дорожных испытаний и исследований (454091, г. Челябинск, ул. Комсомольская, 18)

³ ООО «Научно-производственное региональное объединение «Урал» (456780, Челябинская обл., г. Озерск, ул. Музрукова, 43)

⁴ Средняя общеобразовательная школа № 21 (456300, Челябинская обл., г. Миасс, ул. Лихачева, 33А)

Использование техногенных растворов от переработки ванадий-, марганецсодержащего сырья в производстве строительных материалов

Исследовано использование техногенных растворов (стоков) с высоким содержанием 50–150 г/л, образующихся при переработке ванадий- и марганецсодержащего сырья в стройиндустрии при производстве бетона и строительных растворов. С использованием метода математического планирования экспериментов с последующей обработкой результатов на компьютере изучено влияние содержания в техногенных стоках при замене воды на прочностные характеристики бетона. Полученные результаты показали эффективность использования бетонов, изготовленных с применением техногенных стоков: без тепловлажностной обработки они пригодны в безобогревных условиях твердения, например в дорожном строительстве, при изготовлении структурных растворов и в других вариантах их применения. Утилизация техногенных стоков с высоким содержанием в стройиндустрии сократит затраты на их утилизацию, снизит водопотребление, энерго- и трудозатраты при отказе от тепловлажностной обработки бетонов.

Ключевые слова: экология, техногенные растворы, переработка ванадий-, марганецсодержащего сырья, жидкие стоки, производство строительных материалов, водопотребление, матрица планирования, содержание.

N.I. GORBUNOV¹ (nik.iv.gorbunov@mail.ru), Candidate of Sciences (Engineering), T.P. SIRINA¹, Candidate of Sciences (Engineering),

E.G. GONCHARENKO², General Director, V.V. VIKTOROV¹, Doctor of Sciences (Chemistry),

V.V. SHATSILLO³, General Director, L.N. DRYUCHEVSKAYA⁴, Teacher

¹ Chelyabinsk State University (129, Brat'yev Kashirinych Street, Chelyabinsk, 454001, Russian Federation)

² South-Ural Center of Road Tests and Research (18, Komsomolskaya Street, Chelyabinsk, 454091, Russian Federation)

³ R&D and manufacturing regional organization «Ural» (43, Muzrukova Street, the town of Ozersk, Chelyabinsk Region, 456790, Russian Federation)

⁴ Secondary Comprehensive School № 21 (33A, Likhacheva Street, the City of Miass, Chelyabinsk Region, 456300, Russian Federation)

The Use of Anthropogenic Solutions from the Processing of Vanadium- Manganese-Containing Raw Materials in Production of Building Materials

The use of anthropogenic solutions (discharge) with a high salt-content (50–150 g/l) generated in the course of the processing of vanadium- and manganese-containing raw materials in construction industry when producing concrete and building mixes has been studied. The influence of salt content in anthropogenic discharges in case of water change on the strength characteristics of concrete was studied with the use of the method of mathematical planning of experiments with the subsequent processing of data by computer. The results obtained show the efficiency of using concretes produced with the use of anthropogenic discharges: without steam treatment they are suitable, when hardening without heating in road construction for example, for preparation of structural solutions and other variants of their application.

Keywords: anthropogenic solutions, processing of vanadium- and manganese-containing raw materials, liquid effluents, building materials production, water consumption.

Постиндустриальное общество столкнулось с ожидаемой проблемой – утилизацией твердых и жидких техногенных материалов, накопленных в результате деятельности различных отраслей промышленности. В нашей стране накопление только твердых техногенных материалов (ТТМ) составляет более 10^{15} кг, из которых в Челябинской области более $4 \cdot 10^{12}$ кг. Учет ТТМ в основном налажен, также разработано множество технологических приемов их утилизации, а учет и утилизация жидких техногенных материалов (ЖТМ) отстают, в связи с чем они зачастую накапливаются в искусственных водоемах, жидкая фаза отстаивается в шламонакопителях, загрязняя грунтовые воды и источники водоснабжения.

Для многих отраслей промышленности используются значительные объемы воды. В настоящее время вода становится дефицитным ресурсом. Так, в 120 странах мира на 170 тыс. заводов производится опреснение морской или загрязненной воды.

При извлечении металлов из руд, концентратов и отходов различных производств гидрометаллургическими

способами используются вода и водные растворы различных реагентов с последующим выделением более чистых соединений металлов из металлосодержащих растворов. При этом образуются отработанные техногенные растворы с высоким содержанием, требующие утилизации. Так, после выделения осадка технического оксида ванадия (V) ванадия (85–90% V_2O_5) из растворов, полученных на стадии выщелачивания ванадия из обогащенных конвертерных шлаков (14–25% V_2O_5), проводят нейтрализацию известковым молоком кислого маточного раствора (сливная вода) и пульпу, образующуюся при этом, отфильтровывают или сбрасывают в шламонакопитель. После отстаивания (ОАО «Ванадий-Тула») или фильтрации (ОАО «Чусовской металлургический завод») жидкую фазу частично используют в оборотном цикле предприятий [1, 2]. Характеристика техногенных растворов, имеющих высокое содержание от 50 до 125 кг/м³, приведена в табл. 1.

При производстве высококачественного марганцевого концентрата (55–75% Mn) из низкосортных карбонатных марганцевых руд (19–23% Mn) или из концен-

Таблица 1

№ раствора	Вид раствора	рН	Состав, г/л				
			Солеcодержание, г/л	V ₂ O ₅	Mn	Ca	Na
1-1	Фильтрат после нейтрализации кислых сливных вод известковым молоком в ОАО «Ванадий-Тула» [1, 2]	10	50	0,005	Не определялось		
1-2		10,4	125	0,005	Не определялось		
1-3		10,6	75	0,005	Не определялось		
1-4		10,5	65,4	0,022	0,008	65,4	Не определялось
2-1	То же в ОАО «Чусовской металлургический завод» [1, 2]	10,2	55	0,005	Не определялось	20	14
2-2		10,2	75	0,005	тоже	Не определялось	15
2-3		10,45	125	0,005	тоже	25	16
2-4		10,3	57,5	0,004	0,005	22,5	Не определялось
3-1	Фильтрат после отделения ВМК, полученного по солянокислотному варианту технологии	10	100	Ост.	0,005	36,1	Отсутствует
3-2		10,1	150	Ост.	0,021	54,2	Отсутствует
3-3		10	136	Ост.	0,015	49,1	Отсутствует

Таблица 2

№ п/п	Вид материала, варианты затворения и выдержки	Выдержка, ч	Подъем температуры, ч	Тепловлажностная обработка			Выдержка после ТВО, сут
				Изотермическая выдержка, ч	t, °C	Охлаждение, ч	
Цементно-песчаные растворы							
1-1	ПЦ	3	4	2	80	3	28
1-2	ШПЦ	3	4	2	90-95	3	28
Бетон							
2-1	Вариант 1	3	3	5	80	3	нет
2-2	Вариант 2	3	3	5	80	3	28

тратов их обогащения (28–32% Mn) для извлечения марганца в раствор применяют растворы соляной кислоты [3–5] с последующим осаждением марганца при добавке известкового молока. После отделения осадка высококачественного марганцевого концентрата (ВМК) маточный раствор и раствор после его промывки имеют высокое солеcодержание от 100 до 150 г/л. Такие растворы также используют частично в оборотном цикле, а из избыточной части после упаривания получают товарный продукт – хлорид кальция [3–5].

Промышленность строительных материалов потребляет значительное количество воды для производства грубой керамики, строительных растворов и бетона, к которой предъявляются такие же требования, как к питьевой.

В данной работе поставлена задача определить возможность использования техногенных растворов с высоким солеcодержанием, образующихся при переработке ванадий- и марганецсодержащего сырья, для производства строительных растворов и бетона, оптимизировать параметры технологических операций с определением прочностных характеристик получаемых изделий.

Для этой цели использованы три вида техногенных растворов (табл. 1) с высоким солеcодержанием (100–150 г/л), которые вводили взамен воды для приготовления строительных растворов или бетона. Растворы первого и второго вида – это сбросные растворы, получающиеся после нейтрализации кислых сливных вод в ОАО «Ванадий-Тула» и ОАО «Чусовской металлургический завод» (табл. 1). При высоком солеcодержании до 125–150 г/л в связи с тем, что в технологии производства второго предприятия на стадии обжига используют карбонат натрия [2], в составе второго вида растворов присутствуют ионы Na⁺. Третий вид растворов (100–150 кг/м³ солей), как описано выше,

получают при переработке марганецсодержащего сырья. Для приготовления строительных материалов применяли портландцемент М400 и (ПЦ 400) и шлакопортландцемент М300 (ШПЦ 300) Коркинского цементного завода (Челябинская обл.). При исследовании на цементно-песчаных растворах использовали стандартный вольский песок, на бетонах – песок Федоровского карьера, удовлетворяющий требованиям стандарта, а также щебень Смолинского карьера (Челябинской обл.) фракции 5–20 мм с водопоглощением 0,5–1,5% и прочностью породы (80–100) · 10⁶ Па.

Для определения влияния состава изучаемых растворов на свойства строительных материалов в ходе исследований контролировали следующие параметры:

- нормальная плотность цементного теста (далее НГ);
- срок схватывания цемента по стандартной методике;
- прочностные характеристики образцов, изготовленных с применением воды (контрольные опыты) и растворов.

Методика изготовления и испытания образцов.

Использовали следующую аппаратуру: мешалка для перемешивания цементно-песчаной растворной смеси, штыковка для укладки растворной смеси в форму, вибрационная площадка для уплотнения цементно-песчаной растворной смеси в форме с частотой колебания 3000 колебаний в минуту (50 Гц) и амплитудой 0,0035 м, камера для тепловлажностной обработки с автоматическим регулированием заданного режима. Из цементно-песчаных растворов изготавливали образцы размерами 0,04×0,04×0,16 м в трехгнездных формах.

Для определения прочностных характеристик бетона изготавливали образцы размерами 0,1×0,1×0,1 м в стандартных трехгнездных формах. Бетонную смесь

Таблица 3

№ опыта	Затворитель	Вяжущее	Количество солей к массе цемента, мас. %	НГ, %	Схватывание, ч		$R_{изг}^{ТВО}$	$R_{сж}^{ТВО}$	$R_{изг}^{ТВО+28}$	$R_{сж}^{ТВО+28}$
					Начало	Конец				
1	Вода	Шлако-портланд-цемент, М 300	0	26,5	3,7	6,5	6,15	31,5	6,69	55,9
2	Раствор 1–1*		1,7	26,5	3,8	6,5	5,49	32,5	6,84	55
3	Раствор 2–3*		1,57	27,23	1,3	2,1	4,76	39,3/на 24,7%	6,86	57,5/на 2,9%
4	Вода	Портланд-цемент, М 400	0	23,5	0,75	2	6,15	37,5	Не определялось	
5	Раствор 1–1*		1,88	25,25	0,92	1,92	6,26	34,8	Не определялось	
6	Раствор 2–3		1,64	25,5	0,83	1,58	6,65	38,4	Не определялось	
7	Раствор 3–2		2,81	25,75	0,58	1,92	5,55	38	Не определялось	

* № растворов согласно табл. 1.

Таблица 4

№ опыта	Солеосодержание в растворах, г/л		Вид раствора		Подвижность бетонной смеси, м	R^{28} , МПа	$(R^{28}/R_k) \cdot 100$, %	$R_{изг}^{ТВО}$, МПа	$(R_{изг}^{ТВО}/R_k) \cdot 100$, %	$R_{изг}^{ТВО+28}$, МПа	$(R_{изг}^{ТВО+28}/R_k) \cdot 100$, %
	код	физ	код	физ							
1	-1	50	0	3	0,09	47,87	141,9	31,7	137,8	36,85	138,25
2	-0,5	75	0,866	2	0,07	40,62	122	22	99,1	30,4	133,3
3	0,5	125	0,866	2	0,07	40,12	119	22,3	97	23	85,5
4	1	150	0	3	0,05	42	96,1	18,8	158	37,3	126,8
5	0,5	125	-0,866	1	0,07	40,12	119	22,8	99,1	26	96,6
6	-0,5	75	-0,866	1	0,05	45,7	104	17,7	148,7	36,6	124,4
7	0	100	0	3	0,09	44,5	131	29,3	127,4	33,1	123

приготавливали в лабораторной мешалке с электрическим приводом. После изготовления бетонной смеси измерялась ее удобоукладываемость посредством стандартного металлического конуса, а затем из нее формировали образцы-кубики, которые проходили в дальнейшем тепловлажностную обработку.

Тепловлажностная обработка и другие условия твердения цементно-песчаного раствора и бетона различны (табл. 2). Образцы из цементно-песчаных растворов предварительно выдерживали 3 ч; подъем температуры 4 ч; изотермическая выдержка – 2 ч; охлаждение – 3 ч. Изотермический прогрев осуществлялся при температуре 80°C для портландцемента (ПЦ) и 90–95°C для шлакопортландцемента (ШПЦ). Для бетонных образцов предварительная выдержка составляла 3 ч; подъем температуры 3 ч; изотермический прогрев при температуре 80°C 5 ч и охлаждение 3 ч. Кроме тепловлажностной обработки образцы набирали прочность в стандартных условиях при температуре 20±2°C и влажности 90–95% в специальной камере.

Образцы-балочки из цементно-песчаного раствора подвергали вначале испытанию на изгиб, затем на сжатие по стандартным методикам. Полученные после испытаний на изгиб шесть половинок-балочек испытывались на сжатие на гидравлическом прессе с помощью специальных стандартных пластин. Прочность при сжатии ($R_{сж}$) определяли как среднеарифметическое значение четырех наибольших результатов из шести испытанных образцов.

Результаты испытаний сведены в табл. 3. Далее в тексте, таблицах и рисунках приняты следующие обозначения: НГ – нормальная густота; $R_{изг}^{ТВО}$, $R_{изг}^{ТВО}$ и $R_{сж}^{ТВО}$ – прочность при изгибе или сжатии (МПа) после тепловлажностной обработки (ТВО) или еще $R_{изг}^{ТВО+28}$ и $R_{сж}^{ТВО+28}$, дополнительно выдержанных 28 сут. При изучении влияния солеосодержания исследуемых растворов на прочность строительных материалов использованы пробы растворов: проба 1–1; 2–3; 3–2.

Влияние состава используемых растворов на свойства цементного теста, прочностные характеристики изделий после тепловлажностной обработки и последующей выдержки образцов в течение 28 сут приведены в табл. 3.

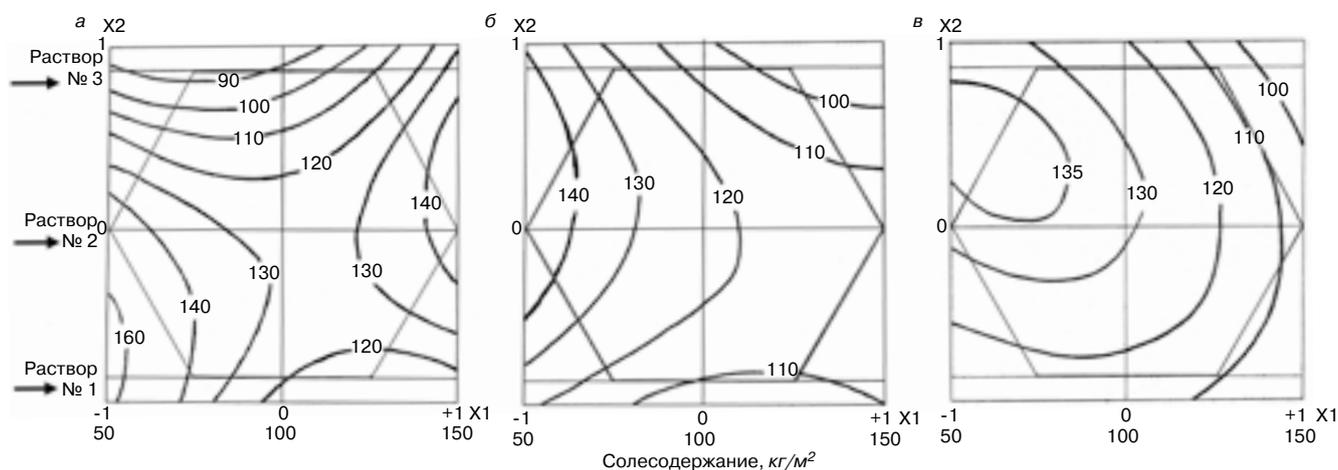
Для опытов 1 и 4 использована водопроводная вода – контрольные опыты. При затворении цементного теста с растворами введено от 1,57 до 2,81% солей по отношению к массе цемента, что привело к некоторому повышению НГ по сравнению с опытами, затворенными на воде.

Применение раствора второго вида (опыт 3) позволило сократить сроки схватывания с 3,7 ч (опыт 1) до 1,3 ч (начало схватывания) и с 6,5 до 2,1 ч (конец схватывания). Это свойство позволяет сократить продолжительность тепловлажностной обработки и увеличить производительность предприятия. Для раствора первого вида сроки схватывания одинаковы с результатами, полученными при применении воды. После тепловлажностной обработки образцов с ШПЦ 300 и ПЦ 400 и с растворами первого и второго вида (опыты 3 и 4) $R_{изг}^{ТВО}$ снижается, $R_{сж}^{ТВО}$ повышается, например для второго вида раствора на 24,7% в сравнении с опытом 1 (на воде). При последующей выдержке в течение 28 сут эти показатели практически находятся на уровне опытов, проведенных на водопроводной воде, т. е. прочностные характеристики не снижаются.

Применение для затворения ПЦ 400 (опыты 4–7) показало снижение сроков начала схватывания для раствора третьего вида (опыт 7) с 0,75 до 0,58 ч, конец схватывания для всех растворов практически мало отличается от опыта 4 (на воде). Для показателей $R_{изг}^{ТВО}$ и $R_{сж}^{ТВО}$ увеличение прочности произошло на растворе второго вида на 2,4 и 1,3%, соответственно. Однако эти колебания показателей находятся в пределах, удовлетворяющих требованиям стандартов. Следовательно, техногенные растворы, имеющие высокое солеосодержание, можно использовать для изготовления цементно-песчаных растворов.

Таблица 5

№ п/п	Отклик	B_0	B_1	B_2	B_{11}	B_{22}	B_{12}
1	R^{TBO}	29,3	-3,53	1,33	-4,05	-9,18	-3,23
2	$(R^{TBO}/R_k) \cdot 100\%$	127,4	-1,88	-14,92	20,5	-28,73	27,42
3	R^{TBO+28}	33,1	-2,85	-2,66	3,97	-6,79	1,85
4	$(R^{TBO+28}/R_k) \cdot 100\%$	123	-16,42	-0,63	9,52	-20,57	-11,55
5	R^{28}	44,5	-2,97	-1,47	0,43	-3,96	2,93
6	$(R^{28}/R_k) \cdot 100\%$	131	-13,27	5,2	-12	-16	-10,4



Изменение прочностных характеристик бетона по отношению к контрольным опытам в зависимости от вида и солесодержания техногенных растворов (% отн.): а – R^{TBO}/R_k ; б – R^{TBO+28}/R_k ; в – R^{28}/R_k , % отн.

Существуют ограничения по количеству солей, вводимых с растворами по отношению к массе цемента для бетонных изделий, армированных стальной арматурой до 2%. Превышение их содержания нивелируется добавкой ингибиторов коррозии в состав бетона, например нитрата натрия.

Эта рекомендация может быть применена при использовании растворов третьего вида с солесодержанием до 150 г/л (растворы 3–2, табл. 1), при введении которых получено 2,81% солей по отношению к массе цемента (опыт 7, табл. 3). Кроме того, возможно, зная солесодержание в техногенном растворе, рассчитать и ограничить его добавку, заменяя при этом часть жидкой фазы водопроводной водой.

При проведении дальнейших исследований использовали математические методы планирования экспериментов и обработки их результатов на компьютере по специальным программам, которые позволяют получить более полную информацию о поведении изучаемых систем по сравнению с классическим методом Гаусса–Зайделя. В данной работе использовали некомпозиционный план 2-го порядка (В.З. Бродский, Л.И. Бродский, Т.И. Голикова. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей. М.: Металлургия, 1982. 752 с.) на шестиугольнике.

Обработку результатов исследований, полученных с помощью матриц планирования, осуществляли с помощью специальных программ. Проводились следующие процедуры: оценка воспроизводимости результатов посредством критерия Кохрена; вычисление среднеквадратической ошибки эксперимента; построение уравнений регрессии; оценка значимости коэффициентов уравнений регрессии; оценка адекватности уравнений регрессии; технологическая интерпретация уравнений; построение сечений факторной поверхности; построение производных уравнений путем подстановки констант в исходные уравнения; построение по производным уравнениям частных графиков (зависимостей всех

откликов от солесодержания для трех видов технологических растворов).

В процессе обработки принята доверительная вероятность 0,95. Ошибка эксперимента не превышала 10%. Все полученные уравнения выдержали проверку на адекватность [6–10].

С помощью уравнений, сечений и графиков определили оптимальные условия изготовления строительных растворов и бетонов, затворенных техногенными растворами всех трех видов.

Для определения влияния вида и солесодержания растворов на прочностные характеристики бетона использовали план-матрицу на шестиугольнике. Особенностью этого плана является то, что один из факторов варьируется на трех, а другой на пяти уровнях. Это позволяет более подробно изучить влияние наиболее интересного фактора на большем числе уровней.

В качестве факторов приняты: X1 – солесодержание растворов, г/л; X2 – вид раствора, а в качестве уровней – 0,866 – вид раствора № 1; нулевой уровень – вид раствора № 2, +0,866 – вид раствора № 3.

Таким образом, солесодержание как наиболее интересный фактор варьируется на пяти уровнях, а вид раствора является качественным фактором и изменяется на трех уровнях.

Для проведения экспериментов согласно матрице планирования (табл. 4) использованы также все три вида растворов: вид № 1 – это проба 1–3 с солесодержанием 75 г/л; вид № 2 – проба 2–2 с солесодержанием 75 г/л и 2–3 – с солесодержанием 125 г/л; вид № 3 – проба 3–1 с солесодержанием 100 г/л; проба 3–2 – с солесодержанием 150 г/л и проба, имеющая солесодержание 50 г/л, – это разбавленная в два раза водопроводной водой проба 3–1 (табл. 1).

Для сравнения прочности образцов, изготовленных с использованием техногенных растворов, проведены контрольные замеры прочностных характеристик образцов бетона, изготовленных на водопроводной воде (R_k).

Все опыты проводили, делая замесы с целью получения бетона марки 200 (класс В15), применяя следующие материалы: портландцемент марки 400 с расходом 350 г/л; федоровский песок – 600 г/л; смолинский щебень – 1200 г/л; вода или техногенные растворы – 0,185 м³/(1000·м³).

Условия твердения образцов, проведения экспериментов и результаты определения прочностных характеристик бетона в зависимости от вида и содержания в используемых пробах растворов приведены в табл. 4. Кроме R_{TBO} , R_{TBO+28} и R^{28} приведено изменение этих величин по отношению к R_k в % в сравнении с опытами, проведенными на водопроводной воде.

Результаты исследований влияния вида раствора и его солевосодержания на прочность бетона обработаны на компьютере и получены уравнения, приведенные в кодированном выражении, показаны в табл. 5. С использованием этих уравнений построены и проанализированы графические характеристики всех откликов от солевосодержания и вида технологических растворов, которые показали, что максимум R_{TBO} для раствора первого вида получен при солевосодержании 100 г/л. Для растворов второго вида максимальное значение R_{TBO} определено для солевосодержания 50–75 г/л, а для третьего вида растворов при 85–90 г/л. Анализ зависимостей R^{28} от солевосодержания в технологических растворах показывает, что все виды растворов с увеличением солевосодержания обеспечивают марочную прочность бетона. Зависимость прироста прочности бетона по отношению к контрольным образцам, выраженным в относительных процентах, приведена на рисунке. Анализ приведенных результатов показывает, что наибольшую прочность пропаренные бетоны достигают в растворах третьего вида, которые обеспечивают марочную прочность бетона сразу после тепловлажностной обработки. Это позволяет либо снижать расход цемента на 1 м³ бетона, либо сократить длительность ТВО, или же одновременно выполнить и первое и второе.

Уравнение регрессии общего вида для двух факторов выглядит следующим образом:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2.$$

Тогда уравнение R_{TBO} с учетом вычисления коэффициентов будет представлено в виде:

$$R_{TBO} = 29,3 - 3,53x_1 + 1,33x_2 - 4,05x_1^2 - 9,18x_2^2 - 3,23x_1x_2.$$

Аналогично можно представить уравнения и для других откликов.

Из полученных результатов следует, что бетоны, получаемые с применением техногенных растворов всех исследованных видов, целесообразно подвергать ТВО, а сразу после затворения использовать для возведения монолитных бетонных и железобетонных конструкций в летнее время. Использование растворов с высоким солевосодержанием в зимнее время для возведения монолитных конструкций применяют при безобогревных методах строительства с целью снижения температуры замерзания жидкой фазы [11]. Однако для исследованных трех видов техногенных растворов требуются дополнительные испытания для подтверждения возможности применения этого варианта.

Более общая иллюстрация влияния применения исследуемых растворов на прочностные характеристики бетонов в зависимости от солевосодержания и вида растворов приведена на рисунке. Изолинии, приведенные на этих рисунках, показывают увеличение показателей R_{TBO} , R_{TBO+28} и R^{28} на 10–40% в сравнении с бетонными образцами, изготовленными с использованием водопроводной воды. Незначительное снижение R_{TBO} и R_{TBO+28} для раствора

второго вида (рисунок, а) связано, по-видимому, с присутствием в растворах ионов натрия.

Несмотря на то что на рисунке, а наблюдается снижение прочности на 10% по отношению к контрольному образцу ($R_k=20$ МПа) для растворов второго вида, в которых присутствуют натрийсодержащие соли (табл. 1) следует отметить, что введение натрийсодержащих солей (например, NaCl) применяется в качестве противоморозных добавок в производстве бетонов и строительных растворов в зимний период, что обеспечивает непрерывное проведение строительных работ.

Область применения полученных уравнений (табл. 5) ограничена шестиугольниками, обозначенными на рисунках, а, б, в. Кроме того, изолинии можно воспринимать как вероятный ход изменения откликов, так как в качестве второго фактора принят качественный – вид техногенного раствора. Более строго и точно зависимость можно построить вдоль линий, указанных стрелками по оси ординат для каждого вида растворов.

Таким образом, результаты исследований и их обработка показали, что наиболее благоприятные условия твердения бетонов для всех трех видов растворов безобогревные [12, 13]. Это позволяет изготавливать монолитные конструкции в построечных условиях или применять техногенные растворы для устройства бетонного основания в дорожном строительстве с последующим покрытием асфальтобетоном. Кроме того, рекомендуется использовать такие растворы в производстве штукатурных растворов, при подготовке оснований под полы в жилых и общественных зданиях, а также в качестве стяжки в производстве рулонной кровли.

Проведенные исследования, их обработка и полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

1. Показана возможность использования техногенных растворов с высоким солевосодержанием от 50 до 150 г/л, образующихся в результате переработки ванадий-, марганецсодержащего сырья для производства строительных растворов и бетона.

2. Изучены свойства строительных материалов на цементах при затворении и последующем твердении образцов, изготовленных с применением трех видов техногенных растворов с солевосодержанием 50–150 г/л. Показано, что после окончания всего технологического цикла прочностные характеристики образцов на изгиб и сжатие находятся практически на уровне образцов, затворенных на водопроводной воде.

3. При изучении влияния солевосодержания в техногенных растворах на прочностные характеристики бетонов использованы математические методы планирования экспериментов и обработка их результатов по специальной программе на компьютере. Эксперименты и их последующая обработка показали:

– наибольшую прочность пропаренным бетонам обеспечивает затворение их на растворах третьего вида, полученных при переработке марганецсодержащего сырья, что позволяет снизить расход цемента на 1 м³ бетона, или снизить длительность тепловлажностной обработки, или выполнить и то и другое одновременно;

– полученные результаты позволяют сделать очень важный вывод – бетоны, изготовленные с применением техногенных растворов с высоким солевосодержанием 50–150 г/л, не требуют тепловлажностной обработки, что сокращает энерго- и трудозатраты при возведении бетонных и железобетонных конструкций в летнее время;

– наиболее рациональные условия применения техногенных растворов – это безобогревные условия твердения бетонов, что позволяет рекомендовать их использование в построечных условиях для устройства бетонного основания, в дорожном строительстве с последующим покрытием асфальтобетоном, при подготовке оснований под полы в жилых и общественных зданиях, при

изготовлении штукатурных растворов, а также в качестве стяжки в производстве рулонной кровли.

4. Использование техногенных растворов с высоким содержанием позволяет сократить затраты на их утилизацию, сократить водопотребление в производстве строительных материалов, а также сократить энерго-и трудозатраты при изготовлении бетонов за счет отказа от тепловлажностной обработки в производственных условиях.

Список литературы

1. Сирина Т.П., Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Слободин Б.В., Красненко Т.И. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 238 с.
2. Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Добош В.Г., Рабинович М.Е., Красненко Т.И. Комплексная переработка ванадиевого сырья. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 416 с.
3. Хитрик С.И., Гасик М.И., Кучер А.Г. Получение низкофосфористых марганцевых концентратов. Киев: Техника, 1969. 200 с.
4. Патент РФ 2138571. *Способ переработки марганцевых руд и концентратов* / Сирина Т.П., Мизин В.Г., Батюшев Э.С., Гайдт Д.Д., Уткин Ю.В., Ганза Н.А., Котрехов В.А., Первушин А.В., Лосинский А.Ф. Заявл. 21.04.1998. Опубл. 27.09.1999. Бюл. № 27.
5. Чернобровин В.П., Мизин В.Г., Сирина Т.П., Дашевский В.Я. Комплексная переработка карбонатного марганцевого сырья. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009. 294 с.
6. Бухман А.В. О применении обобщенных полиномов для построения алгоритмов распознавания свойств К-значных функций, заданных полиномами // *Дискретная математика*. 2012. Т. 24:4. С. 66–69.
7. Григорьев Ю.Д. Методы оптимального планирования эксперимента: линейные модели М.: Лань, 2015. 320 с.
8. Сучков А.П. Формирование системы целей для ситуационного управления // *Системы и средства информатики*. 2013. Т. 23. № 2. С. 2–4.
9. Синецын И.Н., Синецын В.И. Аналитическое моделирование нормальных процессов в стохастических системах со сложными нелинейностями // *Информатика и ее применение*. 2014. Т. 8. Вып. 3. С. 2–4.
10. Сидняев Н.И. Теория планирования эксперимента и анализ статистических данных. М.: Юрайт, 2012. 339 с.
11. Рыжков И.Б. Основы научных исследований и изобретательства. М.: Лань, 2012. 224 с.
12. Старчуков Д.С. Высокомарочные бетоны ускоренного твердения на основе жидких отходов органической природы // *Бетон и железобетон*. 2011. № 5. С. 17–19.
13. Муртазаев С.-А.Ю., Исламова З.Х. Эффективные мелкозернистые бетоны с использованием золошлаковых смесей // *Бетон и железобетон*. 2008. № 3. С. 27–29.

References

1. Siren T.P., Mizin V. G., Rabinovich E.M., Slobodin B.V., Krasnenko T.I. Izvlechenie vanadija i nikelja iz othodov teplojelektrostantsij [Extraction of vanadium and nickel from waste of thermal power plants]. Yekaterinburg: UrO RAN. 2001. 238 p. (In Russian).
2. Mizin V. G., Rabinovich E.M., Siren T.P., Dobosh V.G., Rabinovich M.E., Krasnenko T.I. Kompleksnaja pererabotka vanadievogo syr'ja [Complex processing of vanadic raw materials]. Yekaterinburg: UrO RAN. 2005. 416 p. (In Russian).
3. Hitrik S. I., Gasik M. I., Driver A.G. Poluchenie nizkofosforistykh margancevykh koncentratov [Polucheniyе of low-phosphorous manganese concentrates]. Kiev: Tehnika. 1969. 200 p. (In Russian).

4. Patent RF 2138571. *Sposob pererabotki margancevyh rud i koncentratov* [Way of processing of manganese ores and Concentrates]. Sirina T.P., Mizin V. G., Batyushev E.S., Gaydt D.D., Utkin Yu.V., Hansa N. A., Kotrekhov V.A., Pervushin A.V., Losinsky A.F. Declared 21.04.1998. Published 27.09.1999. Bulletin No. 27. (In Russian).
5. Chernobrovin V.P., Mizin V. G, Sirina T.P., Dashevsky V. Ya. Kompleksnaja pererabotka karbonatnogo margancevogo syr'ja [Complex processing of carbonate manganese raw materials]. Cheljabinsk: Izdatel'skij centr JuUrGU. 2009. 294 p. (In Russian).
6. Buchmann A.W. About application of the generalized polynoms for creation of algorithms of recognition of properties of the To-unit functions set by polynoms. *Diskretnaja matematika*. 2012. T. 24:4, pp. 66–69. (In Russian).
7. Grigoriev YU.D. Metody optimal'nogo planirovaniya jeksperimenta: linejnye modeli [Methods of optimum planning of experiment: linear models]. Moscow: Lan'. 2015. 320 p. (In Russian).
8. Suchkov A. P. Formation of system is more whole for situational management. *Sistemy i sredstva informatiki*. 2013. Vol. 23. No. 2. С. 2–4. (In Russian).
9. Sinitsyn I. N., Sinitsyn V. I. Analytical modeling of normal processes in stochastic systems with difficult not linearities. *Informatika i ee primeneniye*. 2014. Vol. 8. No. 3, pp. 2–4. (In Russian).
10. Sidnyaev N.I. Teoriya planirovaniya jeksperimenta i analiz statisticheskikh dannyh [Theory of planning of experiment and analysis of statistical data]. Moscow: Jurajt. 2012. 339 p. (In Russian).
11. Ryzhkov I.B. Osnovy nauchnyh issledovaniy i izobretatel'stva [Bases of scientific researches and invention]. Moscow: Lan'. 2012. 224 p. (In Russian).
12. Starchukov D. S. High-branded concrete of the accelerated curing on the basis of liquid waste of the organic nature. *Beton i zhelezobeton*. 2011. No. 5, pp. 17–19. (In Russian).
13. Murtazayev S.-A.Yu., Islamova Z.Kh. Effective fine-grained concrete with use the zoloshlakovykh of mixes. *Beton i zhelezobeton*. 2008. No. 3, pp. 27–29. (In Russian).

АГЕНТСТВО РАЙОННО-УНИВЕРСИТАРСКОГО ОБЛАСТНОГО ЦЕНТРА

14–16 апреля

Специализированная выставка
СТРОЙИНДУСТРИЯ СИБИРИ
СОВРЕМЕННЫЙ ДОМ
ЖКХ. ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

• СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
• НОВИНКИ ОТРАСЛИ
• ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ

КОНТАКТНЫЕ ДАННЫЕ

т. (3812) 40-80-09
www.arvd.ru

Омск, Областной ЭКСПОЦЕНТР,
ул. 70 лет Октября, 25/2

Б.П. ХАСЕН, канд. техн. наук (dir@ipkon.kz), Ж.П. ВАРЕХА, канд. техн. наук (prgum@ipkon.kz), С.Н. ЛИС, инженер (snlis@yandex.kz)

ТОО «Институт проблем комплексного освоения недр» (100019, Казахстан, г. Караганда, ул. Ипподромная, 5)

Силикатный анкерный закрепитель

Представлены результаты разработки нового анкерного закрепителя, который используется в горной промышленности в качестве связующего материала для закрепления анкерных стержней в шпуре при креплении горных выработок. На основании исследования прочностных свойств цементного камня в зависимости от времени твердения и температуры, микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа разработан силикатный анкерный закрепитель, эффективно работающий при низкой температуре (до -10°C). В состав закрепителя входит расширяющая добавка, способствующая увеличению объема смеси до 5,5%, что в условиях замкнутого пространства уплотняет структуру силикатного камня и тем самым повышает его прочность. В отличие от органических анкерных закрепителей разработанный состав нетоксичен и не воспламеняется. Начаты промышленные испытания силикатного анкерного закрепителя.

Ключевые слова: анкерный закрепитель, расширяющая добавка, микрорентгеноспектральный анализ, этtringит.

B.P. KHASSEN, Candidate of Sciences (Engineering) (dir@ipkon.kz), Zh.P. VAREKHA, Candidate of Sciences (Engineering) (prgum@ipkon.kz), S.N. LIS, Engineer, (snlis@yandex.kz)

TOO Institute of Problems of Complex Development of Mineral Resources (5, Ippodromnaya Street, 100019, Karaganda, Kazakhstan)

Silicate Anchor Fixer

Results of the development of a new anchor fixer which is used in the mining industry as bonding material for fixing rod stud in the hole when the mine support is executed. On the basis of the study of strength properties of the cement stone depending on the hardening time and temperature, microscopic and X-ray microanalysis the silicate anchor fixer effectively operating at low temperatures (up to 10°C) has been developed. The fixer composition includes an expansion agent facilitating the increase in the volume of mixture up to 5% that, under conditions of the closed space, compacts the structure of silicate stone and thereby increases its strength. Unlike organic anchor fixer the developed composition is non-toxic and non-flammable. Industrial testing of the silicate fixer started.

Keywords: anchor fixer, expansion agent, X-ray microanalysis, ettringite.

Анкерному креплению горных пород более ста лет. В настоящее время трудно найти подземный рудник, где анкерование не является нормой. В мировой практике накоплен значительный опыт применения анкерного крепления в различных горно-геологических условиях для выработок различного технологического назначения, в том числе при строительстве туннелей, мостов и дорог [1, 2].

Анкерные закрепители используются в горной промышленности в качестве связующего материала для закрепления анкерных стержней в шпуре при креплении горных выработок. Основной их функцией является обеспечение механизма передачи нагрузки между горной массой и усиливающим элементом (анкерным стержнем). В настоящее время используются анкерные закрепители преимущественно на основе органических материалов, в основном полиэфирных смол, и реже составы на цементной основе [3, 4].

Обзор научно-технической информации показывает, что большее внимание уделяется исследованиям новых конструкций анкеров, стендовым и промышленным испытаниям и численному моделированию системы анкер – горная масса [3, 5, 6]. Практически отсутствуют публикации о физико-химических исследованиях свойств анкерных закрепителей. Из анализа технологических характеристик различных типов закрепителей [7–9] следует, что прочность анкеров, закрепленных составом на цементной основе, несколько выше, чем закрепленных на эпоксидной смоле. При этом стоимость последних на один-два порядка выше. Если способность цементного бетона успешно работать в течение более ста лет доказана практикой эксплуатации сооружений, то данные о состоянии полиэфирных смол через 20–30 лет в бетоне отсутствуют. Недостатками этих закрепителей являются высокая токсичность и пожароопасность, сложность их транспортировки и хранения, а также снижение вяжущих свойств при температуре ниже $+10^{\circ}\text{C}$ и полное их отсутствие при отрицательных температурах.

Целью данной работы являлась разработка безопасного анкерного закрепителя, лишённого перечислен-

ных недостатков и работающего при отрицательной температуре; при этом затвердевание такого закрепителя должно происходить в течение 30–45 с, и уже через 10 мин закрепитель должен иметь прочность на одноосное сжатие не менее 15 МПа. В качестве материалов для такого закрепителя можно использовать неорганические вещества.

Исследование свойств цементного камня. При взаимодействии шлакопортландцемента с раствором щелочного силиката его частицы гидратируются, с другой стороны, раствор щелочного силиката, взаимодействуя со шлаком и образующимися оксидами и гидроксидами и другими малорастворимыми солями, связывает их, образуя прочные соединения. Для исследований были изготовлены образцы цементного камня и определена их прочность на одноосное сжатие согласно ГОСТ 24941–81 с помощью прибора-пробника БУ-39.

Схватывание смеси происходит в течение 30–40 с. Уже через 10 мин после схватывания прочность камня достигает 17–19 МПа (рис. 1), а через три часа она соответствует марочной прочности цемента $\sigma_{сж}=40$ МПа. Однако в первые полтора часа нарастание прочности цементного камня нестабильно и сопровождается даже временным ее снижением. Это связано с протеканием в

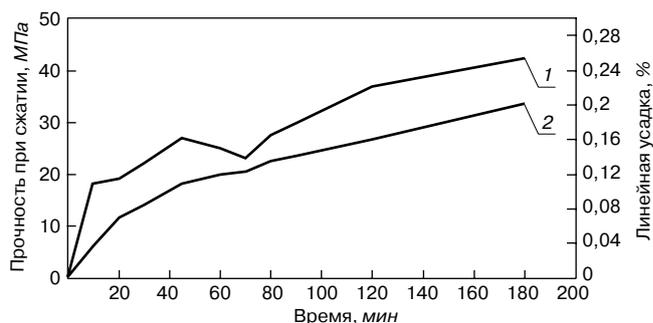


Рис. 1. Зависимость прочности при сжатии (1) и линейной усадки (2) образцов от времени твердения

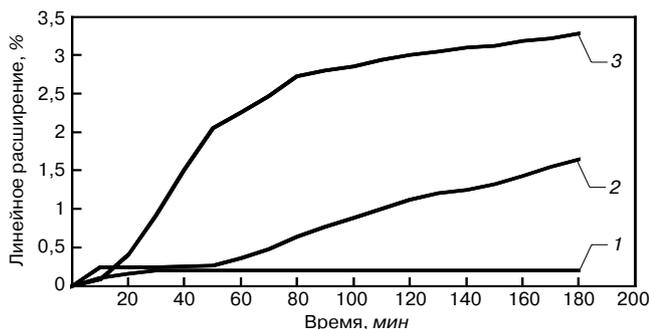


Рис. 2. Расширение образцов во времени в зависимости от температуры: 1 – 13°C; 2 – 18°C; 3 – 22°C

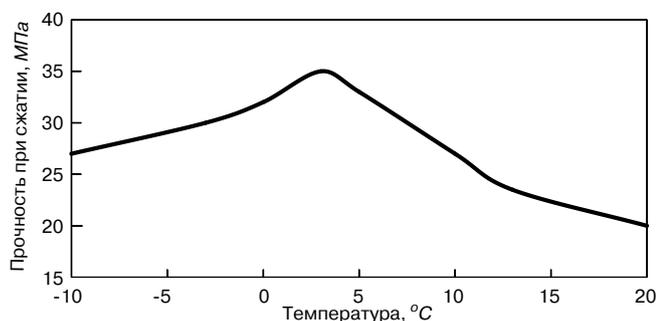


Рис. 3. Зависимость прочности минерального камня ($\sigma_{сж}$) от температуры окружающей среды (t) через 10 мин после схватывания

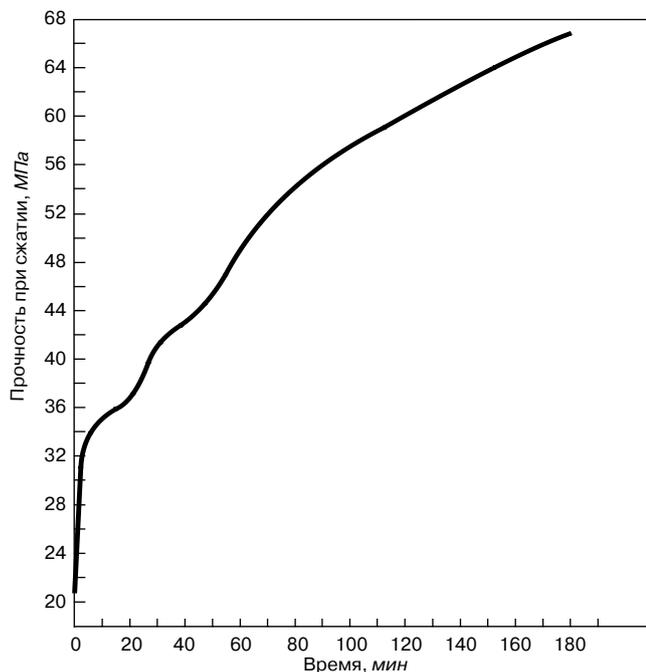


Рис. 4. Изменение прочности образцов во времени при температуре 3°C

этот период процесса усадки, сопровождающегося усадочными деформациями, появлением микротрещин, пор, снижением адгезии и т. д. Измерение усадочных деформаций показало, что линейная усадка за тот же период (три часа) составляет 0,2% (рис. 1).

Для компенсации усадочных деформаций и увеличения скорости набора прочности необходимо, чтобы быстротвердеющая цементная смесь была расширяющейся. Это позволяет значительно улучшить качественные характеристики смеси в начальный период твердения.

Исходя из результатов проведенных исследований в качестве расширяющего материала выбрана алюми-

натно-сульфатная добавка, обеспечивающая расширение как в пластичном, так и в затвердевшем состоянии. Расширение растворов, содержащих алюминатно-сульфатные добавки, происходит в результате взаимодействия алюмо- и сульфатсодержащих фаз с образованием кристаллогидратов этtringита ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – гидросульфалюмината кальция) [10].

Для измерения свободного линейного расширения образцов из минеральной смеси использовался индикатор часового типа, закрепленный на лабораторном штативе. Цена деления индикатора составляла 0,01 мм. Измерение расширения производилось на образцах цилиндрической формы диаметром 0,038 м и высотой 0,025 м. При таком способе измерения фиксируется линейное расширение (усадка) только в затвердевшем состоянии; т. е. расширение, происходящее в еще незатвердевшем растворе, остается незафиксированным. Результаты проведенных измерений представлены на рис. 2.

Проведенные исследования показывают значительное влияние температуры смеси на расширение и прочность образцов. При температуре 22°C расширение происходит с задержкой и начинается примерно через 60 мин после изготовления образца. Общее линейное расширение через сутки составляет 3,1%. При снижении температуры до 18°C скорость расширения резко возрастает. Расширение начинается практически сразу после изготовления образца и через сутки составляет 5,5%. При снижении температуры до 13°C практически все расширение происходит в еще незатвердевшем состоянии и фиксируемое расширение не превышает 0,5%. При дальнейшем снижении температуры расширение образцов не фиксируется. Таким образом, при снижении температуры до 13°C достигается практическое разделение фазы расширения и фазы затвердевания, что способствует повышению прочности цементного камня.

Влияние температуры на прочность цементного камня определялась через 10 мин после схватывания. Результаты проведенных исследований показаны на рис. 3.

Проанализировав рис. 3, можно заключить, что наибольшую первоначальную прочность имеют образцы при температуре окружающей среды 2–4°C (до 35 МПа), возрастающая на 75% по сравнению с прочностью при температуре 20°C. При отрицательной температуре (от 0 до -10°C) цементный камень также имеет высокую прочность ($\sigma_{сж}$ = 27–32 МПа), в среднем в 1,5 раза выше, чем при комнатной температуре. Следует отметить, что для экспериментов все образцы изготавливались и хранились в специальных закрытых формах диаметром 0,03 м, сдерживающих расширение и имитирующих условия шпура.

Поскольку при ускоренном твердении увеличиваются внутренние напряжения в твердеющем цементном камне, были проведены исследования изменения прочности цементного камня во времени при температуре 3°C, так как при этой температуре наблюдается наибольшая скорость твердения. Результаты этих исследований показаны на рис. 4.

Установлено, что нарастание прочности цементного камня происходит очень интенсивно и без временного падения прочности, в отличие от смеси без расширяющей добавки. Марочную прочность (40 МПа) цементный камень набирает уже через 40 мин, а через три часа она превышает 60 МПа.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что выбранный состав смеси обладает высокой потенциальной прочностью и удовлетворяет всем предъявленным требованиям. Диапазон температуры эффективного применения разработанной смеси составляет от -10 до 25°C. На состав данного силикатного закрепителя получен Евразийский патент [11].

Микрорентгеноспектральный анализ цементного камня. Объектом исследования являлся цементный камень,

Таблица 1

№ спектра	Химический состав, %													Расчетный минеральный состав, %		
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	SnO ₂		Итого	H ₂ O
1	0,52	9,54	12,59	34,68	2,22		0,79	35,71	1,50		0,91			98,46	1,54	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ – 34; CaO·MgO·SiO ₂ – 37; 2CaO·SiO ₂ ·0,9H ₂ O – 12; SiO ₂ – 7
2					48,95			32,36					0,76	82,07	17,93	CaSO ₄ ·1,7H ₂ O – 96
3	11,51		0,47	20,64	22,48	0,22	0,24	19,29				0,45	0,3	75,58	24,42	CaSO ₄ ·2H ₂ O – 46; Na ₂ O·2SiO ₂ ·2H ₂ O – 31; этtringит – 6
4		0,78	1,06	25,13				68,94			0,23	0,9	1,02	98,07	1,94	3CaO·SiO ₂ ·0,2H ₂ O – 83; 2CaO·SiO ₂ – 10
5		1,71	17,14	2,07				47,46	1,34		1,95	24,51	0,92	97,73	2,27	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ – 75; 3CaO·SiO ₂ ·3H ₂ O – 11
6		0,83	1,08	25,86				67				0,86	1,01	96,65	3,36	6CaO·SiO ₂ ·0,5H ₂ O – 90; гелениты – 5
7				1,55	52,41			34,7						88,65	11,34	CaSO ₄ ·H ₂ O – 95
8	4,31	0,74	1,19	12,24	2,51	0,35		11,63	0,71			0,5		34,18	Пора	Na ₂ O·2SiO ₂ ·2H ₂ O – 52; этtringит – 15; 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O – 12
9	9,13	0,3	0,3	20,73	25,33		0,15	17,96						73,89	26,1	CaSO ₄ ·2H ₂ O – 52; Na ₂ O·2SiO ₂ ·2H ₂ O – 32; этtringит – 4
10			0,63	32,05				61,64				0,62		94,93	5,06	2CaO·SiO ₂ ·0,5H ₂ O – 96; гелениты – 3
11		1,54	22,5	1,47				45,14	0,67	0,48	0,67	23,68		96,15	3,85	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ – 72; 3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O – 13

Таблица 2

№ спектра	Химический состав, %													Расчетный минеральный состав, %
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	SnO ₂	Итого	H ₂ O	
1	4,02	0,75	1,2	43,18		4,67	0,19	11,44	0,21	1,47		67,13	32,87	SiO ₂ ·2H ₂ O – 45; Na ₂ O·2SiO ₂ ·2H ₂ O – 14; 3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O – 12; этtringит – 15
2	4,06	1,08	4,01	29,16	0,77	4,76	0,51	23,9		3,01	1,03	72,3	27,71	CaO·SiO ₂ ·2,5H ₂ O – 43; SiO ₂ ·2H ₂ O – 5; Na ₂ O·2SiO ₂ ·2H ₂ O; этtringит – 15
3	3,33	1,29	0,91	39,26		4,27	0,35	12,38		0,55		62,34	37,66	SiO ₂ ·2H ₂ O – 38; 3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O – 16; Na ₂ O·2SiO ₂ ·2H ₂ O – 11; H ₂ O – 11; этtringит – 11
4	3,46	0,49	0,65	36,79		3,48	0,24	13,2		0,39		58,71	41,3	SiO ₂ ·2H ₂ O – 34; 3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O – 19; Na ₂ O·2SiO ₂ ·2H ₂ O; H ₂ O – 18; этtringит – 7
5	4,46	0,43	2,21	26,77		6,88	0,26	22,91		1,29		65,12	34,87	3CaO·2SiO ₂ ·3H ₂ O – 29; SiO ₂ ·2H ₂ O – 9; Na ₂ O·2SiO ₂ ·2H ₂ O – 15; H ₂ O – 9; этtringит – 27

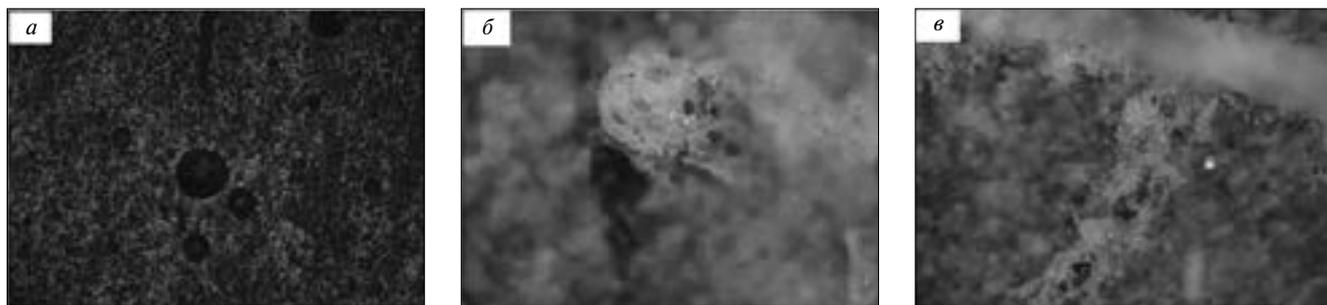


Рис. 5. Структура цементного камня: а – из смеси без расширяющей добавки ($\times 50$); б – из смеси с расширяющей добавкой, кристаллогидраты внутри поры ($\times 200$); в – из смеси с расширяющей добавкой, кристаллогидраты в капилляре ($\times 500$)

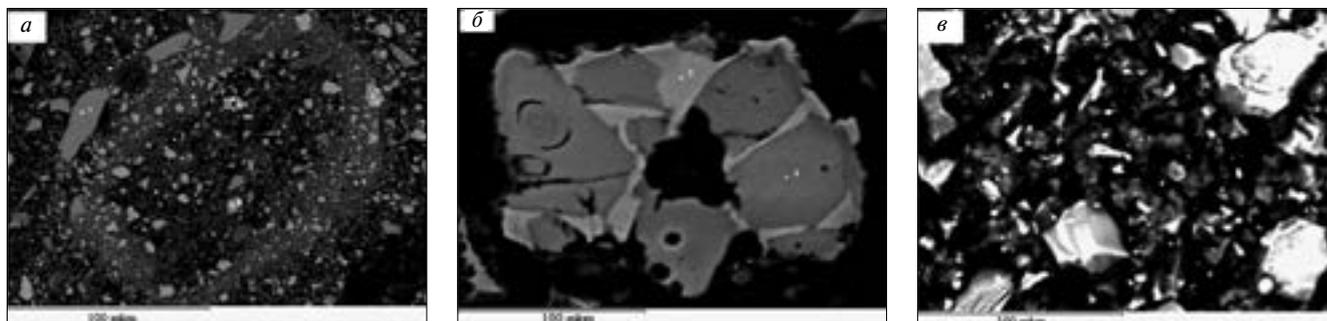


Рис. 6. Микроструктура образцов цементного камня с расширяющей добавкой, изготовленных при температуре: 20°C – а, б (образец 1); 5°C – в (образец 2)

затворенный щелочным силикатом и приготовленный при температуре 5 и 20°C. Для исследований использованы следующие приборы: микроскоп Axiovert 200M (Германия), электронно-зондовый микроанализатор JEOL (Япония). Изготовление аншлифов выполнено на шлифовально-полировальных станках фирмы LECO (США). Количественная оценка структуры минеральных фаз проведена с помощью программы Видео-Тест-Структура (Россия, г. Санкт-Петербург). При пересчете данных микрорентгеноспектрального анализа на минеральный состав цементного камня использован метод формульных количеств [12].

Доменные шлаки по составу близки к цементным смесям [13]. Из-за быстрого охлаждения гранулированные доменные шлаки приобретают заметную гидравлическую активность и отличаются высоким содержанием стеклообразной фазы, которая повышает химическую активность шлаков [14].

Микроскопические исследования показали, что цементный камень из смеси без расширяющей добавки имеет пустые поры и трещины (рис. 5, а). В цементном камне из смеси с расширяющей добавкой поры (рис. 5, б) и капилляры (рис. 5, в) заполнены кристаллами гидратов.

На рис. 6, а и б представлены микрофотографии образца 1, изготовленного при температуре 20°C; на рис. 6, в – образца 2, полученного при 5°C, с указанием позиций отдельных фаз, микрорентгеноспектральный анализ которых представлен в табл. 1 (образец 1) и табл. 2 (образец 2). В этих же таблицах приведены минеральные составы цементного камня, полученные методом формульных количеств. Для приведения массовой концентрации оксидов к 100% в табл. 1 (графа 16) и табл. 2 (графа 14) введено расчетное содержание воды. Это обусловлено тем, что реакции гидратации минералов доменного шлака и цемента являются важным этапом создания прочности цементного камня [15, 16].

Введенные расчетные количества воды вполне соответствуют образованию гидросиликатов кальция, гидратированных геленитов и гипса, а также этtringита – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, представленных в табл. 1 и 2. Этtringит занимает примерно вдвое больший объем по сравнению с суммой объемов реагирующих веществ:

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ из цементного клинкера и $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [17]. В частности, подтверждением присутствия в порах кристаллогидратов (рис. 5, б) являются данные микрорентгеноструктурного анализа (позиция 8, рис. 6, а), которые фиксируют наличие до 15% этtringита и 12% гидратированного алита в поре, в то время как в других позициях образца 1 расчетное содержание этtringита находится в пределах 4–6%. В образце 2, полученном при 5°C, расчетное содержание этtringита на отдельных минералах достигает 7–27%. Увеличение содержания этtringита в образце 2 можно объяснить замедлением схватывания гипса, повышением растворимости гидратированных извести и гипса при низкой температуре.

Следует отметить фиксацию гидратированного кремнезема при расчете минерального состава образца 2. Авторы [18] полагают, что присутствие высокодисперсных минеральных частиц, в том числе микрокремнезема, улучшает физико-механические свойства композиционных материалов, их прочностные свойства и способствует направленному формированию макро- и микроструктуры цементного камня.

Таким образом, на основании исследования прочностных свойств цементного камня в зависимости от времени твердения и температуры, их микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа разработан силикатный анкерный закрепитель, эффективно работающий при низкой температуре (до -10°C). В состав этого закрепителя входит расширяющая добавка, способствующая увеличению объема смеси до 5,5%, что в условиях замкнутого пространства уплотняет структуру силикатного камня и тем самым повышает его прочность. В отличие от органических анкерных закрепителей этот закрепитель нетоксичен и не воспламеняется. В настоящее время проводятся стендовые и промышленные испытания силикатного анкерного закрепителя.

Список литературы

1. Bertuzzi R. 100-Year design life of rock bolts and shotcrete. The Australian Local Government Infrastructure. Yearbook. 2010, pp. –6.
2. Oreste P. Distinct analysis of fully grouted bolts around a circular tunnel considering the congruence of

- displacements between the bar and the rock // *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*. 2008. Vol. 45, pp. 384–396.
3. Mijia Yang, Yiming Zhao, Nong Zhang. Creep behavior of epoxy-bonded anchor system // *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*. 2014. Vol. 67, pp. 96–103.
 4. Мартиросов Г.М., Лазарев А.Д., Кудряшов А.Г., Лейпунский Б.Ф. Анкеровка гладких стержней раствором на напрягающем цементе // *Бетон и железобетон*. 2001. № 4. С. 27–29.
 5. Windsor C.R. Rock reinforcement systems // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 1997. Vol. 34 (6), pp. 919–951.
 6. Samir Maghous, Denise Bernaud, Eduardo Couto. Three-dimensional numerical simulation of rock deformation in bolt-supported tunnels: A homogenization approach // *Tunnelling and Underground Space Technology*. 2012. Vol. 31, pp. 68–79.
 7. Villascusa E., Varden R., Hassell R. Quantifying the performance of resin anchored rock bolts in the Australian underground hard rock mining industry // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 2008. Vol. 45, pp. 94–102.
 8. Хасен Б.П., Лис С.Н., Вареха Ж.П. Развитие и совершенствование анкерной крепи // *Комплексное использование минерального сырья*. 2012. № 2. С. 13–23.
 9. Laura Blanco Martín, Michel Tijani, Faouzi Haddj-Hassen, Aurilien Noiret. Assessment of the bolt-grout interface behaviour of fully grouted rockbolts from laboratory experiments under axial loads // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 2013. Vol. 63, pp. 50–61.
 10. Вареха Ж.П., Лис С.Н., Магзумов А.Е. Разработка быстротвердеющего минерального состава для закрепления анкерных стержней в шпуре. *Труды Карагандинского государственного технического университета*. 2006. № 2. С. 17–18.
 11. Патент ЕА № 014323. *Закрепитель анкерных стержней, патронированный, минеральный* / Бектурганов Н.С., Хасен Б.П., Вареха Ж.П., Лис С.Н. Заявл. 09.02.2009. Оpubл. 29.10.2010. Бюл. № 5.
 12. Авидон В.П. Коэффициенты для минералогических и петрохимических пересчетов. М.: Недра, 1976. 160 с.
 13. Бойкова А.И. Микрорадиационный анализ в химии цемента // *Строительные материалы*. 2007. № 3. / *Наука*. С. 5–9.
 14. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов н/Д: Феникс, 2007. 368 с.
 15. Естемесов З.А., Султанбеков Т.К., Шаяхметов Г.З. Особенности механизма твердения цемента в присутствии ДПП // *Новое в химии и технологии силикатных и строительных материалов: Сб. научных тр.* Алматы: ЦЕЛСИМ. 2001. Вып. 1. С. 7–21.
 16. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М: Стройиздат, 1979. 476 с.
 17. Козлова В.К., Вольф А.В. Анализ причин позднего появления этtringита в цементном камне // *Ползуновский вестник*. 2009. № 3. С. 176–181.
 18. Торпишев Ш.К., Шайгурманов Е.Т., Тлеуленова Г.Т. Технологические особенности наполнения вяжущих на основе цемента тонкодисперсными минеральными добавками // *Научный журнал. Павлодарский гос. университет им. С. Торайгырова: Наука и техника Казахстана*. 2003. № 4. С. 127–130.
- References**
1. Bertuzzi R. 100-Year design life of rock bolts and shotcrete. The Australian Local Government Infrastructure. Yearbook. 2010, pp. 1–6.
 2. Oreste P. Distinct analysis of fully grouted bolts around a circular tunnel considering the congruence of displacements between the bar and the rock. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*. 2008. Vol. 45, pp. 384–396.
 3. Mijia Yang, Yiming Zhao, Nong Zhang. Creep behavior of epoxy-bonded anchor system. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*. 2014. Vol. 67, pp. 96–103.
 4. Martirosov G.M., Lazarev A.D., Kudryashov A.G., Leipunskii B.F. Anchoring of smooth cores solution on the straining cement. *Beton i zhelezobeton*. 2001. No. 4, pp. 27–29. (In Russian).
 5. Windsor C.R. Rock reinforcement systems. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 1997. Vol. 34 (6), pp. 919–951.
 6. Samir Maghous, Denise Bernaud, Eduardo Couto. Three-dimensional numerical simulation of rock deformation in bolt-supported tunnels: A homogenization approach. *Tunneling and Underground Space Technology*. 2012. Vol. 31, pp. 68–79.
 7. Villascusa E., Varden R., Hassell R. Quantifying the performance of resin anchored rock bolts in the Australian underground hard rock mining industry. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 2008. Vol. 45, pp. 94–102.
 8. Khasen B.P., Lis S.N., Varekha Zh.P. Development and improvement anchor fix. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2012. No. 2, pp. 13–23. (In Russian).
 9. Laura Blanco Martín, Michel Tijani, Faouzi Haddj-Hassen, Aurilien Noiret. Assessment of the bolt-grout interface behaviour of fully grouted rockbolts from laboratory experiments under axial loads. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 2013. Vol. 63, pp. 50–61.
 10. Varekha Zh.P., Lis S.N., Magzumov A.E. Development of quick-hardening mineral structure for fixing of anchor cores in the shot. *Works of the Karaganda State Technical University*. 2006. No. 2, pp. 17–18. (In Russian).
 11. Patent EA № 014323. *Zakrepitel' ankernykh stержней, patronirovanniy, mineral'nyy*. [Fixer of anchor cores, patronirovanny, mineral.] Bekturganov N.S., Khasen B.P., Varekha Zh.P., Lis S.N. Declared. 09.02.2009. Published 29.10.2010. Bulletin. No. 5. (In Russian).
 12. Avidon V.P. Koeffitsienty dlya mineralogicheskikh i petrokhimicheskikh pereschetov. [Coefficients for mineralogical and petrochemical recalculations] Moscow: Nedra. 1976. 160 p.
 13. Boykova A.I. The micro-ray spectral analysis in cement chemistry. *Stroitel'nye Materialy*. 2007. No. 3. *Application Nauka*, pp. 5–9. (In Russian).
 14. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. Stroitel'nye materialy iz otkhodov promyshlennosti. [Construction materials from waste of the industry]. Rostov-on-Don: Feniks. 2007. 368 p.
 15. Estemesov Z.A., Sultanbekov T.K., Shayakhmetov G.Z. Features of the mechanism of curing of cement in the presence of DPP. *New in chemistry and technology of silicate and construction materials. Collection of scientific works*. Almaty: TsELSIM. 2001. Vol. 1, pp. 7–21. (In Russian).
 16. Volzhenskiy A.V., Burov Yu.S., Kolokol'nikov V.S. Mineral'nye vyazhushchie veshchestva. [The mineral knitting substances] Moscow: Stroyizdat. 1979. 476 p.
 17. Kozlova V.K., Vol'f A.V. The analysis of the reasons of late emergence of an ettringite in a cement stone. *Polzunovskii vestnik*. 2009. No. 3, pp. 176–181. (In Russian).
 18. Torpishchev Sh.K., Shaigurmanov E.T., Tleulenova G.T. Technological features of filling knitting on the basis of cement fine mineral additives. *Nauchnyi zhurnal. Pavlodarskii Gos. Universitet im. S. Toraygyrova: Nauka i tekhnika Kazakhstana*. 2003. No. 4, pp. 127–130. (In Russian).

Подробнее можно ознакомиться с требованиями на сайте издательства <http://www.rifsm.ru/page/7>

MosBuild

Самая крупная в России
выставка строительных и
отделочных материалов

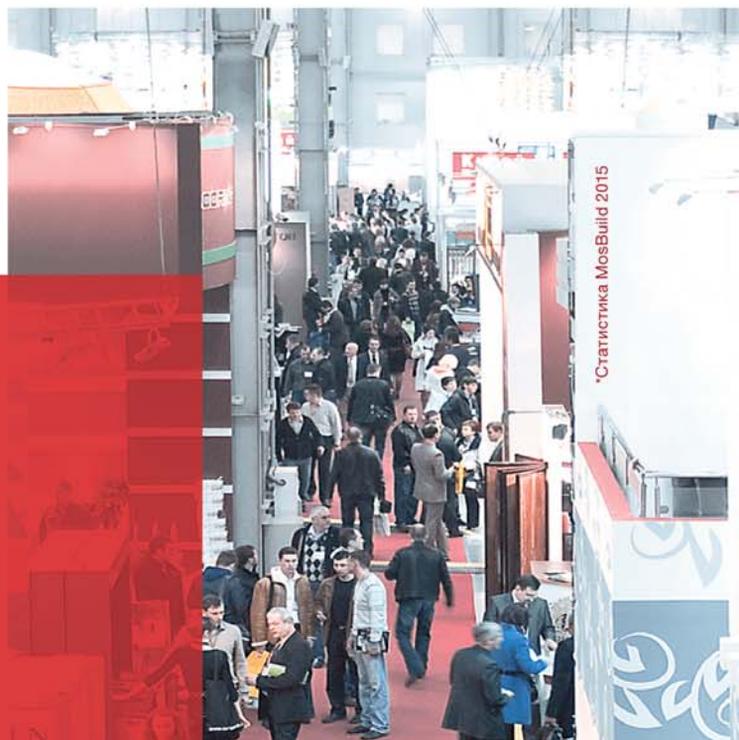
Представьте
свою продукцию
потенциальным
клиентам

Посетители выставки*

69 518 специалистов из

80 регионов России

> 40 000 посетителей ищут
новых поставщиков на MosBuild



5–8 апреля 2016

Россия, Москва
ЦВК «Экспоцентр»
на Красной Пресне



Организатор
Группа компаний ITE
+7 (495) 935-73-50
mosbuild@ite-expo.ru



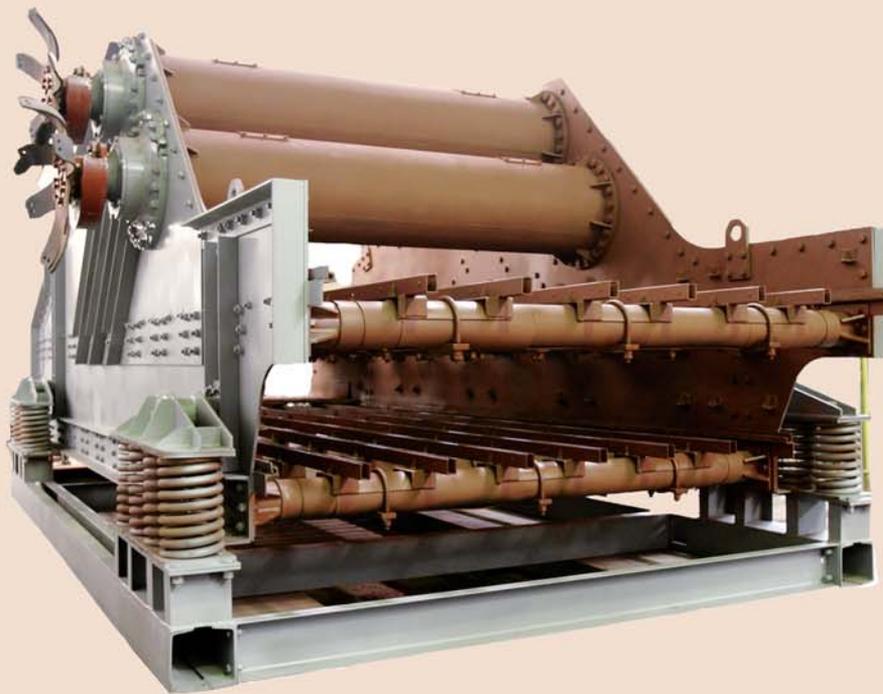
Забронируйте стенд

www.mosbuild.com



“Механобр”: 100 лет по пути инноваций
(1916 - 2016)

**Надежное и эффективное оборудование
для промышленности
нерудных строительных материалов**



НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ



Россия, Санкт-Петербург

www.mtspb.com

телефон: (812) 331 02 42