

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ[®] №1-2



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 1955 г.

WWW.RIFSM.RU

ЯНВАРЬ-ФЕВРАЛЬ

2017 г. (745)

HRIZOPRO

СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ ДОБАВКА В ЦМА



экономика – 40% от лидера продаж



расход – ниже на 30% от лидера продаж



**единственная добавка в ЦМА – НЕ ПОДВЕРЖЕНА
сгоранию в смесительном барабане**



**единственная добавка в ЦМА – УСТОЙЧИВА к
механическому излому в процессе перемешивания**



ООО «Ас-Тик КП»

ПОСТАВКА ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТИВОНАЛИПАЮЩИХ
ФУТЕРОВОЧНЫХ ПЛАСТИН – ППФП-АСТИКИ
ДЛЯ ЭКСКАВАТОРНОГО, ТРАНСПОРТНОГО И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

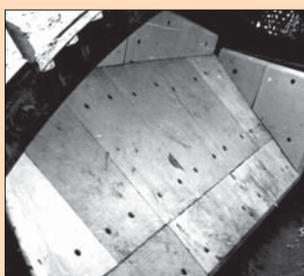


ООО «Ас-Тик КП» – «ЛИДЕР ОТРАСЛИ 2014 г.»

Национальный сертификат Л110.9N20/14209 за высокий вклад в развитие российской экономики, добросовестную уплату налогов, достижение высоких экономических показателей в отраслевом рейтинге по ОКВЭД 25.24.9 «Предоставление услуг в области производства пластмассовых деталей».

Проблема налипания материала на рабочие поверхности оборудования решена!

Противоналипающие полимерные футеровочные пластины ППФП-Астики – эффективное средство борьбы с налипанием различных материалов на рабочие поверхности экскаваторного, транспортного и технологического оборудования.



ППФП-Астики обладают:

- ◆ низким коэффициентом трения;
- ◆ высокой гидрофобностью, износостойкостью, ударпрочностью, химической стойкостью;
- ◆ широким температурным диапазоном эксплуатации.

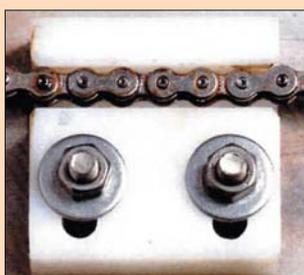


ППФП-Астики выпускаются по ТУ-2246-001-22711279–2008 различных размеров, технологичны, надежны в эксплуатации.

Эффективность ППФП-Астики подтверждается долговременной успешной эксплуатацией в качестве облицовки рабочих поверхностей различного технологического оборудования.



ООО «Ас-Тик КП» осуществляет на договорных условиях выпуск и поставки ППФП-Астики различной износостойкости и долговечности, оказывает необходимые консультации, связанные с выбором ППФП-Астики для конкретных условий эксплуатации экскаваторного, транспортного и технологического оборудования и их эффективным внедрением в производство, а также совместно с заводами металлоконструкций производит в заводских условиях выпуск новых бункеров, оборудованных ППФП-Астикой.



ООО «Ас-Тик КП»

Тел./Факс: (495) 718-48-12 E-mail: astik_kp@mail.ru; ppfp_astiki@mail.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

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ® № 1–2

Основан в 1955 г.

(745) январь/февраль 2017 г.

Главный редактор:

ЮМАШЕВА Е. И.,
 инженер-химик-технолог,
 почетный 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,
 академик РАН
 (Санкт-Петербург)

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

ГОРИН В. М.,
 канд. техн. наук, президент Союза
 производителей керамики 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»®, 2017

**Доклады IX Международной конференции «Нанотехнологии в строительстве»,
 17–21 марта 2017 г., Шарм-эль-Шейх, Египет**

Р. ХЕЛА, Л. БОДНАРОВА, Т. ЯРОЛИМ, М. ЛАБАЙ

**Возможность диспергирования углеродных нанотрубок
 с помощью ультразвука 4**

Г.И. ЯКОВЛЕВ, Ю.О. МИХАЙЛОВ, Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ,
 О. КИЗИНИЕВИЧ, П.А. ТАЙБАХТИНА, Ю.А. БАЛОБАНОВА

**Строительная керамика, модифицированная дисперсиями
 многослойных углеродных нанотрубок 10**

К.А. КИСЛЯКОВ, Г.И. ЯКОВЛЕВ, Г.Н. ПЕРВУШИН

**Свойства цементной композиции с применением боя
 керамического кирпича и микрокремнезема 14**

Л.А. УРХАНОВА, С.Л. БУЯНТУЕВ, С.А. ЛХАСАРАНОВ,
 А.Б. ХМЕЛЕВ, А.А. УРХАНОВА

**Модификация цемента и бетона углеродными наноматериалами,
 полученными из угольного кека 19**

А.Э.М.М. ЭЛЬРЕФАИ, И.А. ПУДОВ, Г.И. ЯКОВЛЕВ,
 С.А. СЕНЬКОВ, А.Ф. БУРЬЯНОВ

**Комбинирование добавок различного генезиса
 для повышения эффективности модификации цементных бетонов 26**

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

**Многокритериальная оптимизация состава теплоизоляционного
 автоклавного газобетона, модифицированного дисперсией
 углеродных нанотрубок 31**

К.А. САРАЙКИНА, В.А. ШАМАНОВ, В.А. ГОЛУБЕВ, Г.И. ЯКОВЛЕВ

**Прогнозирование долговечности базальтофибробетона,
 модифицированного наноструктурными добавками 41**

В.Г. СОЛОВЬЕВ, А.В. ЕРЕМИН, Д.М. ЕЛИСЕЕВ, А.Ф. БУРЬЯНОВ

Повышение водостойкости гипсового вяжущего парафиновой эмульсией 45

В.В. СТРОКОВА, Д.Д. НЕЦВЕТ, В.В. НЕЛЮБОВА, И.В. СЕРЕНКОВ

**Свойства композиционного вяжущего
 на основе наноструктурированной суспензии 50**

В.Г. ХОЗИН, Р.К. НИЗАМОВ, Л.А. АБДРАХМАНОВА

**Модификация строительных полимеров (поливинилхлорида и эпоксидных)
 однослойными углеродными нанотрубками 55**

Современные бетоны: наука и практика

В.И. КАЛАШНИКОВ, О.В. ТАРАКАНОВ

О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения 62

С.Н. ТОЛМАЧЕВ, Е.А. БЕЛИЧЕНКО

**Влияние вовлеченного воздуха на свойства дорожных бетонов
 и фибробетонов 68**

Т.А. МУХАМЕДИЕВ, А.И. ЗВЕЗДОВ

**Особенности расчета прочности железобетонных конструкций,
 усиленных композитными материалами 73**

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

STROYMATERIALY® № 1-2

Founded in 1955

(745) January/February 2017

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),
Academician 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)

LESVIK 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)

Reports of the IX International conference «Nanotechnologies in construction», 17-21 March 2017, Sharm-el-Sheikh, Egypt

- R. HELA, L. BODNAROVA, T. JAROLIM, M. LABAJ
**Carbon Nanotubes Dispersion, Concentration,
and Amount of Ultrasound Energy Required** 4
- G.I. YAKOVLEV, Yu.O. MIKHAILOV, Yu.N. GINCHITSKAYA,
O. KIZINIEVICH, P.A. TAIBAKHTINA, Yu.A. BALOBANOVA
**The Construction Ceramics Modified by Dispersions
of Multi-Walled Carbon Nanotubes** 10
- K.A. KISLYAKOV, G.I. YAKOVLEV, G.N. PERVUSHIN
**Properties of Cement Composition with Addition
of Crushed Clay Brick and Microsilica** 14
- L.A. URKHANOVA, S.L. BUYANTUEV, S.A. LKHASARANOV,
A.B. KHMELEV, A.A. URKHANOVA
**Modification of Cement and Concrete with Carbon Nanomaterials Obtained
from Coal Cake** 19
- A.E.M.M. ELREFAEI, I.A. PUDOV, G.I. YAKOVLEV, S.A. SENKOV, A.F. BURYANOV
Combining Additives of Various Genesis for Enhancing Modification of Concrete 26
- S.V. LEONT'EV, V.A. SHAMANOV, A.D. KURZANOV, G.I. YAKOVLEV
**Multiobjective Optimization of the Lightweight Autoclaved Aerated Concrete
Modified with Carbon Nanotubes Dispersions** 31
- K.A. SARAYKINA, V.A. SHAMANOV, V.A. GOLUBEV, G.I. YAKOVLEV
**Prediction of Durability Basaltfiberconcrete Modified
with Nanostructural Additives** 41
- V.G. SOLOVYEV, A.V. EREMIN, D.M. ELISEEV, A.F. BURYANOV
Improvement of Water Resistance of Gypsum Binder by Paraffin Emulsion 45
- V.V. STROKOVA, D.D. NETSVET, V.V. NELUBOVA, I.V. SERENKOV
Properties of Composite Binder Based on Nanostructured Suspension 50
- V.G. KHOZIN, R.K. NIZAMOV, L.A. ABDRAKHMANOVA
**Modification of Construction Polymers (Polyvinylchloride and Epoxy)
by Single-wall Carbon Nanotubes** 55
- Modern concretes: science and practice**
- V.I. KALASHNIKOV, O.V. TARAKANOV
About the Use of Complex Additives in Concretes of a New Generation 62
- S.N. TOLMACHEV, E.A. BELICHENKO
Influence of Entrained Air on Properties of Road Concrete and Fibrous Concrete 68
- T.A. MUKHAMEDIEV, A.I. ZVEZDOV
**Features of Calculation of Durability of Reinforced Concrete
Structures Strengthened with Composite Materials** 73
- G.A. KORABLEVA, S.V. VAVRENYUK
**Rock Refuse of Coal Mining with a High Potential Reaction Capability
in Light Mortars and Concretes** 78
- N.K. ROZENTAL, V.F. STEPANOVA, G.V. CHEKHNY
About Maximum Admissible Content of Chlorides in Concrete 82

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

Г.А. КОРАБЛЁВА, С.В. ВАВРЕНЮК

Отвальная порода угледобычи с высокой потенциальной реакционной способностью в легких растворах и бетонах 78

Н.К. РОЗЕНТАЛЬ, В.Ф. СТЕПАНОВА, Г.В. ЧЕХНИЙ

О максимально допустимом содержании хлоридов в бетоне 82

В.Н. ВЕРНИГОРОВА, С.М. САДЕНКО

О нестационарности физико-химических процессов, протекающих в бетонной смеси 86

Материалы и оборудование

М.К. КАБАНОВА, С.А. ТОКАРЕВА, П.П. УВАРОВ

Основные критерии – безопасность, экологичность и долговечность строительных материалов 90

А.А. КУСТОВ, А.М. ИБРАГИМОВ

Математические модели технических тканей с покрытием 94

В.Г. КУЗНЕЦОВ, Н.Н. КИСЕЛЕВ, Е.В. КОЧЕТОВ, И.П. КУЗНЕЦОВ

Снижение влияния липкости горных пород и сырьевых материалов на работоспособность оборудования за счет применения ППФП-Астики 99

Результаты научных исследований

Е.В. КОРОЛЕВ, А.Н. ГРИШИНА, А.П. ПУСТОВГАР

Поверхностное натяжение в структурообразовании материалов. Значение, расчет и применение 104

А.А. ПАК, Р.Н. СУХОРУКОВА

Особенности технологии газобетонных изделий и предложения по ее совершенствованию 110

Н.И. КОЖУХОВА, Д.Н. ДАНАКИН, И.В. ЖЕРНОВСКИЙ

Особенности получения геополимерного газобетона на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭЦ 113

Международная научно-практическая конференция «Строительные материалы, конструкции и сооружения XXI века» (Информация) 118

Stroitel'nye Materialy No. 1–2

V.N. VERNIGOROVA, S.M. SADENKO

About Nonstationarity of Physical-Chemical Processes Occurring in Concrete Mix 86

Materials and equipment

M.K. KABANOVA, S.A. TOKAREVA, P.P. UVAROV

Main Criteria are Safety, Ecological Compatibility and Durability of Building Materials 90

A.A. KUSTOV, A.M. IBRAGIMOV

Mathematical Models of Technical Fabrics with Coating 94

V.G. KUZNETSOV, N.N. KISELEV, E.V. KOCHETOV, I.P. KUZNETSOV

Reducing the Influence of Stickiness of Rocks and Raw Materials on Working Efficiency of Equipment Due To Application of PFPF-Astiki 99

Results of scientific research

E.V. KOROLEV, A.N. GRISHINA, A.P. PUSTOVGAR

Surface Tension in Structure Formation of Materials. Significance, Calculation, and Application 104

A.A. PAK, R.N. SUKHORUKOVA

Features of Technology of Gas Concrete Products and Proposals for Its Enhancement 110

N.I. KOZHUKHOVA, D.N. DANAKIN, I.V. ZHERNOVSKY

Features of Producing Geopolymeric Gas Concrete on the Basis of Fly Ash of Novotroitskaya TPS 113

The International Scientific-Practical Conference «Building Materials, Constructions and Designs of XXI Century» (Information) 118

УДК 691.32-022.532

Р. ХЕЛА, Ph.D., Л. БОДНАРОВА, Ph.D., Т. ЯРОЛИМ, Ph.D.-student, М. ЛАБАЙ, Ph.D.-student
Технологический университет Брно (Чешская Республика, 60200, г. Брно, Вевери, 95)

Возможность диспергирования углеродных нанотрубок с помощью ультразвука

Описываются возможности и проблемы диспергирования наночастиц. Углеродные нанотрубки (УНТ) все шире используются во многих отраслях, например в медицине, фармацевтике, электронике, а также в строительстве. Благодаря наночастицам появляется возможность улучшать свойства таких материалов, как покрытия, бетон и др. УНТ образуют скопления, которые весьма тяжело подвергаются диспергированию. В научной литературе описывается несколько способов диспергирования наночастиц. Сюда относится использование интенсивного механического помола (размельчения), ультразвука, использование поверхностно-активных веществ, гидродинамическая кавитация или комбинация приведенных методов. Дается описание контроля меры диспергирования УНТ с помощью UV/Vis спектрометра при их обработке ультразвуком. Вышеназванным способом определялись оптимальные параметры диспергирования. Полученные данные были использованы для подготовки водной суспензии УНТ и поверхностно-активных веществ, которые использовались для приготовления испытываемых образцов из цементных растворов. Проводились испытания для определения физико-механических параметров цементных растворов, содержащих УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, цементный бетон, гидродинамическая кавитация, дисперсии, UV/Vis спектроскопия.

Для цитирования: Хела Р., Боднарлова Л., Яролим Т., Лабай М. Возможность диспергирования углеродных нанотрубок с помощью ультразвука // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 4–9.

R. HELA, Ph.D., L. BODNAROVA, Ph.D., T. JAROLIM, Ph.D.-student, M. LABAJ, Ph.D.-student
Brno University of Technology (Faculty of Civil Engineering) (95, Veveri, Brno, 60200, Czech Republic)

Carbon Nanotubes Dispersion, Concentration, and Amount of Ultrasound Energy Required

This article describes the possibilities and difficulties of carbon nanotube dispersion. Carbon nanotubes (CNT) have become a widely used material in medicine, pharmaceuticals, electronics, and also in the construction industry. Thanks to using nanoparticles, we are able to improve the properties of ordinary materials such as coatings and concrete. CNT forms bundles which are not easy to disperse. The literature describes several ways to disperse CNT, for example, through intense mechanical grinding (ball mill), ultrasound (US energy), use of surfactants, hydro cavitation, or a combination of the above mentioned methods. This article describes the control of dispersion by ultrasound, with observation of the dispersion level through UV/Vis spectroscopy. Thus we established the optimal parameters of the dispersion. The data was then used to prepare the suspension water, CNT, and surfactants, which were then used for the preparation of cement mortars for the test specimens. The specimens were observed for their physical mechanical characteristics.

Keywords: carbon nanotubes, concrete, hydrodynamic cavitation, dispersion, UV/Vis spectroscopy.

For citation: Hela R., Bodnarova L., Jarolim T., Labaj M. Carbon nanotubes dispersion, concentration, and amount of ultrasound energy required. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 4–9. (In Russian).

В настоящее время мировой рынок не предлагает большого количества новых материалов, которые можно было бы вводить в цементные композиты (бетоны) для повышения их прочностных характеристик, долговечности и уменьшения выбросов углекислого газа. В связи с технологическим прогрессом в широкой области научных дисциплин (химия, физика, ИТ, оптика и др.) появляется возможность изготавливать наночастицы подходом «снизу-вверх» (bottom up). Подход «снизу-вверх» при изготовлении наночастиц является, без сомнения, революционным в области инженерии материалов благодаря возможности получения конечного продукта, точно соответствующего определенным параметрам. Нанотехнология является одной из наиболее развиваемых отраслей за последние два десятилетия, касающейся практически всех областей науки [1–4]. Углеродные наночастицы имеют привилегированное положение в области нанотехнологий благодаря своим уникальным характеристикам. Поэтому исследование их влияния на строительные материалы было вызовом для инженеров-материаловедов. И именно бетон, как наиболее используемый строительный материал, представляет интерес для исследования влияния наночастиц [5–8]. Одновременно при более подробном исследовании углеродных нанотрубок возникли вопросы, которые необходимо решить еще до их использования, — диспергирование наночастиц, стабильность суспензии УНТ и нанотоксичность [9–10].

At present, there are not that many new materials on the global market available as components for cement composites (concrete) which would increase their strength properties, durability, and decrease their carbon footprint. Thanks to the technological progress in a wide spectrum of scientific disciplines (chemistry, physics, IT, optics, and others) today it is possible to create nanoparticles through a bottom-up approach. The bottom-up approach to the production of nanoparticles is without doubt a breakthrough in material engineering and it is thanks to this possibility we can accurately define the parameters of the final product. Nanotechnology is one of the most widely expanding areas of study of the last two decades and it is spreading through all the science disciplines [1–4]. Carbon nanoparticles have a privileged position in the field of nanotechnology thanks to their unique characteristics. Hence, the testing of their influence on building materials has been a challenge that material engineering (and material engineers) could not refuse. And where else to start with the implementation of nanoparticles into the building materials then but with the most often used building material — concrete [5–8]. With a detailed examination of carbon nanotubes, new questions have arisen and they need to be resolved before they come into general use such as the dispersion of the nanoparticles, CNT suspension stability, and nanotoxicity [9–10].

Carbon Nanotubes (CNT) are formed by graphene sheets bundled in cylindrical rolls at a length of 1 to

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой графеновые слои, свернутые в цилиндр, длиной от 1 до 100 мкм. Образование углеродных нанотрубок было впервые установлено японским ученым Sumio Iijima в 1991 г. [11]. УНТ изготавливаются с помощью электрической дуги, лазерной абляции и химическим пиролизом углеродов в контакте с металлическим катализатором, которые в настоящее время чаще всего используются. УНТ обладают исключительными физико-механическими свойствами [12, 13]. В зависимости от количества графеновых слоев различают однослойные (ОУНТ) и многослойные (МУНТ) углеродные нанотрубки. ОУНТ имеют внешний диаметр 5–12 нм, а их оболочка представляет собой один слой графенового «листа». МУНТ имеют обычно больше слоев графеновых «листов», внутренний диаметр 5–15 нм, внешний до 100 нм. УНТ благодаря своим размерам подвергаются влиянию сил Ван-дер-Ваальса, что приводит к образованию скоплений, которые весьма сложно разъединить. Если для диспергирования скоплений нанотрубок использовать энергию ультразвука, может произойти повреждение их стенок и, таким образом, уменьшение ожидаемого положительного действия от введения наночастиц в цементный композит. Другие физико-механические свойства нанотрубок: модуль упругости до 1 ТПа; прочность при растяжении 11–63 ГПа; средняя плотность 1300 кг/м³; удельная поверхность 70–400 м²/г [14, 15].

Диспергирование УНТ. К наиболее часто используемым методам диспергирования наночастиц относятся: ультразвуковые (ультразвуковой кавитатор, ультразвуковая ванна); механическое измельчение; гидрокавитация при совместном использовании суперпластифицирующих добавок или поверхностно-активных веществ. В научной литературе приведены примеры использования комбинаций вышеперечисленных методов. Поверхностно-активные вещества используются в качестве профилактики слипания диспергированных наночастиц, а также способствуют диспергированию УНТ в случае использования ультразвука или механического измельчения [16–18]. В случае использования поверхностно-активных веществ необходимо соблюдать следующее условие: их химический состав не должен влиять на схватывание и твердение цементного композита.



Рис. 1. Ультразвуковой кавитатор Bandelin Sonopuls HD 3200

Fig. 1. Bandelin Sonopuls HD 3200

100 μm. It was a Japanese scientist, Sumio Iijima, who in 1991 first identified the formation of carbon nanotubes [11]. CNT are produced by the electric arc method, laser ablation, and chemical vapour deposition, which is currently the one most widely used. Carbon nanotubes have unique physico-mechanical characteristics [12, 13]. Based on the number of walls, they are either single walled carbon nanotubes (SWCNT) or multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). The single walled carbon nanotubes have an outer diameter of 5–12 nm and their hull is made from one wall of the graphene sheet. Multi-walled carbon nanotubes usually have more layers of graphene sheets with an inner 5–15 nm and outer diameter of up to 100 nm. Thanks to their dimension, the CNT is subject to Van der Waals forces, which causes the forming of nanotube bundles that are very hard to separate. If ultrasound energy is used to disperse the nanotube bundles, there is the possibility of damaging the walls of the nanotubes and decreasing the expected positive effect of the nanoparticle addition into the cement composite. Other physico-mechanical characteristics are: modulus of elasticity up to 1 TPa, tensile strength 11–63 GPa, volume weight 1300 kg·m⁻³, and a surface area of 70–400 m²/g [14, 15].

CNT Dispersion. The most often used approach to nanoparticle dispersion is the ultrasound method (ultrasonic cavitator, ultrasonic bath), mechanic grinding, and hydrocavitation with the contribution of super plasticisers or surfactants. The literature also describes the possible combinations of the above mentioned methods. Surfactants are used to prevent re-agglomeration of dispersed nanoparticles and also helps with the dispersion of CNT by ultrasound or mechanical grinding [16–18]. When using surfactants, it is important to make sure that their chemical composition will not influence the solidification and hardening of the cement composite. Flawless dispersion of nanoparticles is one of the most important parts of the process of incorporating the nanotubes into the cement matrix. Carbon nanotubes have, among other things, a very high diameter-length ratio, high surface tension, and the Van der Waals forces affects them greatly. The synergy of these factors causes the forming of bundles, sometimes also called nests. CNT bundles decrease the overall strength of the matrix enriched by the nanoparticles. The decrease of the strength characteristics of the matrix with the existence of nanotube bundles is caused by the initiation of micro-defects dur-

Таблица 1
Table 1

Параметр Parameter	Значение Value
Внутренний диаметр Inside diameter	~ 5–12 нм ~ 5–12 nm
Внешний диаметр Outside diameter	~ 30–50 нм ~ 30–50 nm
Длина Length	10–20 мкм 10–20 μm
Удельная масса Density	2,1 г/см ³ 2,1 g/cm ³
Чистота Cleanliness	>95%

Таблица 2
Table 2

Компонент Component	Содержание, г Dose, g
Деминерализованная вода Demineralised water	100
Суперпластификатор Super plasticiser admixture	0,1
МУНТ MWCNT	0,025

Качественное диспергирование наночастиц является одним из самых важных этапов процесса внедрения нанотрубок в цементную матрицу. Углеродные нанотрубки, кроме прочего, имеют весьма высокое соотношение диаметра к длине, высокое поверхностное напряжение, и, как отмечено ранее, на них сильно влияют силы притяжения. Скопления УНТ понижают общую прочность матрицы, которая была обогащена наночастицами. Понижение прочностных характеристик матрицы при существовании скоплений наночастиц вызвано возникновением микродефектов в скоплениях нанотрубок при воздействии нагрузки [19].

В последнее время на рынке появились нанотрубки, в которые уже при изготовлении добавляют поверхностно-активные вещества или же обрабатывают поверхность ОН-группами [20].

При диспергировании суспензии с нанотрубками необходимо убедиться, не приводит ли прилагаемая энергия к повреждениям структуры УНТ или даже к их переломам. Повреждение структуры графеновых «листов» изменяет поверхностное напряжение нанотрубок, может вызвать образование скоплений и уменьшение положительного влияния УНТ на свойства цементного композита [21].

Целью настоящей работы явилось определение оптимального времени и интенсивности диспергирования УНТ в водной среде с помощью ультразвукового кавитатора Bandelin Sonopuls HD 3200 (рис. 1). Качество диспергирования определялось с помощью UV/Vis/NIR спектрофотометра Lambda 950 (Perkin Elmer). После определения оптимального времени и интенсивности диспергирования суспензия вводилась в воду затворения при изготовлении образцов из цементного раствора с размерами 40×40×160 мм. На образцах определялась прочность при растяжении при изгибе и прочность при сжатии. Образцы с наилучшими физико-механическими характеристиками использовались для исследования микроструктуры с применением растрового электронного микроскопа TESCAN MIRA3 XMU (<http://www.tescan.com/technology/sem/mira3>).

Определение оптимального времени и интенсивности диспергирования. Для определения оптимальных параметров диспергирования были использованы углеродные нанотрубки Yuqi (Шанхай, Chemical Co. Ltd.) Свойства использованных многослойных углеродных нанотрубок TNM17 представлены в табл. 1. МУНТ предварительно смешивались в деминерализованной воде с суперпластификатором в магнитной мешалке

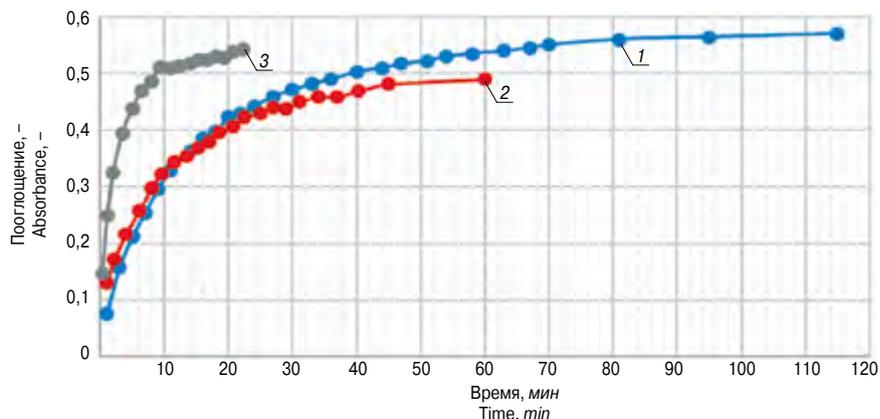


Рис. 2. Динамика процесса поглощения в зависимости от продолжительности обработки ультразвуком: интенсивность ультразвуковой энергии 15% (CNT 15) (1); 25% (CNT 25) (2) и 100% (CNT 100) (3)

Fig. 2. Development of absorbance values for selected intensities of sonication at: 15% (CNT 15) (1), 25% (CNT 25) (2) и 100% (CNT 100) (3)

Таблица 3
Table 3

Образец Simple	Компонент, г Component, g				
	Цемент Cement	Вода Water	Песок Sand	Суперпластификатор SP	УНТ CNT
Контрольная смесь REF	450	200	1350	0,2	–
CNT 15	450	200	1350	0,2	0,05
CNT 20	450	200	1350	0,2	0,05
CNT 100	450	200	1350	0,2	0,05

Таблица 4
Table 4

Образец Simple	Продолжительность ультразвуковой обработки, мин Duration of sonication, min	Порция внешней ультразвуковой энергии, кДж Dose of external US energy, kJ
CNT 15	36	650
CNT 25	26	650
CNT 100	9	650

Таблица 5
Table 5

Образец Simple	Изменение прочности на растяжение при изгибе, % Change of tensile bending strength, %		Изменение прочности при сжатии, % Change of compressive strength, %	
	7 сут 7 days	28 сут 28 days	7 сут 7 days	28 сут 28 days
CNT 15	8	3,3	9,8	1
CNT 20	10,7	4,4	12,6	1,3
CNT 100	9,3	12,1	5	2

ing the stress application exactly in these nanotube bundles [19].

Recently, nanotubes appearing on the market already have one of the surfactants incorporated into their chain from the manufacturer or they have an ОН-group treated surface [20].

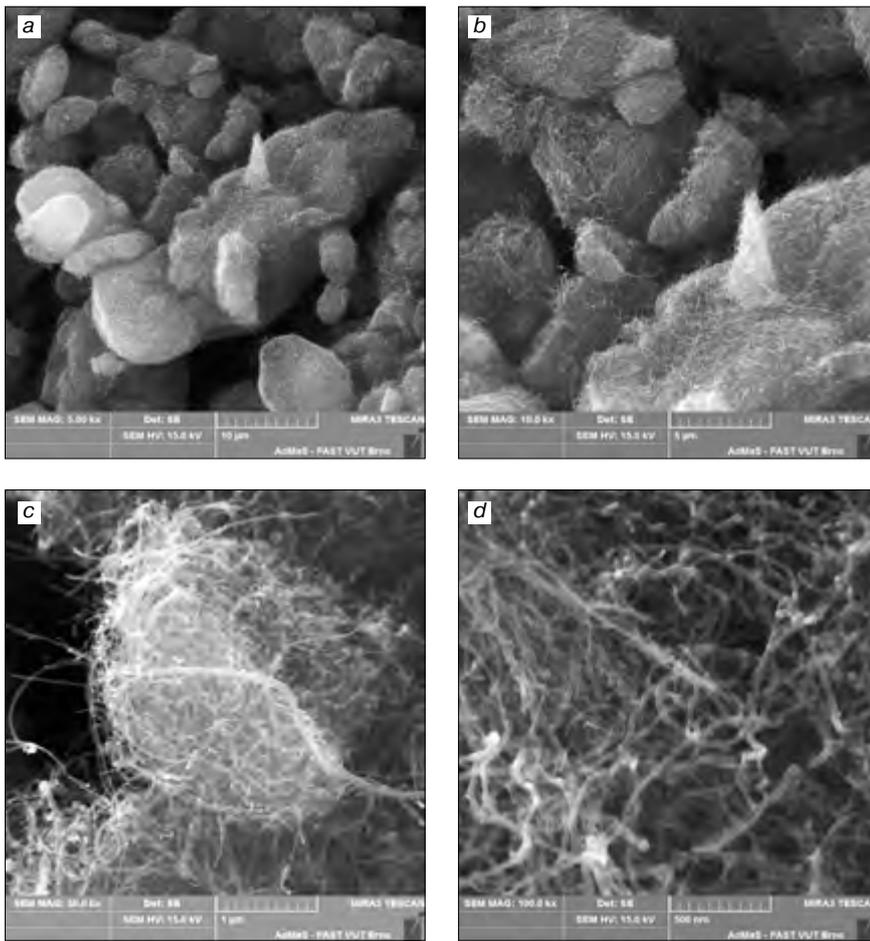


Рис. 3. Микрофотография РЭМ образца CNT 100, увеличение: а – 5000×; б – 10000×; с – 50000×; д – 100000×

Fig. 3. Picture of the SEM sample CNT 100, magnified: а – 5000×; б – 10000×; с – 50000×; д – 100000×

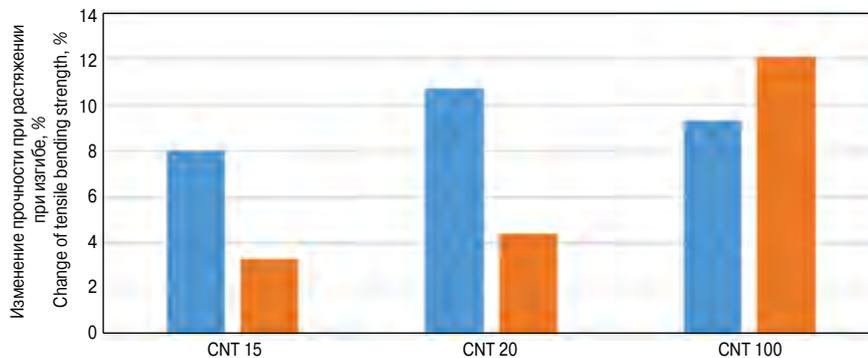


Рис. 4. Изменение прочности при растяжении при изгибе в возрасте 7 (■) и 28 сут (■)

Fig. 4. Increase/decrease of tensile bending strength after 7 (■) and 28 (■) days

Phoenix Instrument RSM-10HS при 500 об/мин. Затем заранее подготовленная суспензия была перелита в конусообразную емкость и начата ультразвуковая кавитация. В ходе воздействия ультразвука в определенных интервалах времени с помощью микропипетки были отобраны пробы, служащие для определения степени диспергирования УНТ с использованием величины поглощения. Принцип измерения поглощения заключается в сравнении проникновения света контрольной (деминерализованной воды) и наблюдаемой пробами. На основе величины поглощения была установлена оптимальная продолжительность обработки ультразвуку-

During the dispersion of the suspension with nanotubes, it is a good idea to find out if the application of externally delivered energy did not cause damage to the CNT structure, or even its breakage. Damaging the structure of the graphene sheets changes the surface tension of the nanotubes and it can lead to the formation of bundles and a decrease of the positive effect of CNT on the characteristics of the cement composite [21].

Materials and methods. The goal of the experiment was to establish the optimal period and intensity of the CNT dispersion in an aquatic environment by using the ultrasonic cavitator, Bandelin Sonopuls HD 3200 (Fig. 1). The dispersion quality was monitored on the UV/Vis/NIR spectrophotometer Lambda 950 from the Perkin Elmer Company. After establishing the ideal period and intensity of the dispersion, the suspension was used as part of the mixing water for the production of cement mortar test specimens with 40×40×160 mm dimensions. The cement mortar test specimens were then observed for tensile bending strength and compressive strength. Monitoring of the microstructure was conducted on the selected sample with the best values of physicomechanical characteristics using the scanning electron microscope, TESCAN MIRA3 XMU (<http://www.tescan.com/technology/sem/mira3>).

Establishing the optimal period and intensity of dispersion. The optimal parameters of dispersion were established by using carbon nanotubes from Yurui (Shanghai, Chemical Co. Ltd). The characteristics of the multi-walled carbon nanotubes, TNM17, used in the experiment are described in Tab. 1. MWCNT were prearranged in demineralised water with super plasticiser admixture in a magnetic stirrer, Phoenix Instrument RSM-10HS, at 500 rpm/min. The prearranged suspension was poured into the rosette cell and the ultrasonic cavitation was started. During the operation of the ultrasound, a micropipette was used for taking samples at predefined time periods. These samples were then examined for the dispersion level of CNT by observing the absorbance values.

The principle of the absorbance measurement is to compare the passage of light through zero (demineralised water) and the testing sample. Based on the absorbance values, we established the optimal period of the external ultrasound energy use for different intensities of sonication. We monitored the US energy intensities at 15, 25, and 100%, see Fig. 2; the composition of suspensions is in Tab. 2. To establish the optimal doses of energy and their endurance, the mixed suspensions were designed for the production of test specimens from cement mortars; the compositions are in Tab. 3. Monitoring of the microstructure through a scanning electron microscope was performed on a fraction of

ком при различной интенсивности ультразвуковой энергии. Исследования проводились для интенсивности ультразвуковой энергии 15, 25 и 100% (рис. 2). Состав суспензии приводится в табл. 2. После определения оптимальной интенсивности энергии и продолжительности воздействия ультразвука была приготовлена суспензия для изготовления образцов из цементного раствора. Состав отдельных цементных растворов представлен в табл. 3. На скеле цементного раствора состава CNT 100 было проведено исследование микроструктуры с помощью растрового электронного микроскопа, результаты приведены на рис. 3.

Как видно на рис. 2, при различной интенсивности внешней ультразвуковой энергии характеристика нарастания значений поглощения разная. Наклон кривых, изображающих динамику процесса поглощения, соответствует подаче ультразвуковой энергии. На основании анализа кривых, изображающих динамику процесса поглощения, была определена продолжительность ультразвуковой обработки и интенсивность внешней ультразвуковой энергии (табл. 4).

Компоненты цементного раствора: стандартный песок с наибольшей крупностью зерна 2 мм; деминерализованная вода затворения в контрольной смеси; в смесях с УНТ суспензия деминерализованной воды, суперпластификатора и углеродных нанотрубок. Изготовление образцов проводилось согласно EN 196-1. Формы с образцами были накрыты пластинкой и помещены в камеру влажного хранения. После расформовки образцы были помещены в водную среду. В возрасте 7 и 28 сут определялись прочность при растяжении при изгибе и прочность при сжатии согласно стандарту EN 196-1. Обобщенные результаты определения физико-механических характеристик приведены в табл. 5 и на рис. 4 и 5.

Оптимальная интенсивность ультразвуковой энергии и продолжительность ультразвуковой обработки для исследованных суспензий была определена с помощью UV/Vis спектроскопии. Оптимальная интенсивность ультразвуковой энергии для всех суспензий составила 650 кДж. Продолжительность обработки ультразвуком с интенсивностью 15% – 36 мин, с интенсивностью 25% – 26 мин, а для интенсивности 100% – 9 мин. Наилучшими физико-механическими характеристиками обладает состав CNT 100: прочность при растяжении при изгибе в возрасте 28 сут повысилась на 12%, прочность при сжатии в том же возрасте повысилась на 3%. Стоит также обратить внимание на прочность в возрасте 7 сут: прочность при растяжении при изгибе и прочность при сжатии повысились приблизительно на 10%. На микрофотографиях, сделанных растровым электронным микроскопом, не наблюдалось скоплений УНТ.

Выводы.

Цель исследований – наблюдение за поведением суспензии при ультразвуковой обработке с использованием UV/Vis спектрометра и определение оптимальных параметров диспергирования наночастиц. Эксперимент подтвердил значимость влияния общей интенсивности ультразвуковой энергии, времени обработки на качество диспергирования углеродных нанотрубок в суспензии. Изучение качества диспергирования суспензии с наночастицами с помощью UV/Vis спектроскопии дает достаточно полные результаты, которые можно легко

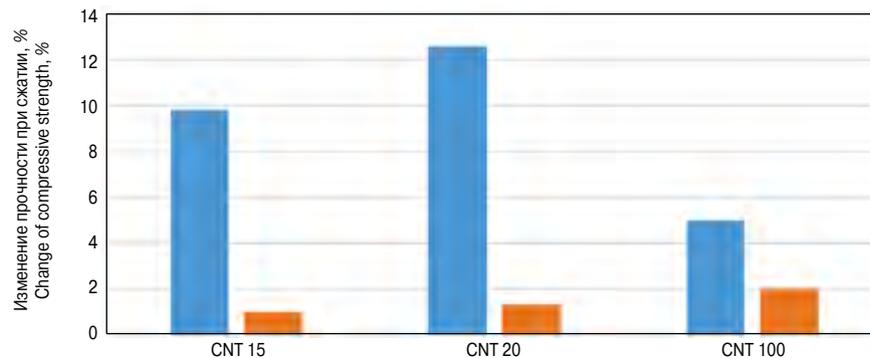


Рис. 5. Изменение прочности при сжатии в возрасте 7 (■) и 28 сут (■)
Fig. 5. Increase/decrease of compressive strength after 7 (■) and 28 (■) days

cement mortar, CNT 100N, and you can find the results in Fig. 3.

As is evident from Fig. 2, there is a characteristic difference in the development of absorbance values for individual intensities of sonication. The slope of the development curve corresponds with the intensity of sonication. The duration and value of ultrasound energy has been established based on the development curves, see Tab. 4.

For the production of cement mortars, norm-sand with a maximum of 2 mm grain was used as filling. The mixture water for the reference samples was made from demineralised water, a suspension of demineralised water was used for the samples with CNT, super plasticiser admixture, and carbon nanotubes. Production of the test specimen proceeded according to EN 196-1. After formation, the produced samples were stored in an aquatic environment. Assessment of selected mechanical characteristics (tensile bending strength and compressive strength) was processed according to EN 196-1 at the 7th and 28th day of age of the samples. The results of the characteristics determination are summarised in Tab. 5 and in Fig. 4 and Fig. 5.

Using the UV/Vis spectroscopy on the monitored suspension, the optimal dose of sonication and its durability have been determined. The optimum dose of sonication for all suspensions was 650 kJ. The duration of sonication for a suspension with 15% intensity was established as 36 minutes, for a suspension with 25% intensity it was 26 minutes, and for a suspension with 100% intensity it was established as 9 minutes. The best physical and mechanical characteristics were achieved with the sample identified as CNT 100, where the tensile bending strength increased after 28 days by 12% and the compressive strength after 28 days increased by 3%. What is also interesting is the development of tensile bending strength and compressive strength after 7 days, where all samples showed an increase in the physical mechanical characteristics about 10%. The pictures from the scanning electron microscope do not show any visible CNT bundles.

Conclusions

The goal of the experiment was to primarily monitor the behaviour of suspensions during ultrasound cavitation with a UV/Vis spectroscopy and to establish optimal parameters for nanoparticles dispersion. The experiment proved the importance of the effect of the total dose, intensity, and duration of the sonication with regards to the dispersion quality of the carbon nanotubes in suspension. Monitoring the quality of dispersion for suspensions with nanotubes using UV/Vis spectroscopy gives complete results which are easily interpreted. At the same time it offers immediate data about the level of suspension dispersion thanks to the absorbance values. That is the reason why UV/Vis spectroscopy, unlike transmission electron microscopy, is a

интерпретировать. Одновременно на основе результатов измерения поглощения возможно получить мгновенную информацию о степени диспергирования суспензии. Поэтому UV/Vis спектроскопия в отличие, например, от трансмиссионной электронной микроскопии считается весьма оперативным методом для определения оптимального диспергирования наночастиц в суспензии. У исследованных цементных растворов с добавкой суспензии УНТ наблюдалось по сравнению с контрольной смесью повышение прочности при растяжении при изгибе порядка 10%, а прочности при сжатии ~12%. Повышение прочности при сжатии в возрасте 28 сут незначительно. Следующим этапом исследования является изучение дефектов стенок углеродных нанотрубок, возникших при воздействии ультразвука, и их влияние на цементные композиты и дальнейшие исследования в области использования нанотехнологии для улучшения свойств бетона.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта MPO CR TRIO FV 10680 и GA 15-23219S.

Список литературы / References

1. Hela R., Marsalova J., Bodnarova L. Fly ashes thermal modification and their utilization in concrete. Ed. by Bontempi F. *System-Based Vision for Strategic and Creative Design: Proceedings of the Second International Conference on Structural and Construction Engineering*. September 2003. Rome. Italy, pp. 1649–1653.
2. Bodnarova L., Jarolim T., Hela R., Study of effect of various types of cement on properties of cement pastes. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 897, pp. 224–229.
3. Karasin A., Dogruyol A., An experimental study on strength and durability for utilization of fly ash in concrete mix. *Advances In Materials Science and Engineering*. 2014. Article Number 417514. DOI: 10.1155/2014/417514.
4. Zhang D., Shi S., Wang Ch., et al. Preparation of cementitious material using smelting slag and tailings and the solidification and leaching of Pb^{2+} . *Advances In Materials Science And Engineering*. 2015. Article Number 352567. DOI: 10.1155/2015/352567.
5. Arash B., Wang Q., Varadan V.K., Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites. *Scientific Reports* 4. 2014. Article number 6479. DOI: 10.1038/srep06479.
6. Yoonessi M., Lebrón-Colón M., Scheiman D., Meador M.A. Carbon nanotube epoxy nanocomposites: the effects of interfacial modifications on the dynamic mechanical properties of the nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. No. 6 (19), pp. 16621–16630.
7. Danoglidis P.A., Konsta-Gdoutos M.S., Gdoutos E.E., Shah S.P. Strength, energy absorption capability and self-sensing properties of multifunctional carbon nanotube reinforced mortars. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 120, pp. 265–274.
8. Parveen S., Rana S., Figueiro R., A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. *Journal of Nanomaterials*. 2013. DOI: 10.1155/2013/710175.
9. Bartos P., Nanotechnology of concrete, recent developments and future perspectives: Nanotechnology in construction: A roadmap for development. 1st ed. Farmington Hills. Michigan. American Concrete Institute. 2008. SP-254, pp. 1–14.
10. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24. Iss. 11, pp. 2060–2071.
11. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991. Vol. 354 (6348), pp. 56–58.
12. Mubarak N.M., Abdullah E.C., Jayakumara N.S., Saha J.N. An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20. Iss. 4, pp. 1186–1197.
13. Yu J., Grossiord N., Koning C.E., Loos J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*. 2007. Vol. 45. Iss. (3), pp. 618–623.
14. Ganesh E.N. Single walled and multi walled carbon nanotube structure, synthesis and applications. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)*. 2013. Vol. 2. Iss. 4, pp. 311–320.
15. Labaj M. Bachelor thesis. Supervisor: Hela R. Brno University of Technology. Faculty of Civil Engineering. 2014.
16. Hilding J., Grulke E., Zhang Z.G., Lockwood F. Dispersion of carbon nanotubes in liquids. *Journal of Dispersion Science*. 2003. Vol. 24. Iss. 1, pp. 1–41.
17. Bai J.B., Allaoui A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2003. Vol. 34. Iss. 8, pp. 689–694.
18. Azoubel S., Magdassi S. The formation of carbon nanotube dispersions by high pressure homogenization and their rapid characterization by analytical centrifuge. *Carbon*. 2010. Vol. 48. Iss. 12, pp. 3346–3352.
19. Collins F., Lambert J., Duan W.H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube–OPC paste mixtures. *Cement & Concrete Composites*. 2012. Vol. 34. Iss. 2, pp. 201–207.
20. Mendoza O., Sierra G., Tobón J.I. Influence of super plasticizer and $Ca(OH)_2$ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 47, pp. 771–778.
21. Chuah S., Pan Z., Sanjayan J.G., Wang Chien Ming, Duan Wen Hui. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 73, pp. 113–124.

УДК 691.421.24

Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru), Ю.О. МИХАЙЛОВ¹, д-р техн. наук,
Ю.Н. ГИНЧИЦКАЯ¹, инженер; О. КИЗИНИЕВИЧ², доктор-инженер;
П.А. ТАЙБАХТИНА¹, магистрант; Ю.А. БАЛОБАНОВА¹, 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, ул. Саулетико, 11)

Строительная керамика, модифицированная дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок

Предложен способ улучшения механических характеристик строительной керамики путем введения в состав формовочной массы дисперсий многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Данная добавка позволяет регулировать структурообразование керамической матрицы, тем самым изменяя прочностные показатели керамических образцов. Показано, что введение МУНТ оказывает влияние на структуру керамики еще на этапе формования сырца, дальнейшее формирование которой зависит от температуры обжига. Согласно экспериментальным данным при температуре обжига 1000°C образуется однородная структура с пониженным содержанием пор, сокращается количество связанных между собой пор. Использование добавок дисперсий МУНТ в количестве 0,001% от массы глины позволяет повысить физико-механические показатели модифицированной керамики на 30% по сравнению с контрольными образцами.

Ключевые слова: строительная керамика, многослойные углеродные нанотрубки, наномодификация, механическая прочность, пористость.

Для цитирования: Яковлев Г.И., Михайлов Ю.О., Гинчицкая Ю.Н., Кизиниевич О., Тайбахтина П.А., Балобанова Ю.А. Строительная керамика, модифицированная дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 10–13.

G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru), Yu.O. MIKHAILOV¹, Doctor of Sciences (Engineering), Yu.N. GINCHITSKAYA¹, Engineer;
O. KIZINIEVICH² Doctor-Engineer; P.A. TAIBAKHTINA¹, Master Student; Yu.A. BALOBANOVA¹, Master Student

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

² Vilnius Gediminas Technical University (11, Sauletekio, Vilnius, 10223, Republic of Lithuania)

The Construction Ceramics Modified by Dispersions of Multi-Walled Carbon Nanotubes

The way of improvement of mechanical characteristics of construction ceramics by introduction to structure molding compound of dispersions of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) is offered. This compounding material allows regulating structure formation of a ceramic matrix, thereby changing toughness index of ceramic samples. It is shown that introduction of MWCNTs exerts influence on structure of ceramics at the stage of green brick which further formation depends on burning temperature. According to test data at burning temperature of 1000°C the homogeneous mix with the lowered content of pores is formed, the number of the pores interconnected is reduced. Use of molding compound of dispersions of MWCNTs in number 0,001% of clay mass allows improving physicomachanical index of the modified ceramics to 30% in comparison with check samples.

Keywords: ceramic, multilayered carbon nanotubes, nanomodification, strength indicators, porosity.

For citation: Yakovlev G.I., Mikhailov Yu.O., Ginchitskaya Yu.N., Kiziniech O., Taibakhtina P.A., Balobanova Yu.A. The construction ceramics modified by dispersions of multi-walled carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 10–13. (In Russian).

В настоящее время одной из проблем строительной отрасли является разрушение кирпичной кладки в результате повышенного высолообразования и пониженных физико-механических характеристик кирпича, изготавливаемого на основе распространенных легкоплавких глин. При этом интенсивность высолообразования связана с размерами пор и занимаемым ими объемом в керамическом кирпиче, так как миграция растворимых солей происходит благодаря его капиллярно-пористой структуре. Известно [1], что при диаметре пор выше 300 нм возрастает капиллярный эффект; в то же время структура с порами в диапазоне 30–300 нм обеспечивает повышенную удельную поверхность, позволяющую удлинить пути диффузии воды с растворенными в ней солями, тем самым снижая возможность образования высолов [2]. Другие исследования [3] показывают, что за повышенную миграцию растворов через кирпичную кладку ответственны крупные поры диаметром свыше 1 мкм. Таким образом, направленное изменение пористой структуры кирпича, снижающее долю крупных пор, позволит уменьшить высолообразование на поверхности кладки.

Одним из способов модификации структуры керамической матрицы является введение различных добавок, в том числе наночастиц [4, 5]. В научной литературе [6–8] имеются сведения о том, что введение углеродных нанотрубок в керамику способствует улучшению спекаемости керамической матрицы и повышению од-

At the moment one of problems of a construction industry is destruction of bricklaying in response to higher efflorescence and the lowered physicomachanical characteristics of the brick which is made on the basis of widespread low-melting clay. At the same time intensity of efflorescence is connected with the size of pores and space which pores occupy in ceramic brick as migration of soluble salts occurs because of its platelet structure. It is known [1] that capillarity effect increases with a diameter of pores higher than 300 nm, at the same a structure with pores in the range of 30–300 nm provides increased surface area, which allows extending ways of diffusion of water with water-dissolved salts hereby reducing a possibility of formation of efflorescence [2]. Other researches [3] display large pores with a diameter of more than 1 micron that are responsible for the increased migration of solutions through bricklaying. Thus, the directed change of porous structure of brick reducing a share of large pores will allow reducing efflorescence by laying surfaces. One of ways of modification of ceramic matrix is introduction of various compounding materials, including nanoparticles [4, 5].

In scientific articles there are data that introduction of carbon nanotubes to ceramics promotes improvement of sintering behavior of ceramic matrix and improve the homogeneous of its mix [6–8]. Perhaps, the influence is caused by electrostatic interaction of clay particles, at emergence the dipole moment in weak acid medium of MWCNTs suspensions [9]. Besides, it is assumed that use of suspensions with polycarboxylate can result in formation clay gel structure on

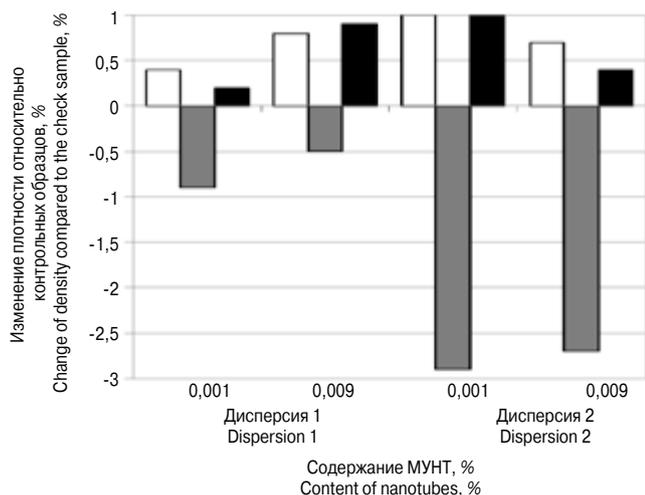


Рис. 1. Изменение плотности керамических образцов при использовании дисперсий МУНТ: □ – после сушки; ■ – после обжига при 950°C; ■ – после обжига при 1000°C

Fig. 1. Change of density of ceramic samples when using dispersions of MWCNTs: □ – after drying; ■ – after baking at 950°C; ■ – after baking at 1000°C

нородности ее структуры. Возможно, данное влияние обусловлено электростатическим взаимодействием глиняных частиц при появлении у них дипольного момента в слабокислой среде суспензий МУНТ [9]. Кроме того, предполагается, что использование суспензий с поликарбоксилатами может привести к образованию на поверхности частиц глины гелеподобных структур, повышающих рост связности и оказывающих структурирующий эффект [9].

В данной статье приведены результаты исследований по изучению влияния дисперсий многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) серии Masterbatch CW 2-45 на свойства и структуру строительной керамики.

Для исследования влияния МУНТ на свойства и структуру строительной керамики использована керамическая шихта, аналогичная производственной смеси завода «Альтаир» (Ижевск). Шихта состоит из 70% легкоплавкой глины, содержащей 13,33–16,1% оксидов алюминия и титана, и 30% кварцевого песка. В качестве нанодобавки использованы МУНТ серии Masterbatch CW 2-45 (Arcema, Франция), средний диаметр МУНТ составляет 10–15 нм при длине 10–15 мкм. Для равномерного распределения наночастиц были изготовлены два типа водных дисперсий МУНТ на высокоскоростном гомогенизаторе: дисперсия 1 не подвергалась обработке ультразвуком, дисперсия 2 дополнительно прошла ультразвуковую обработку. Анализ дисперсности с помощью прибора CILAS 1090 Liquid показал, что после 21 дня хранения средний диаметр частиц в дисперсии 1 составил 2,53 мкм, в дисперсии 2 – 0,65 мкм. В состав шихты МУНТ добавляли в количестве 0,001 и 0,009% от массы глины вместе с водой для увлажнения до формовочной влажности 21,85–22,85%. Сформованные образцы сушили при температуре 20±5°C в течение 2 сут и в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 1 сут. После сушки образцы обжигали с изотермической выдержкой в течение часа при максимальной температуре обжига 950 и 1000°C.

Для анализа микроструктуры использованы растровый электронный микроскоп PHENOM G2 Pure и сканирующий электронный микроскоп Quanta 250 (FEI Company).

Предполагалось, что введение МУНТ в керамику позволит снизить объем, занимаемый порами, а также изменить форму и размеры пор, повысив резервную пористость, что в свою очередь позволит снизить высолообразование на поверхности кирпича.

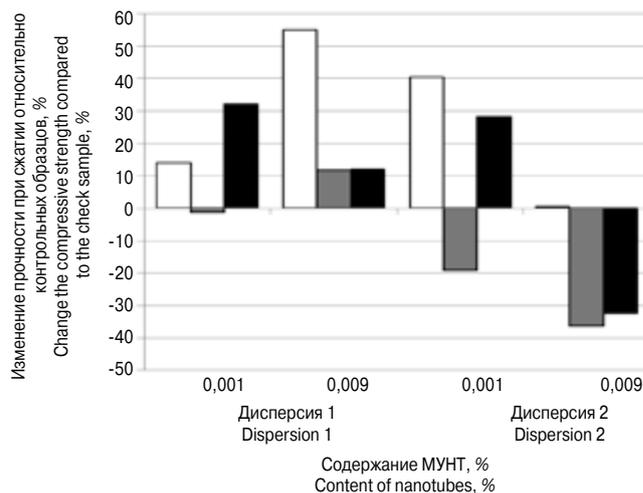


Рис. 2. Изменение прочности при сжатии керамических образцов при использовании дисперсий МУНТ: □ – после сушки; ■ – после обжига при 950°C; ■ – после обжига при 1000°C

Fig. 2. Change the compressive strength of the ceramic samples when using the dispersions of MWCNTs: □ – after drying; ■ – after baking at 950°C; ■ – after baking at 1000°C

a surface of particles increasing growth of coherence and rendering the structuring effect [9].

In this article results of researches of influence dispersions of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) of the Masterbatch CW 2-45 series on properties and structure of ceramics are given.

For research of influence of MWCNTs on properties and structure of ceramics, the ceramic furnace charge similar to production mix is used. The charge consists of 70% the fusible clay containing 13.33–16.1% aluminum oxides and the titan and 30% glass sand. As nanodopant MWCNTs Masterbatch CW2-45 (Arcema, France) are used the average diameter of the MWCNTs are 10–15 nm with a length of 10–15 mm. For uniform distribution of the nanoparticles were produced two types of aqueous dispersions MWCNT at a high-speed homogenizer: dispersion 1 was not exposed to ultrasonic treatment, dispersion 2 in addition held ultrasonic treatment. Analysis dispersion by means of device CILAS 1090 Liquid showed that after 21 days storage the average diameter of the particles in the dispersion 1 was 2.53 microns, in dispersion 2 was 0.65 nm. It was added MWCNTs in amount of 0.001% and 0.009% of the mass of clay with water for moistening to mixing moisture content of 21.85–22–85% to charge composition. The molding samples were dried at 20±5°C for 2 days and in a drying box at 105°C for 1 day. After drying samples were burned with isothermal endurance for an hour at the maximum temperature of burning 950°C and 1000°C.

Scanning electron microscope PHENOM G2 Pure and scanning electron microscope Quanta 250 (FEI Company) for the analysis of microstructures are used.

It was assumed that the addition of MWCNTs in ceramics would reduce the volume occupied by pores and also to change a form and the sizes of pores, increasing reserve pinhole rating that in turn would reduce efflorescence on brick surface.

Density measurement reference and modified samples showed that MWCNTs in an amount of 0.001 and 0.009% can affect the density of ceramic matrix after the drying and after baking (Fig. 1).

After drying, samples containing 0.009% MWCNTs have the largest increase in density compared to the check sample. After holding at temperature of 950°C samples with MWCNTs have lower density as for check sample and after holding at a temperature of 1000°C samples increase density as compared with the sample which contains no MWCNTs. At the same time the sample with the maintenance of 0.001% of MWCNTs has the maximum density. It should be noted that in all cases of a deviation of indicators from density of check sample are insignificant.

Измерения плотности модифицированных образцов показали, что МУНТ в количестве 0,001 и 0,009% способны влиять на плотность керамической матрицы как после сушки, так и после обжига (рис. 1).

Наибольший прирост плотности после сушки по сравнению с контрольным образцом имеют образцы с содержанием 0,009% МУНТ. После обжига при температуре 950°C все образцы с МУНТ имеют меньшую плотность относительно контрольного, а после обжига при температуре 1000°C снова повышают плотность по сравнению с образцом, не содержащим МУНТ. При этом максимальной плотностью обладает образец с содержанием 0,001% МУНТ. Необходимо отметить, что во всех случаях отклонения показателей от плотности контрольного образца незначительны.

Испытания образцов на прочность при сжатии (рис. 2) выявили, что после сушки наибольший прирост прочности сырца $\approx 55\%$ наблюдается при добавке МУНТ в количестве 0,009%. Этот же состав показал максимальную прочность после обжига при температуре 950°C, остальные составы при данной температуре обжига, наоборот, снизили показатели прочности. После обжига при температуре 1000°C на 32 и 28% повысилась прочность при сжатии у образцов с 0,001% МУНТ, дисперсия 1 и дисперсия 2 соответственно.

Изменение структурных показателей пористости керамики (общая открытая пористость, эффективная пористость, резерв пористого пространства) при введении МУНТ приведено для образцов, обожженных при температуре 1000°C (рис. 3).

Резерв пористого пространства характеризует объем пор и капилляров, в которые затруднено проникновение воды. Следовательно, чем выше резерв пористого пространства, тем ниже будет скорость миграции воды с растворимыми солями в теле кирпича. Общая открытая пористость образцов составила от 25,52 до 26,11%, эффективная пористость – от 20,03 до 21,05%; резерва пористого пространства – от 19,28 до 22,52%. Введение МУНТ увеличивает резерв пористого пространства и снижает объем эффективной пористости.

Как показывают ранее проведенные исследования [10], введение МУНТ не оказывает влияния на фазовый состав керамики. Однако положительное влияние МУНТ на структуру керамической матрицы подтверждается снимками микроструктуры образцов (рис. 4, 5).

Модифицированный образец с содержанием МУНТ в количестве 0,009% обладает более плотной структурой уже после сушки, количество пор и их размер заметно сокращаются (рис. 5, а).

После обжига данный образец (рис. 5, б) также обладает более однородной структурой с небольшим количеством пор по сравнению с контрольным образцом (рис. 4, б).

Выводы.

Для решения проблемы разрушения кирпичной кладки под влиянием кристаллизующихся солей предложена модификация структуры кирпича дисперсиями МУНТ. Введение МУНТ оказывает положительное влияние на структурные характеристики керамики, повышая их плотность, снижая общую пористость и увеличивая объем резервной пористости. Изменение структуры сопровождается повышением прочности керамики до и после обжига. При этом дисперсия МУНТ способна повысить прочность сырца на 55%, увеличить прочность образцов после обжига при температуре 950°C на 12%, после обжига при температуре 1000°C – на 32%. Керамическая матрица модифицированных образцов содержит меньшее количество глубоких связанных между собой пор и характеризуется более однородной и плотной микроструктурой по сравнению с матрицей контрольного состава. Установленные разли-

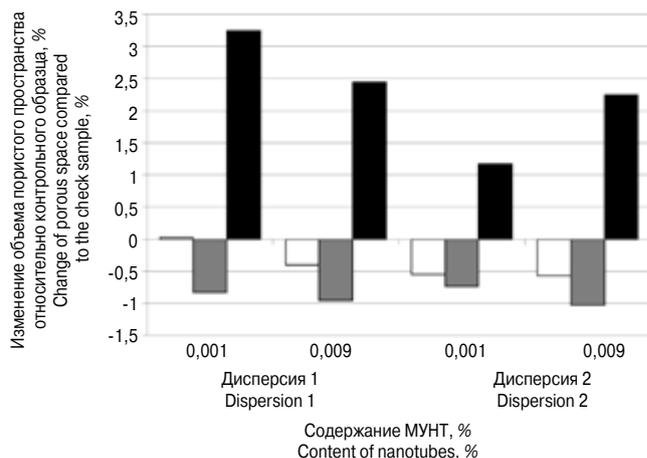


Рис. 3. Изменение объема пористого пространства образцов после обжига при 1000°C при использовании дисперсий МУНТ: □ – WR общая открытая пористость; ■ – WE эффективная пористость; ■ – R резерв пористого пространства

Fig. 3. Change of porous space of samples after baking at 1000°C when using dispersions of MWCNTs: □ – WR total open porosity; ■ – WE effective porosity; ■ – R reserve of porous space

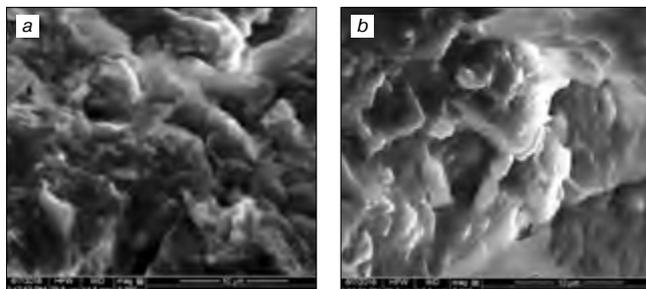


Рис. 4. Микроструктура контрольного образца при увеличении 5000×: а – после сушки; б – после обжига при 1000°C

Fig. 4. The microstructure of the check samples at 5000× magnification: а – after drying; б – after baking at 1000°C

Tests of samples for robustness test (Fig. 2) have revealed that after drying the greatest gain of green strength 55% is observed with the addition of MWCNTs in an amount 0,009%. The same structure This composition showed the maximum strength after holding at 950°C, other compositions at this temperature of holding, backward have lowered toughness index. After baking at a temperature of 1000°C compression breaking strength samples with 0,001% of MWCNTs has increased 32% and 28%, dispersion 1 and dispersion 2, respectively.

Change of structural indicators porosity of ceramics (general open porosity, effective porosity, allowance of porous space) when entering MWCNTs is given for the samples baked at a temperature of 1000°C (Fig. 3).

The allowance of porous space characterizes amount of pores and capillaries in which water penetration is complicated. Therefore, the higher the pore space allowance, the lower the rate of migration of water soluble salts of brick. General open porosity of samples ranged from 25.52 to 26.11%, effective porosity from 20.03 to 21.05% an allowance of porous space from 19.28 to 22.52%. Introduction of MWCNTs increases an allowance of porous space and reduces amount of effective porosity.

Positive influence of MWCNTs on structure of ceramic matrix is confirmed by images of a microstructure of samples (Fig. 4, 5).

The modified sample with the containing of MWCNTs in amount of 0.009% has denser structure after drying, the amount of pores and their size are significantly reduced (Fig. 5, а).

After baking this sample (Fig. 5, б) also has more uniform structure with a small amount of pores in compared with check sample (Fig. 4, б).

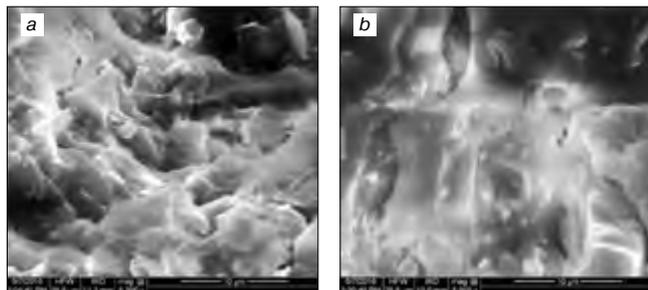


Рис. 5. Микроструктура образца, модифицированного 0,009% МУНТ при увеличении 5000×: а – после сушки; б – после обжига при 1000°С

Fig. 5. The microstructure of the sample modified MWCNTs of 0.009% at 5000× magnification: a – after drying; b – after baking at 1000°C

чия в структурных показателях пористости керамики способствуют снижению миграции растворимых солей в кирпичной кладке и сокращению повреждений кирпичных фасадов.

Список литературы

1. Sveta M. Einfluss der Gleichgewichtsfeuchte auf die Waermeleitfaehigkeit von Ziegelproducten // *ZI Ziegelindustrie International*. 1998. No. 12, pp. 810–817.
2. Орентлихер Л.П., Логанина В.И. Защитно-декоративные покрытия бетонных и каменных стен. М.: Стройиздат, 1993. 136 с.
3. Niesel K., Hoffman D. Moisture transport in porous building materials. *Proceedings of the European Symposium «Science, technology and European cultural heritage»*. Italy. Bologna. 1989, pp. 593–596.
4. Яковлев Г.И., Полянских И.С., Мачюлайтис Р., Керене Я., Малайшкене Ю., Кизиниевич О., Шайбадуллина А.В., Гордина А.Ф. Наномодифицирование керамических материалов строительного назначения // *Строительные материалы*. 2013. № 4. С. 62–64.
5. Яковлев Г.И., Полянских И.С., Шайбадуллина А.В., Гордина А.Ф., Бочкарева Т.В., Зайцева Е.А. Перспективы наномодифицирования керамических материалов строительного назначения // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2013. № 1. С. 189–192.
6. Dillon F.C., Moghal J., Koos A., Lozano J.G., Miranda L., Porwal H., Reece M.J., Grobert N. Ceramic composites from mesoporous silica coated multi-wall carbon nanotubes // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. No. 217, pp. 159–166.
7. Qing Y., Zhou W., Huang Sh., Huang Zh., Luo F., Zhu D. Microwave absorbing ceramic coatings with multi-walled carbon nanotubes and ceramic powder by polymer pyrolysis route // *Composites Science and Technology*. 2013. No. 89, pp. 10–14.
8. Dassios K.G., Bonnefont G., Fantozzi G., Matikas T.E. Novel highly scalable carbon nanotube-strengthened ceramics by high shear compaction and spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. No. 35, pp. 2599–2606.
9. Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация керамических масс пластифицирующими добавками. Юбилейная международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова, «Наукоемкие технологии и инновации» XXI научные чтения. Белгород: БГТУ, 2014. С. 46–49.
10. Яковлев Г.И., Гинчицкая Ю.Н., Кизиниевич О., Кизиниевич В., Гордина А.Ф. Влияние дисперсий многослойных углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики и структуру строительной керамики // *Строительные материалы*. 2016. № 8. С. 25–29.

Conclusions.

For solution the problem of destruction of bricklaying under the influence of the crystallizing salts is offered modification of brick structure dispersions of MWCNTs. Introduction of MWCNTs. Introduction of MWCNTs has a positive effect on the structural characteristics of ceramics, increasing density, reducing the general porosity and increasing the volume of reserve porosity. Change of structure comes with increase ceramic strength before and after burning. At the same time dispersion of MUNT can increase green strength for 55%, to increase strength of the samples after burning at 950°C for 12% after burning at 1000°C for 32%. The ceramic matrix of the modified samples has less amount of the deep pores interconnected and is characterized by more homogeneous and dense microstructure in comparison with control composition matrix. The established differences in the structural indicators of porosity ceramic promote decrease migration of soluble salts in bricklaying and to reduction of damages of a polymeric film on surface of the brick facade.

References

1. Sveta M. Effect of equilibrium moisture on the thermal conductivity of brick products. *ZI Ziegelindustrie International*. 1998. No. 12, pp. 810–817. (In Germany).
2. Orentliher L.P., Loganina V.I., Zashchitno-dekorativnye pokrytiya betonnykh i kamennykh sten [Protective and decorative coatings of concrete and stone walls]. Moscow: Stroyizdat. 1993. 136 p.
3. Niesel K., Hoffman D. Moisture transport in porous building materials. *Proceedings of the European Symposium «Science, technology and European cultural heritage»*. Italy. Bologna. 1989, pp. 593–596.
4. Yakovlev G.I., Polyanskikh (Maeva) M.S., Machyulaytis R., Kerene Ya., Malayshkene Yu., Kizinevich O., Shaybadullina A.V., Gordina A.F. Nanomodification of ceramic materials for construction purposes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 4, pp. 62–64. (In Russian).
5. Yakovlev G.I., Poljanskiy I.S., Shajbadullina A.V., Gordina A.F., Bochkareva T.V., Zajceva E.A., Prospects nanomodified ceramic materials for construction application. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2013. No. 1, pp. 189–192. (In Russian).
6. Dillon F.C., Moghal J., Koos A., Lozano J.G., Miranda L., Porwal H., Reece M.J., Grobert N. Ceramic composites from mesoporous silica coated multi-wall carbon nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. No. 217, pp. 159–166.
7. Qing Y., Zhou W., Huang Sh., Huang Zh., Luo F., Zhu D. Microwave absorbing ceramic coatings with multi-walled carbon nanotubes and ceramic powder by polymer pyrolysis route. *Composites Science and Technology*. 2013. No. 89, pp. 10–14.
8. Dassios K.G., Bonnefont G., Fantozzi G., Matikas T.E. Novel highly scalable carbon nanotube-strengthened ceramics by high shear compaction and spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. No. 35, pp. 2599–2606.
9. Bogdanov A.N., Abdrahmanova L.A., Hosin V.G. Modification of ceramic bodies plasticizing additives. *Anniversary International Scientific Conference dedicated to the 60-th anniversary of BSTU named after V.G. Shukhov «High Tech and Innovation» XXI Scientific Readings*. 2014, pp. 46–49. (In Russian).
10. Yakovlev G.I., Ginchitskaya Yu.N., Kizievich O., Kizinevich V., Gordina A.F. Influence of dispersions of multilayer carbon nano-tubes on physical-mechanical characteristics and structure of building ceramics. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 8, pp. 25–29. (In Russian).

УДК 624.138.232.1

К.А. КИСЛЯКОВ, магистр, Г.И. ЯКОВЛЕВ, д-р техн. наук, Г.Н. ПЕРВУШИН, д-р техн. наук
Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426000, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

Свойства цементной композиции с применением боя керамического кирпича и микрокремнезема

В работе рассматриваются вопросы применения боя кирпича как исходного сырья для производства строительных материалов. Проведены исследования композиций на основе молотого кирпичного боя в сочетании с микрокремнеземом. Методами рентгенофазового анализа, дифференциально-термического и ИК спектрального анализа показано, что комплексная добавка, включающая молотый кирпичный порошок в сочетании с микрокремнеземом, вступает в реакцию с гидроксидом кальция, образующимся при гидратации портландцемента, что приводит к повышению прочности исследуемых составов. Анализ микроструктуры с использованием растрового электронного микроскопа подтвердил формирование структуры повышенной плотности за счет ее уплотнения новообразованиями, образующимися в структуре композиции дополнительно в виде низкоосновных гидросиликатов кальция за счет связывания микрокремнезема и молотого кирпича щелочными составляющими гидратирующего портландцемента.

Ключевые слова: техногенные материалы, кирпичный бой, цементное вяжущее, микрокремнезем, гидросиликаты кальция.

Для цитирования: Кисляков К.А., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н. Свойства цементной композиции с применением боя керамического кирпича и микрокремнезема // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 14–18.

K.A. KISLYAKOV, master, G.I. YAKOVLEV, Doctor of Sciences (Engineering), G.N. PERVUSHIN, Doctor of Sciences (Engineering)
Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

Properties of Cement Composition with Addition of Crushed Clay Brick and Microsilica

The study focuses on the issues related to the use of crushed brick as a feedstock for producing construction materials. Crushed brick-based compositions with addition of microsilica have been investigated. Methods of DSC analysis, X-ray phase analysis and IR spectroscopy has shown that complex additive which includes brick dust and microsilica enters into reaction with the calcium hydroxide forming during hydration of Portland cement. This results in formation increase the strength of the compositions under study. The analysis of microstructure with the use of the electronic focused-beam microscope has demonstrated that contributes to more homogeneous compact structure, adding of microsilica with crushed clay brick into the investigated slag-alkaline composition is accompanied by formation of additional low-basic calcium hydrosilicates.

Keywords: technogenic materials, crushed brick, cement binder, microsilica, calcium hydrosilicates.

For citation: Kisyakov K.A., Yakovlev G.I., Pervushin G.N. Properties of cement composition with addition of crushed clay brick and microsilica. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 14–18. (In Russian).

Бой кирпича – востребованный техногенный материал, получаемый в результате демонтажа стен и фундаментов зданий, ограждений, дымовых труб, а также некондиционного кирпича.

Благодаря своему минералогическому составу бой кирпича находит широкое применение в строительной индустрии. Ряд строительных компаний для снижения себестоимости строительства применяют кирпичный бой в качестве заполнителя в низкомарочных бетонах. Также этот материал используется при подготовке оснований под фундаменты малоэтажных зданий, в дорожном строительстве при отсыпке второстепенных и временных дорог.

Молотый кирпичный бой можно рассматривать как аналог природных тонкомолотых минеральных веществ, используемых в качестве пуццолановых добавок в цементных вяжущих.

В целом ряде работ [1–6] учеными отмечается эффективность использования добавки в виде керамической или керамзитовой пыли, молотых отходов производства керамического кирпича и керамических изделий для повышения водостойкости и морозостойкости материалов.

В [7] приведен анализ получения композиционных шлакощелочных вяжущих с добавками молотого боя керамического кирпича. Показано, что введение в шлакощелочные вяжущие до 30% боя керамического кирпича позволяет повысить прочность до 30–32%, повышает степень гидратации, приводит к образованию более однородной плотной структуры, понижает уровень высокообразования.

В настоящее время проводятся исследования по использованию высокоактивных пуццолановых компо-

Crushed brick is a technogenic material in demand which is produced as a result of demolition of walls and foundations of buildings, fences, chimneys and substandard brick.

Due to its mineralogical composition, crushed brick has extensive application in construction industry. A number of construction companies, for reducing the construction costs, use the crushed brick as aggregate in low-grade concrete. This material is also used in preparation of the bases for foundations of low-rise buildings, in road construction for filling minor and temporary roads.

Ground crushed brick can be considered as the analog of natural fine mineral substances used as pozzolanic admixture in cement binders.

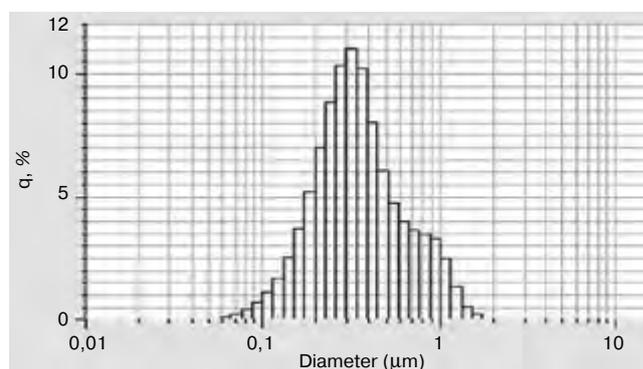


Рис. 1. Анализ дисперсности микрокремнезема после ультразвуковой диспергации в течение 4 мин

Fig. 1. Analysis of microsilica dispersity after 4-minute ultrasound dispersion

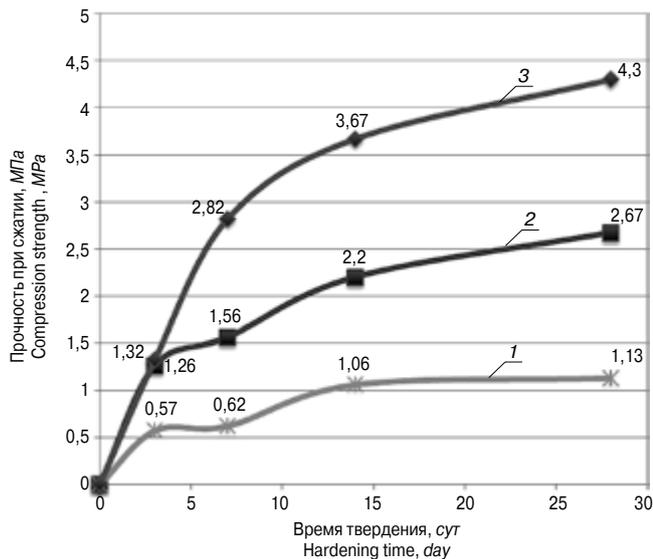


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии от времени твердения образцов с наполнителем из керамического кирпича: 1 – образцы с содержанием 15% цемента от массы боя кирпича; 2 – образцы с содержанием 25% цемента от массы боя кирпича; 3 – образцы с содержанием 15% цемента от массы боя кирпича с добавлением микрокремнезема в размере 6% от массы цемента

Fig. 2. Compression strength – hardening time curves for samples with clay brick additive: 1 – samples containing cement in amount of 15% from crushed brick mass; 2 – samples containing cement in amount of 25% from crushed brick mass; 3 – samples containing cement in amount of 15% from crushed brick mass with addition of microsilica in amount of 6% from cement mass

ментов, при введении которых в малых количествах ускоряются процессы гидратации и твердения цементного вяжущего и увеличиваются механические характеристики при сжатии цементного камня [8–10]. Одним из таких элементов является высокодисперсный микрокремнезем. Микрокремнезем является побочным продуктом металлургического производства при выплавке ферросилиция. Обладает высокой удельной поверхностью, порядка 20 м² на 1 г вещества [11].

Однако характер взаимодействия портландцемента с молотым кирпичным порошком и микрокремнеземом полностью не изучен. Поэтому проведение исследований по использованию молотого кирпичного боя в сочетании с добавками высокодисперсного микрокремнезема для снижения расхода клинкерного вяжущего становится актуальной задачей.

В данной работе приведены результаты исследований по использованию молотого керамического кирпича, отобранного из кирпичной кладки со слоем цементного раствора толщиной 10–12 мм. После помола на дисковом истирателе ИД-200 (ООО «Вибротехник»)

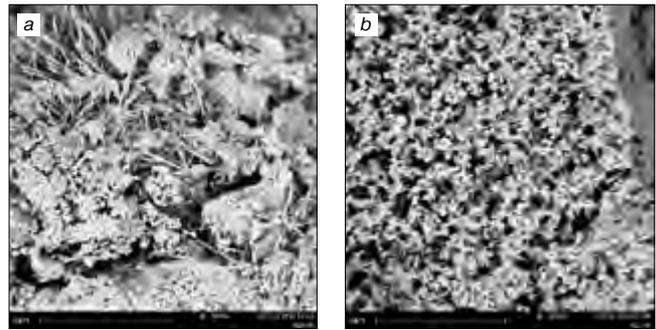


Рис. 3. Микроструктура образцов при увеличении 5000×: а – образец № 1; б – образец № 3

Fig. 3. Samples microstructure magnified 5000 times: а – sample № 1; б – sample № 3

In a number of studies [1–6] the scientists note the effectiveness of applying clay or expanded clay dust, ground waste of clay brick and clay products production for increasing water resistance and freeze resistance of materials.

The study [7] analyses the production of composite slag-alkaline binders with additions of ground crushed clay brick. It is stated in the study that adding up to 30% of crushed clay brick into slag-alkaline binders increases the strength up to 30–32%, increases the hydration extent, contributes to more homogeneous compact structure, reduces efflorescence.

Currently, investigations are carried out into the application of high-active pozzolanic components. Pozzolanic components, when added in small quantities, accelerate hydration and hardening of cement binder and increase the mechanical properties of set cement compression [8–10]. Among such elements is finely dispersed microsilica. Microsilica is a metallurgical industry by-product produced during ferrosilicium melting. It has high specific surface area of about 20 м² per 1 g of substance [11].

However, the interaction pattern of Portland cement with ground brick dust and microsilica has not been thoroughly studied yet. Therefore, investigation into the application of ground crushed brick with additions of finely dispersed microsilica for reducing clinker binder consumption has become an acute task.

This study provides the investigation results of the application of crushed clay brick taken from masonry with cement mortar layer of 10–12 mm thick. After grinding by disc grinder ID-200 (Vibrotechnik Co.), the obtained brick dust was sifted through the sieve with 1.25 mm diameter holes.

Portland cement of grade TsEM I 32,5H was used as a binder for preparing samples. Microsilica MK-85 (TS 106-709–2004 “Condensed Microsilica”) manufactured by Chelyabinsk Electrometallurgical Plant was used as an additive to improve strength characteristics. Chemical composition of microsilica is given in Table 1. Prior to be added to the

Таблица 1
Table 1

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₂	SiC
90–94%	0,7–1,5%	1–3%	0,7–1,4%	0,2–0,4%	0,1–0,5%	До / Until 0,09%	До / Until 3%

Таблица 2
Table 2

Образец Sample	Состав образцов, мас. % Composition of samples, mass %			В/Т W/S
	Цемент Cement	Молотый кирпичный бой Ground crushed brick	Микрокремнезем Microsilica	
№ 1	13	87	0	0,3
№ 2	20	80	0	0,26
№ 3	12	83	5	0,29

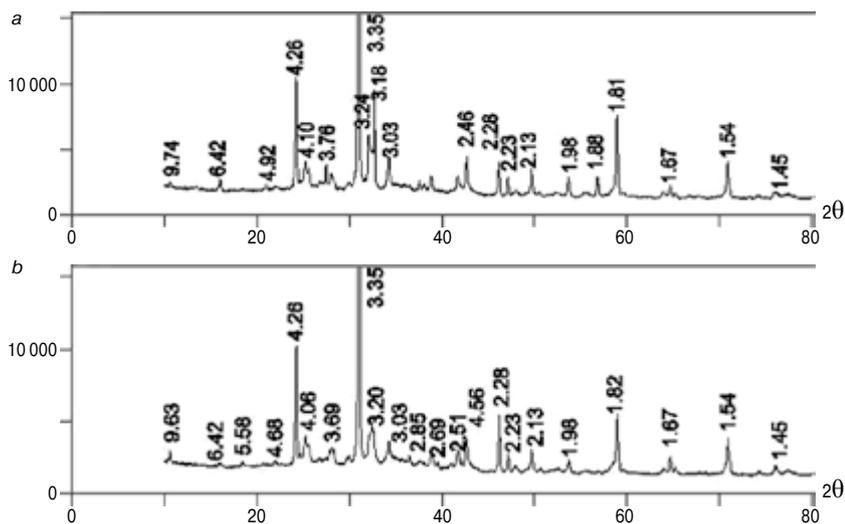


Рис. 4. Рентгенограмма: а – образец серии № 1; б – образец серии № 3
Fig. 4. X-ray diagram of samples: а – sample of set № 1; б – sample of set № 3

полученный кирпичный порошок просеивался через сито с диаметром отверстий 1,25 мм.

В качестве вяжущего для приготовления образцов использовался портландцемент марки ЦЕМ I 32,5Н. В качестве добавки, улучшающей прочностные характеристики, использовался микрокремнезем МК-85 (ТУ 14-106-709–2004 «Микрокремнезем конденсированный») Челябинского электрометаллургического комбината. Химический состав микрокремнезема представлен в табл. 1. Микрокремнезем при введении в состав композиции предварительно обрабатывался ультразвуком для разрушения агрегированных частиц (рис. 1). Средний диаметр частиц микрокремнезема составлял 315 нм.

По данным рентгенофазового анализа, диоксид кремния в микрокремнеземе представлен в основном аморфной модификацией, что определяет его повышенную пуццолановую активность при взаимодействии с гидроксидом кальция и другими продуктами гидратации минералов портландцемента.

Размер исследуемых образцов 20×20×20 мм. Образцы испытывались на 3-и, 7-е, 14-е сут после изготовления. Данные по составу приведены в табл. 2. Содержание цемента в контрольных образцах составляло 15 и 25% от массы боя кирпичной кладки. Результаты испытаний серий образцов цементного бетона с различным содержанием приведены на рис. 2.

composition, microsilica is treated with ultrasound to destruct the aggregated particles (Fig. 1). Mean diameter of microsilica particles was 315 nm.

Based on the X-ray phase analysis data, silicon dioxide in microsilica is presented mostly as amorphous modification, which contributes to its increased pozzolanic activity during interaction with calcium hydroxide and other hydration products of Portland cement minerals.

Dimension of the test samples was 20×20×20 mm. The samples were tested on the 3rd, 7th, 14th day after being manufactured. Cement content in the test samples was 15% and 25% of crushed masonry mass. The composition data are given in Table 2. The test results of cement concrete samples sets with different composition are given on Fig. 2.

Based on the test results of the samples containing crushed clay brick, it can be concluded that the samples containing microsilica and cement in amount of 15% (samples of set № 3) have, on the 28th day of testing, the highest compression strength values when compared to the reference samples (sets № 1, 2). Strength increase of set № 3 samples as compared to the reference samples of set № 1 amounts to 280%.

To investigate the influence of finely dispersed microsilica on the cement binder structure, the samples microstructure has been studied with the use of the electronic focused-beam microscope Phenom G2 pure (Fig 3). Due to high specific surface area, microsilica actively participates in hydration of composition and during the initial period of hardening it fills in the empty spaces between hydrating cement grains.

Comparison of samples microstructure (Fig. 3) has demonstrated that the samples of set № 2, which contain microsilica, as compared to the reference sample (sample № 1) has a more homogeneous and compact structure. Microsilica actively participates in hydration of the mixture. Microsilica nanoscale particles fill in the empty spaces between the hydrating cement grains, thus contributing to the density and strength of the samples structure.

X-ray phase analysis for investigating the materials and new formations in the hardened compositions has been conducted on the general-purpose diffractometer DRON-3 with the use of powder method (Fig. 4).

Based on the analysis of the x-ray diagrams, it can be concluded that cement hydration of set № 3 samples is more

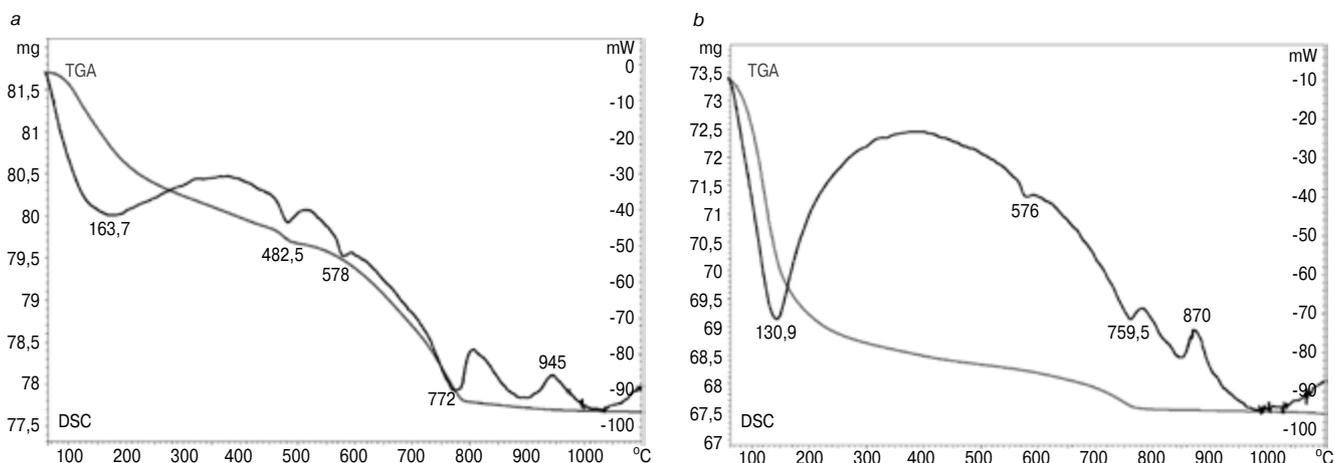


Рис. 5. ДСК спектры образцов: а – образец серии № 1; б – образец серии № 3
Fig. 5. DSC spectra: а – sample of set № 1; б – sample of set № 3

В результате испытаний образцов с содержанием керамического боя кирпича можно сделать вывод, что образцы с содержанием микрокремнезема и цемента в размере 15% (образцы серии № 3) на 28-е сут испытаний имеют наибольшие показатели прочности при сжатии по сравнению с контрольными образцами (серии № 1, 2). Прирост прочности образцов серии № 3 по сравнению с контрольными образцами серии № 1 составляет 280%.

Для оценки влияния высокодисперсного микрокремнезема на структуру цементного вяжущего была исследована микроструктура образцов на растровом электронном микроскопе Phenom G2 pure (рис. 3). Благодаря высокой удельной поверхности микрокремнезем активно участвует в процессе гидратации композиции и в начальный период твердения заполняет свободные пространства между гидратирующими зёрнами цемента.

Сравнение микроструктуры образцов (рис. 3) показало, что образец серии № 2, содержащий в своей структуре микрокремнезем, по сравнению с контрольным (образец № 1) имеет более однородную и плотную структуру. Микрокремнезем активно участвует в процессе гидратации смеси, его частицы заполняют свободные пространства между гидратирующими зёрнами цемента, уплотняя и упрочняя структуру образцов.

Рентгенофазовый анализ при исследовании материалов и новообразований в структуре затвердевших композиций проводился на дифрактометре общего назначения ДРОН-3 с использованием метода порошка (рис. 4).

Проанализировав рентгенограммы, можно сделать вывод, что гидратация цемента серий образцов № 3 идет более интенсивно (рис. 4, б), это подтверждается снижением линии силиката кальция (линия $d_{\alpha}=3,18$).

Дифференциально-сканирующая калориметрия композиций проводилась в интервале температуры от 100 до 900°C со скоростью нагрева 10°C/мин на дериватографе TGA/DSC-1 фирмы Mettler Toledo (рис. 5).

Спектры ДСК спектроскопии показали, что при введении в структуру образцов микрокремнезема происходит связывание гидроксида кальция, о чем говорит отсутствие эндотермического эффекта при температуре 482,5°C на спектре образцов из серии № 3. Формирующиеся более низкоосновные гидроксиды кальция могут быть идентифицированы по снижению температуры их дегидратации с 772 до 759,5°C и образованием волластонита [12] при перекристаллизации силикатов кальция (экзотермический эффект при температуре 945 и 870°C).

Для подтверждения взаимодействий составляющих в композиции проводился анализ исследуемых составов методом инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum 100» в области частот 3900–450 см⁻¹ (рис. 6). Анализ ИК-спектров показал, что при введении микрокремнезема интенсивность линий поглощения 1458,18 и 1419,61 см⁻¹, соответствующих группировкам CO₂, снижается в связи со связыванием свободного гидроксида кальция. Анализ линий поглощения в области 1050–1000 см⁻¹ показывает повышение интенсивности линий, соответствующих гидросиликатам кальция, что позволяет говорить об образовании дополнительного его количества.

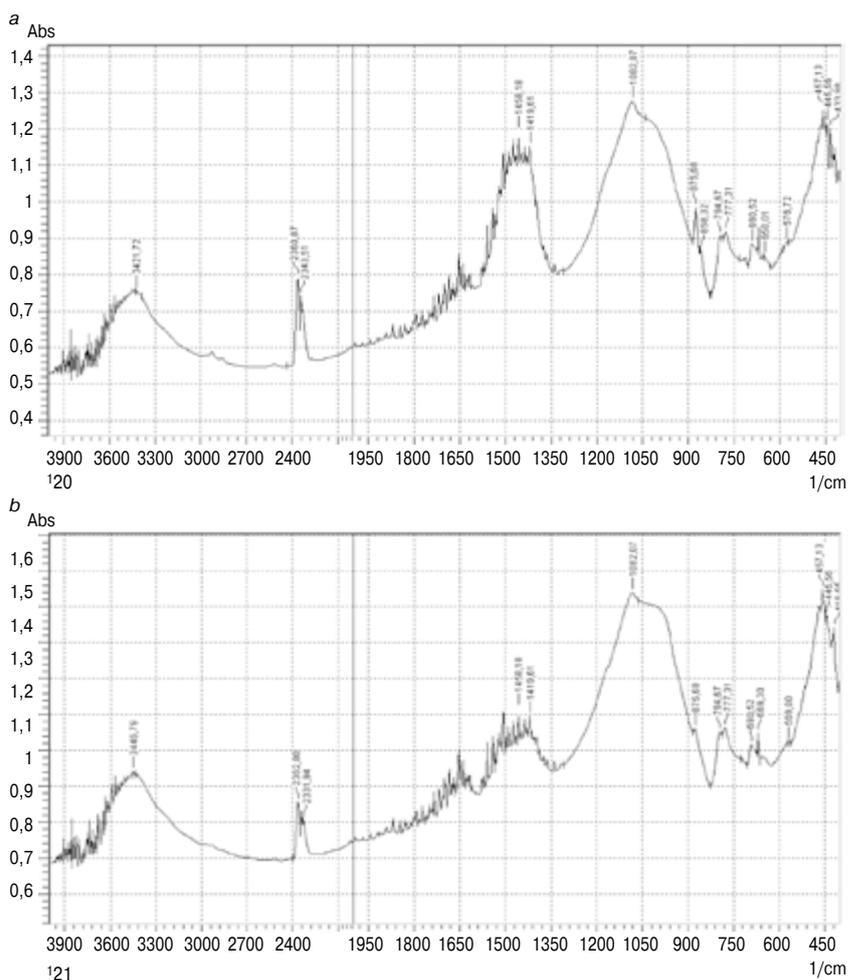


Рис. 6. ИК-спектры: а – образец серии № 1; б – образец серии № 3

Fig. 6. IR spectra of investigated: a – sample of set № 1; b – sample of set № 3

intensive (Fig. 4, b), which is confirmed by decrease of calcium silicate line (line $d_{\alpha}=3,18$).

Differential scanning calorimetry of the compositions has been conducted within the temperature range from 100 up to 900°C at heating rate 10°C/min at derivatograph TGA/DSC-1 manufactured by Mettler Toledo (Fig. 5).

DSC spectra demonstrate that addition of microsilica into the samples structures leads to binding of calcium hydroxide which is identified by the lack of endothermic effect at temperature 482.5°C on the spectrum of set № 3 samples. Formation of calcium hydroxides with lower basicity can be identified by decrease of their hydration temperature from 772°C to 759.5°C and formation of wollastonite [12] during re-crystallization of calcium silicates (exothermic effect at temperatures 945.0°C and 870.0°C).

To confirm the interactions of the composition components, the analysis of the studied compositions has been conducted by means of infra-red spectroscopy at IR-Fourier spectrometer «Spectrum 100» within the frequency range 3900–450 cm⁻¹ (Fig. 6). The IR spectra analysis has shown that adding of microsilica is accompanied by decrease in the intensity of absorption lines 1458.18 and 1419.61 cm⁻¹ corresponding to CO₂ groups decrease as a result of binding of free calcium hydroxide. The analysis of absorption lines within the range 1050–1000 cm⁻¹ demonstrates the increased intensity of the calcium hydrosilicates lines and it indicates formation of additional volume of calcium hydrosilicates.

Conclusion

1. Application of finely dispersed microsilica with nanoscale particles as an additive accelerates the strength devel-

Выводы.

1. Использование высокодисперсного микрокремнезема с частицами наноразмерного уровня в качестве добавки ускоряет процесс набора прочности исследуемой композиции на основе молотого кирпичного боя и позволяет снизить расход цементного вяжущего с увеличением прочностных характеристик композиции.

2. Анализ результатов спектроскопии показал, что при добавлении микрокремнезема в исследуемую композицию образуются дополнительные низкоосновные гидросиликаты кальция, уплотняя тем самым свободные пространства между зёрнами цемента.

3. Частичная замена портландцемента на молотый кирпичный бой в сочетании с микрокремнеземом предопределяет возможность использования вяжущей композиции при приготовлении низкотемпературных растворов и бетонов.

Список литературы

1. Müller A., Recycling of masonry rubble – Status and new utilization methods (Part 1) // *Fachtagung Recycling*. 2003, pp. 17–25.
2. Müller A., Recycling of masonry rubble – Status and new utilization methods (Part 2) // *Fachtagung Recycling*. 2003, pp. 42–46.
3. Robayo R.A., Mulford A., Munera J., Gutiérrez R.M.de. Alternative cements based on alkali-activated red clay brick waste // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 128, pp. 163–169.
4. Sassoni E., Pahlavan P., Franzoni E., Bignozzi M.C. Valorization of brick waste by alkali-activation: A study on the possible use for masonry repointing // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, pp. 14685–14694.
5. Abdelghani Naceri, Makhloufi Chikouche Hamina. Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar // *Waste Management*. 2009. Vol. 20 (8), pp. 2378–2384.
6. Муртазаев А.Ю., Батаев Д.К.-С., Абуханов А.З., Хадизов В.Х. Формирование себестоимости строительных компонентов, полученных с использованием керамического кирпичного боя // *Экономические науки*. 2012. № 2. С. 100–103.
7. Соколов А.А. Композиционные шлакощелочные вяжущие с добавками молотого боя керамического кирпича, растворы и бетоны на их основе. Дисс. канд. техн. наук. Казань, 2006. 181 с.
8. Карпова Е.А., Мохамед А.Э., Скрипкюнас 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. 40–47.
9. Политаева А.И., Елисева Н.И., Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Гавранек И., Михайлова О.Ю. Роль микрокремнезема в структурообразовании цементной матрицы и формировании высолов в вибропрессованных изделиях // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 49–55.
10. Nežerka V., Slížková Z., Tesáreka P., Plachý T., Frankeová D., Petráňová V. Comprehensive study on mechanical properties of lime-based pastes with additions of metakaolin and brick dust // *Cement and Concrete Research*. 2014. Vol. 64, pp. 17–29.
11. Laukaitis A., Keriene J., Kligys M., Mikulskis D., Lekunaite L. Influence of amorphous nanodispersive SiO₂ additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete // *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2010. No. 16 (3), pp. 257–263.
12. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства: Справ. пособие. М.: Стройиздат, 1994. 584 с.

opment of the investigated ground crushed brick-based composition and allows to reduce the cement binder consumption as well as increase strength properties of binding composition.

2. The analysis of spectrometry results has demonstrated that adding of microsilica into the investigated composition is accompanied by formation of additional low-basic calcium hydrosilicates, thus compacting the empty spaces between cement grains.

3. Partial replacement of Portland cement with ground crushed brick with addition of microsilica provides the applicability of binding composition for manufacturing of low-grade mortar and concrete.

References

1. Müller A., Recycling of masonry rubble – Status and new utilization methods (Part 1). *Fachtagung Recycling*. 2003, pp. 17–25.
2. Müller A., Recycling of masonry rubble – Status and new utilization methods (Part 2). *Fachtagung Recycling*. 2003, pp. 42–46.
3. Robayo R.A., Mulford A., Munera J., Gutiérrez R.M.de. Alternative cements based on alkali-activated red clay brick waste. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 128, pp. 163–169.
4. Sassoni E., Pahlavan P., Franzoni E., Bignozzi M.C. Valorization of brick waste by alkali-activation: A study on the possible use for masonry repointing. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, pp. 14685–14694.
5. Abdelghani Naceri, Makhloufi Chikouche Hamina. Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar. *Waste Management*. 2009. Vol. 20 (8), pp. 2378–2384.
6. Murtazayev A.Yu. Bataev D.K.-S., Abukhanov A.Z., Khadizov V. Kh. Cost formation of construction components produced with the use of crushed clay brick. *Ekonomicheskie nauki*. 2012. No. 2, pp. 100–103. (In Russian).
7. Sokolov A.A. Composite slag-alkali binders with additions of ground crushed clay brick, mortars and concrete based on them Cand. Diss. (Engineering). Kazan. 2006. 181 p.
8. Karpova E.A., Mohamed A.E., Skripyunas G., Kerene Ya., Kichayte A., Yakovlev G.I., Matsiyauskas M., Pudov I.A., Aliev E.V., Senkov 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. 40–47.
9. Politayeva A.I., Eliseeva N.I., Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Gavraneck I., Mikhailova O.Yu. Role of silica fume in formation of cement matrix structure and efflorescence in vibrocompressed products. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 49–55.
10. Nežerka V., Slížková Z., Tesáreka P., Plachý T., Frankeová D., Petráňová V. Comprehensive study on mechanical properties of lime-based pastes with additions of metakaolin and brick dust. *Cement and Concrete Research*. 2014. Vol. 64, pp. 17–29.
11. Laukaitis A., Keriene J., Kligys M., Mikulskis D., Lekunaite L. Influence of amorphous nanodispersive SiO₂ additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. *Materials Science (Medžiagotyra)* 2010. No. 16 (3), pp. 257–263.
12. Gorshkov V.S., Savelyev V.G., Abakumov A.V. Vyazhushchie, keramika i steklokristallicheskie materialy: Struktura i svoystva: cprav. posobie. [Binders, ceramics and glass-crystalline materials. Structure and properties: Reference book]. Moscow: Stroyizdat. 1994. 584 p.

УДК 691.32-022.532

Л.А. УРХАНОВА, д-р техн. наук (urkhanova@mail.ru), С.Л. БУЯНТУЕВ, д-р техн. наук (buyantuevsl@mail.ru), С.А. ЛХАСАРАНОВ, канд. техн. наук, А.Б. ХМЕЛЕВ, инженер, А.А. УРХАНОВА, инженер

Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления (670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40в)

Модификация цемента и бетона углеродными наноматериалами, полученными из угольного кека

Представлены результаты исследований по модифицированию цементного камня и бетона углеродными наноматериалами, полученными в двух различных установках с использованием плазменной и электроразрядной технологий. Выявлено, что энергопотребление электроразрядной установки на порядок ниже, чем у плазменной, однако эффективность воздействия добавок с УНМ, полученных в этих установках, на свойства цемента и бетона на его основе, существенно отличаются между собой. Получаемые в результате обработки угольного кека углеродные наноматериалы были исследованы с помощью электронно-микроскопического, элементного, спектрального анализов. Введение углеродных наноматериалов в результате комплексного взаимодействия приводит к изменению фазового состава и микроструктуры цементного камня и соответственно улучшает физико-механические и эксплуатационные свойства бетонов.

Ключевые слова: плазменная установка, электроразрядная установка, угольный кек, углеродные наноматериалы, портландцемент, модифицированный бетон.

Для цитирования: Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Лхасаранов С.А., Хмелев А.Б., Урханова А.А. Модификация цемента и бетона углеродными наноматериалами, полученными из угольного кека // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 19–25.

L.A. URKHANOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (urkhanova@mail.ru), S.L. BUYANTUEV, Doctor of Sciences (Engineering) (buyantuevsl@mail.ru), S.A. LKHASARANOV, Candidate of Sciences (Engineering), A.B. KHMELEV, Engineer, A.A. URKHANOVA Engineer
East Siberia state university of technology and management (40v, Kluchevskaya Street, Ulan-Ude, 670013, Russian Federation)

Modification of Cement and Concrete with Carbon Nanomaterials Obtained from Coal Cake

The article presents the results of studies on the modification of the cement stone and concrete with carbon nanomaterials, obtained in two different units with the use of plasma and electric discharge technology. Revealed that the energy discharge unit is lower than that of plasma, but the effectiveness of the impact of supplementation with CNM obtained in plasma and discharge units, the properties of cement and concrete on its basis significantly different among themselves. Obtained as a result of the plasma and electric discharge treatment of coal cake carbon nanomaterials have been studied by electron microscopy, elemental, spectral analyzes. The introduction of carbon nanomaterials as a result of a complex interaction leads to a change in the phase composition and microstructure a cement stone and consequently improves the physical, mechanical and performance properties of concrete.

Keywords: plasma unit, electric discharge unit, coal cake, carbon nanomaterials, Portland cement, modified concrete.

For citation: Urkhanova L.A., Buyantuev S.L., Lkhasaranov S.A., Khmelev A.B., Urkhanova A.A. Modification of cement and concrete with carbon nanomaterials obtained from coal cake. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 19–25. (In Russian).

В настоящее время в Республике Бурятия действуют три ТЭЦ – Улан-Удэнские ТЭЦ-1 и ТЭЦ-2, Гусино-озерская ГРЭС и многочисленные крупные и малые котельные, работающие на угольном топливе. Уголь, добываемый в шахтах или из угольных разрезов, сортируется и обогащается на обогатительных фабриках. Угольно-обогащенные предприятия Республики Бурятия ежедневно образуют тысячи кубов отходов – так называемый угольный кек, состоящий из угольной пыли и воды. Кек обычно представляет собой глинообразную субстанцию, полученную по результатам разделения угольного сырья по фракциям. Более крупные фракции угля отправляют на дальнейший процесс обогащения и сушку в сушильных печах. Мелкая фракция (кек) обычно утилизируется. Содержание углерода в угольных кеках составляет 40–45%, золы 40–50%, воды 12–20% [1].

В качестве исходного сырья в работе использовались продукты углеобогащения – угольный кек, который при переработке в электродуговой плазме позволяет получать комплекс ценных продуктов: синтез-газ, активированный уголь, а также углеродные наноматериалы (УНМ).

УНМ получали в двух различных установках с использованием плазменной и электроразрядной технологий. Плазменная модульная технология по сравнению с традиционными технологиями использует энергию электродуговой плазмы, позволяющую производить комплексную переработку углей и угольных кеков (рис. 1). Нагрев кеков производится в потоке высоко-

At the present time in the Republic of Buryatia has three TPP – Ulan-Ude TPP-1 and TPP-2, Gusinoozerskaya TPP and numerous large and small boilers who work on coal. The coal produced in mines or coal opencasts, sorted and enriched in mineral processing plants. Coal enrichment plants of the Republic of Buryatia daily form thousands of cubic meters of wastes, the so-called coal cake, consisting of coal dust and water. The cake is usually a clay shaped substance obtained as a result of the separation of raw coal by fractions. The larger coal fraction is sent to a further process of concentration and drying in a drying ovens. The fine fraction (cake) is usually utilized. The carbon content of the coal cake is 40–45%, 40–50% ash, water 12–20% [1].

In paper as a feedstock were used coal cleaning products – coal cake, in which the processing plasma arc produces a set of products: the synthesis gas, activated carbon and carbon nanomaterials (CNM).

CNM was obtained in two different units using plasma discharge and technologies. Plasma modular technology, compared with traditional technologies, uses the energy of the plasma arc, allowing to make complex processing of coal and coal cakes (Fig. 1). Heating cakes is produced in a highly concentrated stream of low-temperature plasma with formation of a rotating electric arc. Thus, in cross-section have full reactor temperature profile from 2800 to 3500°C.

The reactor gasification processes take place and activation coal cake and the fine carbon black is formed containing carbon nanomaterials, in the gas by arc evaporation of graphite in the plasma and in the water by hardening of fine carbon particles in the plasma reactor electromagnetic scrubber. At

концентрированной низкотемпературной плазмы с формированием вращающейся электрической дуги. Таким образом, в поперечном сечении реактора получают полный профиль температуры от 2800 до 3500°C.

В реакторе происходят процессы газификации и активирования угольного кека, а также образуется мелкодисперсная сажа, содержащая углеродные наноматериалы, в газе путем испарения графита в электродуговой плазме и в воде путем закалки высокодисперсных частиц углерода в скруббере электромагнитного плазменного реактора. При изменении энергопотребления от 20 до 40 кВт·ч выход углеродных наноматериалов варьируется от 50 до 100 г/ч при постоянном расходе угольного кека 20 кг/ч [2, 3].

Для получения седиментационно устойчивой и высокодисперсной суспензии из угольного кека с равномерно распределенными УНМ в объеме водной среды была разработана малогабаритная электроразрядная установка (рис. 2). Электроразрядная технология основывается на использовании электрического разряда в гетерогенной системе вода–порошковый угольный кек для уменьшения коагуляции частиц углерода.

В результате экспериментальных исследований было установлено, что в процессе электроразрядной обработки суспензии из угольного кека образуются углеродные наноматериалы [4].

Изменяя энергопотребление при работе электроразрядной установки от 1,5 до 3 кВт·ч, можно варьировать ее производительность от 5 до 10 кг/ч суспензии, содержащей УНМ. Стоит отметить, что энергопотребление электроразрядной установки на порядок ниже, чем у плазменной, однако эффективность воздействия добавок с УНМ, полученных в этих установках, на свойства цемента и бетона на его основе существенно отличаются между собой, как показали исследования.

Для оценки эффективности получения УНМ в электродуговой плазме проведены термодинамические расчеты процесса высокотемпературной обработки кека в программном комплексе TERRA. Расчеты показали, что сажеобразование УНМ представляет собой ступенчатый свободнорадикальный процесс возникновения зародышей из углеводородных радикалов, их роста и коагуляции возникших частиц. Появление и рост концентрации атомарного углерода происходит при температуре 3200 К. Это свидетельствует об образовании паровой фазы углерода, которая при конденсации образует кластеры УНМ. Таким образом, плазменная обработка кека при сверхвысокой температуре приводит к тому предельному состоянию расщепления и преобразования его органической массы, которое достигается при подавлении процесса поликонденсации вследствие ускорения термической деструкции.

УНМ, полученные из кека путем плазменной обработки, были исследованы с помощью микроскопического и спектрального элементного анализа на сканирующем растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV. Углеродные наноматериалы имеют как компактную, так и волокнистую ультрадисперсную структуру, что указывает на наличие таких основных форм наночастиц, как «луковичные углеродные структуры» (фуллерены, многослойные гиперфуллерены) и «нитевидные углеродные структуры» (нанотрубки, нановолокна).

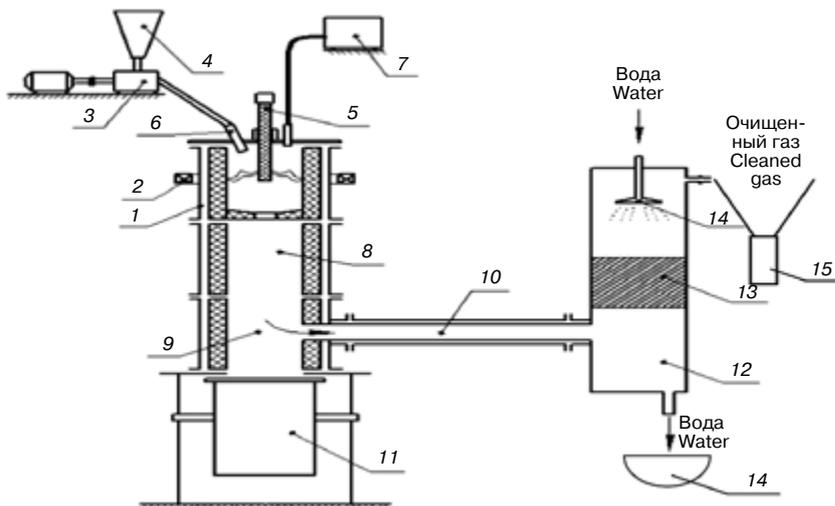


Рис. 1. Плазменная установка комплексной переработки угля: 1 – реактор; 2 – магнитная катушка; 3 – дозатор; 4 – бункер сырья; 5 – катод; 6 – эжектор; 7 – парогенератор; 8 – камера муфеля; 9 – камера разделения; 10 – труба вывода газа; 11 – сборник; 12 – скруббер; 13 – фильтр; 14 – сборник УНМ скруббера; 15 – циклон

Fig. 1. The plasma unit of complex processing of coal: 1 – the reactor; 2 – a magnetic coil; 3 – the dispenser; 4 – bunker raw materials; 5 – a cathode; 6 – ejector; 7 – a steam generator; 8 – muffle chamber; 9 – the separation chamber; 10 – gas outlet pipe; 11 – compilation; 12 – scrubber; 13 – filter; 14 – compilation CNM scrubber; 15 – cyclone

change of power of 20 to 40 kWh carbon nanomaterials output of varies from 50 to 100 g/h at a constant flow rate of the coal cake 20 kg/h [2, 3].

For sedimentation and stable suspension of finely divided coal cake, with a uniformly distributed amount of CNM in the aqueous medium, small-sized electric discharge unit (Fig. 2) was developed. Electrical discharge technology is based on the use of electrical discharge in a heterogeneous “water–carbon powder cake” system to reduce the coagulation of carbon particles. As a result of experimental investigations, it was found that during discharge processing of the slurry carbon nanomaterials are formed from the coal cake [4].

By varying power of discharge unit from 1.5 to 3 kWh, its performance can be varied from 5 to 10 kg/h of a suspension

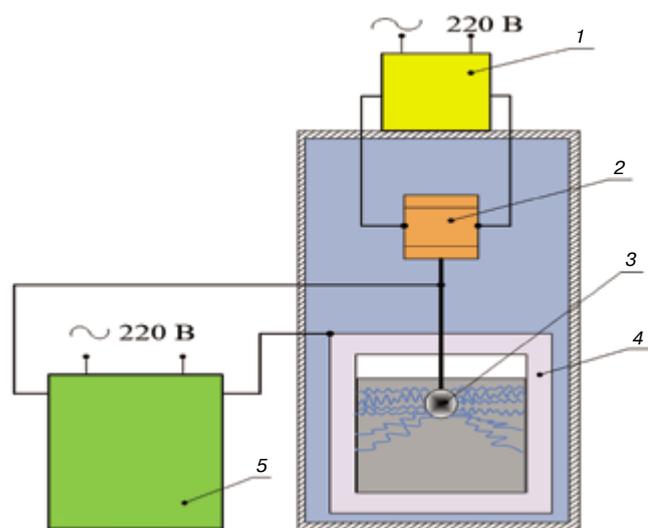


Рис. 2. Экспериментальная установка для приготовления суспензии из угольного кека: 1 – автотрансформатор для питания двигателя; 2 – двигатель; 3 – вращающийся сферический электрод; 4 – емкость с суспензией; 5 – автотрансформатор для создания электрического разряда между сферическим электродом и стенками емкости с суспензией

Fig. 2. Experimental installation for suspension of the coal cake: 1 – an auto engine power; 2 – engine; 3 – rotating spherical electrode; 4 – slurry tank; 5 – autotransformer for generating an electric discharge between the spherical electrode and the slurry tank walls

Исследование элементного состава и структуры угольного кека до и после электроразрядной и плазменной обработки проводилось с помощью спектрального микроскопического анализа (рис. 3). Из микроснимков видно, что после электроразрядной и плазменной обработки поверхность кека имеет гораздо более однородную структуру, связанную со спеканием частиц кека при высокотемпературном воздействии. Элементный анализ образцов кека показал, что содержание углерода после электроразрядной и плазменной обработки увеличилось на 32–40%, что говорит об активации поверхности кека, а снижение содержания кислорода на 23,71–25,22% свидетельствует о том, что он выступает активным элементом в процессе термодеструкции кека при плазменной обработке и в процессе образования оксидов серы и азота при электроразрядной обработке. Несмотря на то что механизм воздействия газоразрядной плазмы и электрического разряда в жидкости существенно отличаются, изменения элементного состава и микроструктуры кека в результате электроразрядной и плазменной обработки имеют схожий характер.

Для определения наличия в составе УНМ фуллеренов были сняты ИК-спектры образцов, выделенных после экстракции. ИК-спектроскопия проводилась на приборе Nicolet-380 FT-IR. По результатам ИК-спектроскопии идентифицированы частоты колебаний, относящихся к фуллеренам C_{60} и C_{70} : $\nu=1419, 1169, 807, 600$ и 533 см^{-1} . Колориметрический анализ экстракта сажевых агрегатов, полученных электродуговой плазменной обработкой кека, показал присутствие в нем фуллеренов C_{60} и C_{70} , растворенных в толуоле.

Исследование технологических характеристик портландцемента при введении в них наноразмерных добавок является важным, поскольку высокая удельная поверхность наночастиц [5–7]. Для оценки влияния УНМ на технологические характеристики портландцемента были использованы водные суспензии УНМ, полученные в плазменной установке, при их содержании от 0,001 до 0,01% от массы цемента и УНМ, полученные в электроразрядной установке, при их содержании от 0,01 до 0,1%. Введение УНМ изменяет технологические свойства цемента и сроки его схватывания (табл. 1).

Изменение подвижности при введении нанодисперсных добавок связано с тем, что частицы УНМ, подобно поверхностно-активным веществам, обладают способностью адсорбироваться на поверхности цементных зерен и участвовать в образовании пространственных коагуляционных структур [6, 8, 9]. Наночастицы ориентируются так, что гидроксильные полярные группы обращены к гидратирующей поверхности зерна цемента, а функциональные группы – к воде. Тем самым облегчается взаимное перемещение зерен цемента, что улучшает подвижность смеси.

Установлено, что у цемента, затворенного водой с УНМ, полученной в плазменной установке, при различ-

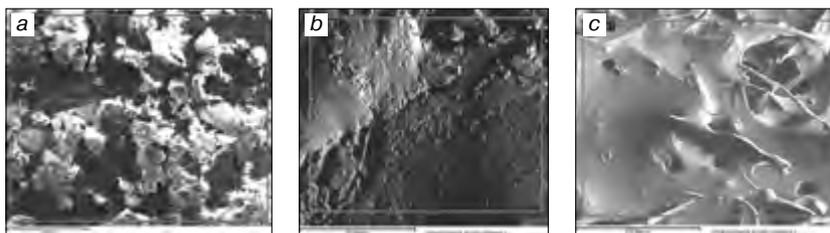


Рис. 3. Структура поверхности кека: а – до обработки; б – после электроразрядной обработки; с – после плазменной обработки

Fig. 3. The surface of the cake structure: a – before treatment; b – after the discharge treatment; c – after the plasma treatment

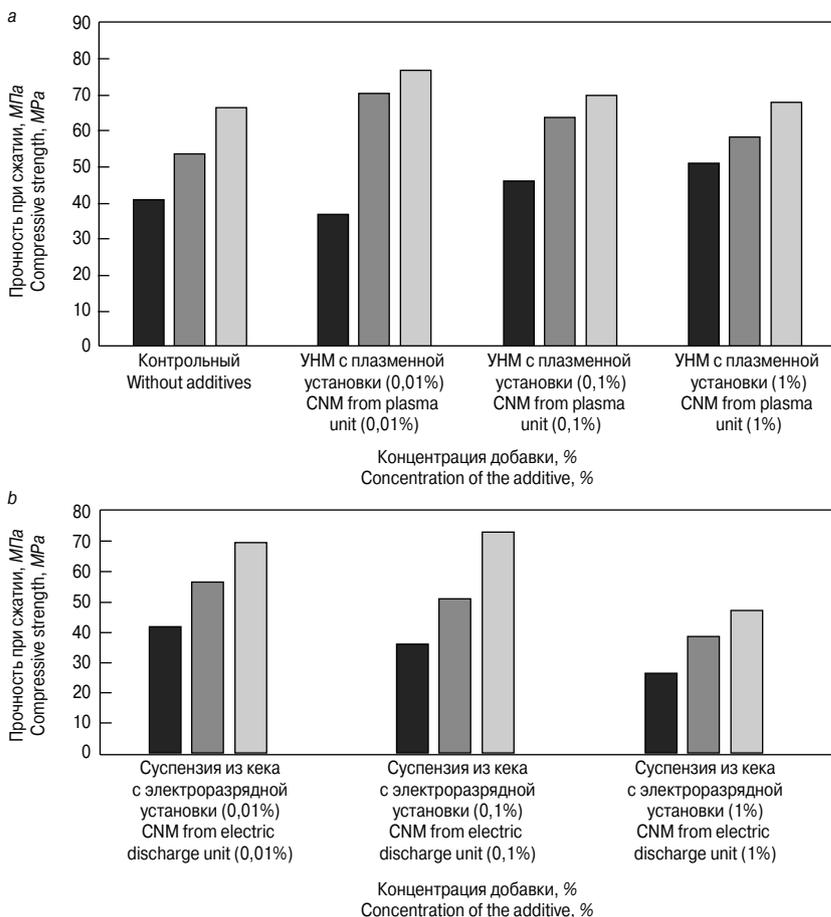


Рис. 4. Физико-механические характеристики: а – ПЦ с УНМ, полученными в плазменной установке; б – ПЦ с УНМ, полученными в электроразрядной установке; сроки твердения: ■ – 2 сут; ■ – 7 сут; □ – 28 сут

Fig. 4. Physical and mechanical characteristics: а – PC with of CNM obtained in the plasma unit; б – PC with of CNM received in the electric installation; hardening time: ■ – 2 days; ■ – 7 days; □ – 28 days

containing CNM. It is worth noting that the energy discharge unit is lower than that of plasma, but the effectiveness of the impact of supplementation with CNM obtained in plasma and discharge units, the properties of cement and concrete on its basis, as studies have shown significantly different among themselves.

To evaluate the effectiveness obtaining CNM in plasma arc high thermodynamic calculations are performed processing in software cake TERRA complex. Calculations showed that the formation of CNM is a step of free radical processes of nucleation of hydrocarbon radicals, their growth and coagulation of particles encountered. The emergence and growth of the carbon atomic concentration occurs at a temperature of 3200 K. This indicates the formation of the vapor phase of carbon which, when condensation forms clusters of CNM. Thus, the plasma treatment cake at

Таблица 1
Table 1

УНМ, полученные в плазменной установке CNM obtained in plasma unit				
Показатель Indicator	Ед. изм. Units	Контрольный образец Without additives	УНМ 0,01% CNM 0.01%	УНМ 0,001% CNM 0.001%
Нормальная густота Standard consistence	%	25	26	25,5
Начало схватывания Initial setting	мин	145	170	160
Конец схватывания Final setting	мин	245	255	260
Подвижность раствора по распылу конуса Slump flow	мм	135	140	137
УНМ, полученные в электроразрядной установке CNM obtained in electric discharge unit				
Показатель Indicator	Ед. изм. Units	Контрольный образец Without additives	УНМ 0,01% CNM 0.01%	УНМ 0,001% CNM 0.001%
Нормальная густота Standard consistence	%	25	25,2	25,5
Начало схватывания Initial setting	мин	145	150	155
Конец схватывания Final setting	мин	245	250	255
Подвижность раствора по распылу конуса Slump flow	мм	135	138	135

ной концентрации происходит удлинение сроков схватывания (начало схватывания – до 5%, конец схватывания – до 22%). Одновременно возрастает пластичность цементного теста и ее сохраняемость во времени, что важно, например, при длительной транспортировке бетонной смеси на основе модифицированного цемента.

У цемента, затворенного водой с УНМ, полученной в электроразрядной установке, при различной концентрации в меньшей степени происходит удлинение сроков схватывания (начало схватывания – до 3%, конец схватывания – до 10%). Подвижность цемента и его сохраняемость во времени также возрастают.

Частицы добавки, полученной в плазменной установке, воздействуют на цементную систему при малых дозировках в сравнении с добавкой, полученной в электроразрядной установке, что связано на наш взгляд с большей активностью частиц из-за различия фазового состава и структуры.

Введение УНМ, полученных как в плазменной, так и в электроразрядной установке, приводит к изменению прочности цемента (рис. 4). Для различных видов добавок эффект увеличения прочности варьируется в зависимости от их количества.

Возможное различие полученных эффектов при использовании двух видов добавок связано с комплексным механизмом их получения. При прохождении электрического разряда в суспензии из кека происходит электрофизическое, электроосмотическое и термическое воздействие на частицы кека и дисперсную среду. В то время как в плазменной установке частицы кека подвергаются высокотемпературному воздействию в потоке электродуговой плазмы, при котором происходит их активация, изменение фазового состава углерода, содержащегося в них. Это проявляется в различных эффектах воздействия на цементную систему.

Улучшение физико-механических свойств цементного камня, модифицированного УНМ, происходит благодаря изменению его фазового состава и микро-

ultrahigh temperatures causes the limit of its splitting and conversion of organic matter is achieved by polycondensation suppressing thermal degradation due to acceleration.

CNM obtained from cake by plasma treatment were investigated using microscopic elemental and spectral analysis (JEOL JSM-6510LV). Carbon nanomaterials have both compact and ultradisperse fibrous structure. The presence of basic nanoparticles forms such as “onion carbon structures” (fullerenes, multi-layer hyperfullerenes) and “filamentous carbon structures” (nanotubes, nanofibers) is indicated.

The element composition and structure of the coal cake before and after a discharge and plasma treatment was carried out by using the spectral microscopic analysis (Fig. 3). From the micrographs it is seen that when plasma discharge treatment and the cake surface has a much more homogeneous structure associated with the sintering of the particles of cake at high exposures.

Elemental analysis of the cake samples showed that the carbon content after discharge and plasma treatment increased by 32–40%, which indicates the activation of the surface of the cake, and the reduction of the oxygen content at 23.71–25.22% indicates that it is an active element cake

thermal degradation during processing in plasma and in the formation of sulfur oxides and nitrogen during discharge treatment.

Despite the fact that the mechanism of action of plasma and electrical discharge treatment significantly differ, changes of the elemental composition and the microstructure of coal cake treated in discharge and plasma unit have a similar character.

To determine the presence of fullerenes in the CNM IR spectra of the samples were examined. IR spectrometry was performed on Nicolet 380 FT-IR. According to IR-spectroscopy there is identified vibration frequencies related to the fullerenes C_{60} and C_{70} : $\nu=1419, 1169, 807, 600$ and 533 cm^{-1} . Colorimetric analysis of cake extract obtained from plasma treatment showed the presence of C_{60} and C_{70} fullerenes.

Investigation of the technological characteristics of Portland cement with CNM is important because of the high surface area of nanoparticles [5–7]. Aqueous suspensions of CNM obtained in the plasma unit (from 0.001 to 0.01% by weight) and the electric discharge unit (from 0.01 to 0.1%) were used to evaluate the effect of CNM on technological characteristics of Portland cement (PC). Introduction of CNM changes the technological properties of cement and the timing of its setting (Table 1).

Changing of slump flow with the introduction of nanodisperse additives is associated with the fact that the particles of CNM, like surfactants, have the ability to adsorb onto the surface of the cement grains and participate in the formation of the spatial structures coagulation [6–9]. Nanoparticles are oriented such that the polar hydroxyl group converted to a hydrating cement grain surface, and the functional groups – the water. Therefore relative movement of cement grains is facilitated, which improves the slump flow of the mixture.

It is found that in cement with CNM obtained in the plasma unit, at various concentrations, elongation of setting time occurs (initial setting to 5%, final setting – up to 22%).

Таблица 2
Table 2

Расход материалов на 1 м ³ бетона, кг Material consumption per 1 m ³ of concrete, kg				В/Ц W/PC	Расслаиваемость по водоотделению, % Peelability for water separation, %	Прочность при сжатии в возрасте, МПа Compressive strength at age, MPa	
ПЦ PC	Песок Sand	Гранитные отсеивы Granite screenings	УНМ CNM			3 сут 3 days	28 сут 28 days
450	787	787	–	0,38	0,9	20	38
			0,055		0,7	30	50
			0,0055		0,6	27	43
500	750	750	–	0,38	0,8	24	40
			0,055		0,7	33	55
			0,0055		0,6	30	48
550	687	687	–	0,38	0,7	28	44
			0,055		0,3	38	61
			0,0055		0,5	34	51

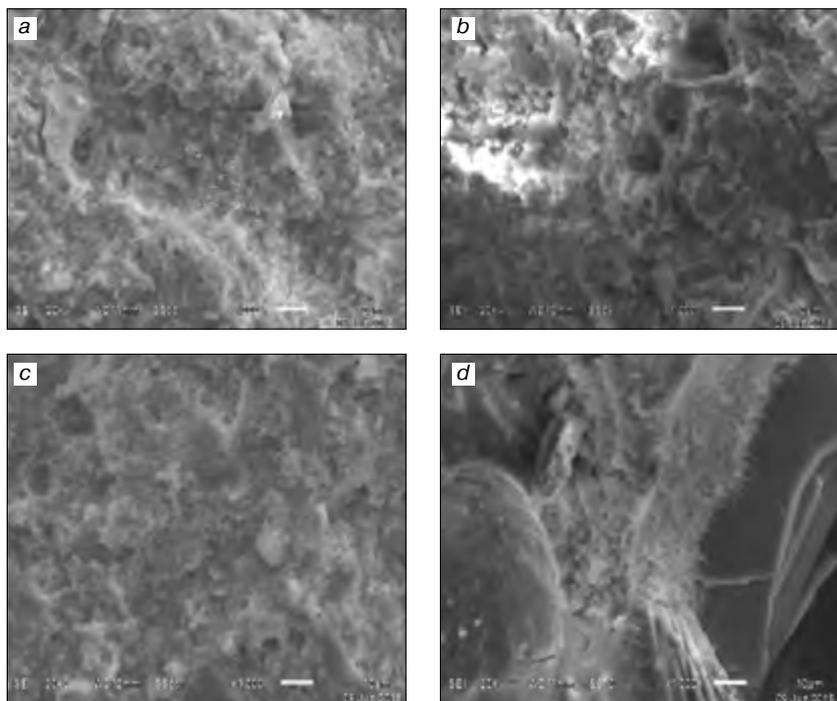


Рис. 5. Микроснимки скола цементного камня (1000×): контрольный состав в возрасте 3 сут (a) и 28 сут (c); ПЦ + УНМ в возрасте 3 сут (b) и 28 сут (d)

Fig. 5. Micrographs of cement stone (1000×): control composition at age 3 days (a) and 28 days (c); PC + CNM at age 3 days (b) and 28 days (d)

структуры [5, 6, 10, 11]. Рентгенограммы продуктов гидратации ПЦ указывают на снижение интенсивности пиков портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n = 0,489, 0,263, 0,193$ нм и др.) при введении УНМ из плазменной установки по сравнению с контрольным составом.

По результатам рентгенофазового анализа зафиксировано повышение интенсивности пиков низкоосновных гидросиликатов кальция у образцов цемента с УНМ по сравнению с контрольным, что указывает на увеличение прочности цементного камня. Это связано с взаимодействием УНМ с гидратирующимися минералами цемента. Введение УНМ позволило дополнительно получить низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH (I), образование которых привело к улучшению физико-механических характеристик портландцемента.

Микроструктура образцов цементного камня при введении УНМ более плотная по сравнению с контрольным составом (рис. 5).

Simultaneously plasticity increases of the cement paste and its retentivity in time, which is important, for example, during long distance transportation of the concrete mix.

It is found that in cement with CNM obtained in the electric discharge unit, at various concentrations, elongation of setting time occurs (initial setting to 3%, final setting – up to 10%). The plasticity of the cement and retentivity in time also increase.

Particles of the additive obtained in the plasma unit, act on the cement system at low dosages as compared with the additive obtained in the electric discharge unit, in our opinion, with greater active particles due to the difference of the phase composition and structure.

Introduction of CNM obtained both in plasma and in the discharge unit results in a change of strength cement (Fig. 4). Both additives increase the compressive strength on various effects depending on their quantity.

Possible effects of the difference obtained by using two types of additives is due to the complex action mechanism of additives produced in discharge and plasma units. The passage of electric discharge in the slurry cake occurs electrophysical, electroosmotic and thermal influence on the cake particles and dispersion medium. While in the plasma unit cake particles are subjected to high temperature exposure of the plasma arc stream at which their activation, change in the phase composition of carbon contained therein. This is reflected in a variety of effects to the cement system.

Improving the physical and mechanical properties of the cement with CNM is due to a change in its phase composition and microstructure [5, 6, 10, 11]. XRD patterns of cement hydration products indicate a decrease peak intensities of portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d/n = 0.489, 0.263, 0.193$ nm) compared with the control composition.

According to the results of XRD it is indicated the increasing of peak intensities of calcium hydrosilicates in cement samples with CNM compared with control composition. This is due to the interaction between CNM and hydrated cement minerals. Introduction of CNM has allowed to obtain an additional calcium hydrosilicates type CSH (I),

При подборе составов модифицированных мелкозернистых высокопрочных бетонов использован УНМ, полученный в плазменной установке, в оптимальной концентрации 0,01% от массы вяжущего и определены основные технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства бетонной смеси и бетона (табл. 2).

Введение УНМ увеличивает прочность при сжатии бетона на 15–20% по сравнению с контрольным бездобавочным составом. Комплексное воздействие УНМ на разных этапах твердения бетона обеспечивает создание высокоплотной структуры, изменение характера пористости и улучшение гидрофизических и эксплуатационных показателей модифицированного бетона. При варьировании расхода вяжущего от 450 до 550 кг прочность бетонов выше после введения УНМ в количестве 0,01% от массы вяжущего.

Большое внимание уделяется в настоящее время не только исследованию физико-механических свойств бетона, но и его электротехническим характеристикам, разработке состава с заранее заданными электрическими характеристиками. Одним из направлений изменения электропроводящих свойств бетона является применение токопроводящих добавок – углеродная сажа и графит [12, 13]. В результате исследовательских работ был создан электропроводящий бетон, который назвали Бетэл. Этот материал может найти широкое применение для изготовления панелей стен и перекрытий, полов, кровель с внутренним водостоком, фундаментов опор линий ЛЭП. Ранее в работах авторов проводились исследования на влияние углеродных наноматериалов на изменение удельной электропроводности воды затворения [14]. При различных концентрациях УНМ в воде было установлено, что введение УНМ значительно изменяет удельную электропроводность и водородный показатель. Учитывая, что введение УНМ приводит к изменению свойств воды, бетонной смеси и бетона, дальнейшим направлением исследований будет возможность получения и исследование бетона с заданными электрическими характеристиками.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- в разработанных плазменной и электроразрядной установках происходят процессы образования УНМ, отличающихся размером частиц, фазовым составом и структурой;
- проведенные электронно-микроскопический и рентгенофазовый анализы доказывают комплексный механизм воздействия УНМ на структурообразование цемента, заключающийся в улучшении микроструктуры и фазового состава и соответственно в повышении их физико-механических свойств;
- введение УНМ приводит к улучшению физико-механических, гидрофизических и эксплуатационных свойств мелкозернистого бетона.

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

Список литературы

1. Филенко В.В., Карпенко С.В., Николаенко К.В. Разработка технологии повторного обогащения мелкозернистых отходов угольных шахт Западной Сибири // *Геолого-минералогический вестник*. 2010. № 1–2. С. 78–81.
2. Патент РФ № 2488984 *Способ получения углеродных наноматериалов с помощью энергии низкотемпера-*

whose formation has led to improved physical and mechanical properties of Portland cement.

The microstructure of cement stone with CNM is more dense compared to the control composition (Fig. 5).

In the design of modified compositions of fine-grained high-strength concrete used CNM produced in the plasma unit in the optimum concentration of 0.01% by weight of the binder and the main technological, physical, mechanical and performance properties of concrete and concrete are defined (Table 2).

Introduction of CNM increases concrete compressive strength by 15–20% compared with a control composition. The combined effects of CNM at different stages of hardening concrete provides a high-density structure, the changing nature of the porosity and the improvement of hydro-physical and operating characteristics of the modified concrete. By varying the consumption of the binder 450 to 550 kg concrete strength increases after introduction of CNM in an amount of 0.01% by weight of binder.

Special attention is paid in the present study not only physico-mechanical properties of concrete, but also its electrical characteristics, development of the composition with predetermined electrical characteristics. One of the areas of conductive properties of the concrete changes is the use of conductive additives – graphite, carbon black, and [12, 13]. As a result of research works electrically conductive concrete was established, which was called “Betel”. This material can be widely used for the production wall panels and ceilings, floors, roofs with internal drain, foundations of power transmission line supports. Earlier in the works of the authors conducted research on the impact of carbon nanomaterial to change the conductivity of the water mixing [14]. At different concentrations of CNM has been found that the introduction of CNM significantly changes the conductivity and pH of the water. Given that the introduction of CNM leads to changes in the properties of water, concrete mix and concrete direction of further research will be able to receive and study the concrete with the specified electrical characteristics.

As a result of the research, the following conclusions:

- in the developed plasma and discharge processes of units occur CNM differing in particle size, phase composition and structure;
- conducted electron microscopy and X-ray analysis proved a complex mechanism of action of CNM on the cement structure formation, is to improve the microstructure and phase composition and thus improve their physical and mechanical properties;
- the introduction of CNM leads to improved physical-mechanical, hydro-physical and performance properties of fine-grained concrete.

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

References

1. Filenko V.V., Karpenko S.V., Nikolaenko K.V. Development of technology for re-enrichment of fine grain waste coal mines in Western Siberia. *Geologomineralogichnii visnik*. 2010. No. 1–2, pp. 78–81. (In Russian).
2. Patent RF 2488984 *Sposob polucheniya uglerodnykh nanomaterialov s pomoshch'yu energii nizkotemperaturnoi plazmy i ustanovka dlya ego osushchestvleniya* [A method for producing carbon nanomaterials using low-temperature plasma energy and the installation for its implemen-

- турной 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.
3. Буянтуев С.Л., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б. Особенности получения углеродных наноматериалов методом комплексной плазменной переработки углей // *Вестник ВСГУТУ*. 2013. № 3 (42). С. 21–25.
 4. Buyantuev S.L., Khmelev A.B., Kondratenko A.S., Baldinova F.P. Investigation of properties of coal-water slurries produced by electric discharge methods // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2015. Т. 58. № 9–3. С. 7–10.
 5. Коротких Д.Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // *Нанотехнологии в строительстве*. 2009. № 2. С. 42–49.
 6. 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.
 7. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Буянтуев С.Л., Кузнецова А.Ю. О влиянии углеродных наноматериалов на свойства цемента и бетона // *Нанотехнологии в строительстве*. 2016. Т. 8. № 5. С. 16–41. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41.
 8. Толмачев С.Н., Беличенко Е.А. Особенности влияния углеродных наночастиц на реологические свойства цементного теста и технологические свойства мелкозернистых бетонов // *Нанотехнологии в строительстве*. 2014. Т. 6. № 5. С. 13–29.
 9. Низина Т.А., Кочетков С.Н., Пономарев А.Н., Козеев А.А. Оценка эффективности влияния наномодификаторов на прочностные и реологические характеристики цементных композитов в зависимости от вида пластифицирующих добавок // *Региональная архитектура и строительство*. 2013. № 1. С. 43–49.
 10. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Керене Я., Маева И.С., Хазеев Д.Р., Пудов И.А., Сенков С.А. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 25–29.
 11. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Керене Я., Полянских И.С., Пудов И.А., Хазеев Д.Р., Сенков С.А. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 3–7.
 12. Лопанов А.Н., Семейкин А.Ю., Фанина Е.А. Реология электропроводящих цементных паст и дисперсий графита // *Цемент и его применение*. 2009. № 5. С. 110–112.
 13. Семейкин А.Ю., Гузеева О.Н. Эколого-гигиенические аспекты использования инновационных систем регулирования микроклимата на основе низкотемпературных нагревательных элементов // *Сборник трудов международной конференции «Наукоемкие технологии и инновации»*. 2014. Белгород. С. 260–263.
 14. Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Лхасаранов С.А., Кондратенко А.С. Получение строительных материалов с новыми свойствами при добавлении фуллеренсодержащих углеродных материалов // *Сборник трудов международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке и образовании»*. 2011. Улан-Удэ. С. 59–62.
 - tation]. Buyantuev S.L., Kondratenko A.S., Damdinov B.B. Declared 22.02.2011. Published 27.07.2013. Bulletin No. 21. (In Russian).
 3. Buyantuev S.L., Kondratenko A.S., Khmelev A.B. Peculiarities of carbon nanomaterials by plasma integrated coal processing. *Vestnik VSGUTU*. 2013. No. 3 (42), pp. 21–25. (In Russian).
 4. Buyantuev S.L., Khmelev A.B., Kondratenko A.S., Baldinova F.P. Investigation of properties of coal-water slurries produced by electric discharge methods. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika*. 2015. Vol. 58. No. 9–3, pp. 7–10. (In Russian).
 5. Korotkikh D.N., Artamonova O.V., Chernyshov E.M. On the requirements for nanomodifying additives for high-strength cement concrete. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2009. No. 2. pp. 42–49. http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2009.pdf (Date of access 19.01.17). (In Russian).
 6. Pukhareno Yu.V., Aubakirova I.U., Nikitin V.A., Staroverov V.D. Structure and properties of nano-modified cement systems. *International Congress «Science and Innovation in Construction «SIB-2008». Modern problems of building materials and technologies*. Voronezh. 2008. Vol. 1. Book. 2, pp. 424–429. (In Russian).
 7. Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Buyantuev S.L., Kuznetsova A.Yu. About the influence of carbon nanomaterials on the properties of cement and concrete. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2016. Vol. 8, No. 5, pp. 16–41. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-16-41.
 8. Tolmachev S.N., Belichenko E.A. Features carbon nanoparticles influence on the rheological properties of the cement paste and technological properties of fine-grained concrete. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2014. Vol. 6, No. 5. pp. 13–29. http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_5_2014.pdf (date of access 19.01.17). (In Russian).
 9. Nizina T.A., Kochetkov S.N., Ponomarev A.N., Kozeev A.A. Assessment of the effectiveness nanomodifiers influence on the strength and flow characteristics of cement composites, depending on the type of plasticizing additives. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo*. 2013. No. 1. pp. 43–49. (In Russian).
 10. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Buryanov A.F., Kerene Ya., Maeva I.S., Khaseev D.R., Pudov I.A., Senkov 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).
 11. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Kerene Ya., Polyanskiy I.S., Pudov I.A., Khaseev D.R., Senkov S.A. Complex additive based on carbon nanotubes and silica fume for modifying autoclaved aerated gas silicate. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. № 1–2, pp. 3–7 (In Russian).
 12. Lopanov A.N., Semeykin A.Yu., Fanina E.A. Rheology conductive cement pastes and dispersions of graphite. *Tsement i ego primeneniye*. 2009. No. 5, pp. 110–112. (In Russian).
 13. Semeykin A.Yu., Guzeeva O.N. Environmental and hygienic aspects of the use of innovative climate control systems based on low-temperature heating elements. *High technology and innovation: Papers of International Conference*. Belgorod. 2014, pp. 260–263. (In Russian).
 14. Urkhanova L.A., Buyantuev S.L., Lkhasaranov S.A., Kondratenko A.S. Production of building materials with new properties by the addition of fullerene-containing carbon materials. *Innovative Technologies in Science and Education: Paper of Scientific Conference*. Ulan-Ude. 2011, pp. 59–62. (In Russian).

УДК 691.535:539.2

А.Э.М.М. ЭЛРЕФАИ¹, инженер, И.А. ПУДОВ¹, канд. техн. наук (pudovia@yandex.ru),
Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (jakowlew@udm.net); С.А. СЕНЬКОВ², канд. техн. наук;
А.Ф. БУРЬЯНОВ³, д-р техн. наук (rga-service@mail.ru)

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29)

³ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Комбинирование добавок различного генезиса для повышения эффективности модификации цементных бетонов

На сегодняшний момент в строительстве основным конструкционным материалом остается тяжелый бетон на основе портландцемента. В работе представлена оценка влияния сочетаний различных гиперпластификаторов, диоксида кремния и дисперсии многослойных углеродных нанотрубок на структуру и свойства цементных бетонов. Комбинирование приведенных выше добавок в их оптимальных концентрациях приводит к повышению прочности на 7 сут на 72–95%, на 28 сут на 40–85%. Также происходит изменение показателей пористости структуры модифицированных образцов. Введение комплексных добавок способствовало снижению общей пористости образцов на 21–50%, снижению среднего размера пор и относительному увеличению содержания условно-закрытых пор. Проведенный дифференциально-термический анализ цементной матрицы образцов бетона показал увеличение общего объема гидроксида кальция вследствие ускоренной гидратации портландцемента в модифицированном бетоне. В совокупности полученные данные показали повышение эксплуатационных характеристик конструкционного материала.

Ключевые слова: комплексная добавка, модификация, углеродные нанотрубки, гиперпластификатор, диоксид кремния, бетон.

Для цитирования: Эльрефаи А.Э.М.М., Пудов И.А., Яковлев Г.И., Сеньков С.А., Бурьянов А.Ф. Комбинирование добавок различного генезиса для повышения эффективности модификации цементных бетонов // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 26–30.

A.E.M.M. ELREFAEI¹, Engineer, I.A. PUDOV¹, Candidate of Sciences (Engineering) (pudovia@yandex.ru),

G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (jakowlew@udm.net); S.A. SENKOV², Candidate of Sciences (Engineering);

A.F. BURYANOV³, Doctor of Sciences (Engineering) (rga-service@mail.ru)

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

² Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolskiy Avenue, 29, Russian Federation)

³ National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

Combining Additives of Various Genesis for Enhancing Modification of Concrete

Currently, the main building material in construction is Portland cement-based heavy concrete. The paper studies the influence of different combinations of various superplasticizers, silicon dioxide and dispersion of multi-walled carbon nanotubes on the structure and properties of concrete. Combining the above additives in their optimal concentrations increases the strength after 7 days by 72–95%, after 28 days by 40–85% accordingly. Also, there is a change in the porosity parameters of the modified samples structure. The addition of complex additives is triggered the reduction of total porosity by 21–50%, decrease in the average pore sizes and a relative increase in the content of potentially closed pores. The differential thermal analysis of the cement matrix showed an increase of the total amount of calcium hydroxide due to the increased hydration of Portland cement in the modified concrete. The obtained data showed higher performance of the construction material.

Keywords: complex additive, modification, carbon nanotubes, superplasticizer, silicon dioxide, concrete, strength.

For citation: Elrefaei A.E.M.M., Pudov I.A., Yakovlev G.I., Senkov S.A., Buryanov A.F. Combining additives of various genesis for enhancing modification of concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 26–30. (In Russian).

В современном строительном материаловедении, как в области разработки, так и в области реализации на практике полученных результатов, существует огромное количество различных добавок для цементных бетонов. Зачастую комбинирование добавок различного происхождения при изготовлении бетонных смесей, с одной стороны, усложняет технологический процесс производства, а с другой — дает большее модифицирующие влияние вследствие проявления синергетического эффекта. Последнее явление и вызывает особый интерес как у российских, так и у зарубежных исследователей [1–8].

Приведенные в данной статье результаты являются продолжением ранее опубликованной работы [9], где была дана оценка влияния комплексных добавок на реологические свойства цементного теста, а также влияние добавок на физико-механические показатели тяжелого бетона. Также было установлено, что многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), входящие в состав гиперпластификатора, повышают его пластифицирующую

Today, modern building materials science, both in the field of development and practical application of research results, has lots of various additives for concrete. Combining additives of various origin for producing ready-mix concrete, on the one hand, tends to complicate the production process, but, on the other, displays a greater modifying effect due to a synergistic effect. The latter phenomenon is of particular interest for both Russian and foreign researchers [1–8].

The results presented in this paper are a continuation of previously published work [9], which studied the effect of complex additives on the rheological properties of cement paste, as well as the effect of additives on the physical and mechanical properties of heavy concrete. It was also found that multi-walled carbon nanotubes (MWNT) in superplasticizer increase its plasticizing properties. However, faulty dispersion of MWNTs in carboxylate medium along with the ongoing coagulation process leads to non-uniformity of their distribution in the cement matrix, which significantly decreases their expected performance.

щие свойства. Однако недостаточная диспергация МУНТ в среде карбоксилата наряду с происходящими коагуляционными процессами приводит к неоднородности их распределения в объеме цементной матрицы, что значительно снижает их ожидаемую эффективность.

В рамках данного исследования проводились эксперименты по оценке влияния совместного применения гиперпластификатора на основе эфиров поликарбоксилатов, смеси микро- и нанокремнезема и водной суспензии МУНТ на прочность и изменение параметров пористости структуры тяжелого цементного бетона.

Далее приводятся характеристики исследуемых объектов и применяемые материалы.

EthacrylTM HF (Франция) – ПАВ на основе эфиров поликарбоксилатов, представляет собой бесцветную или бледно-оранжевого цвета вязкую жидкость с $pH=3,7$; плотностью – $1,06 \text{ г/см}^3$, которая хорошо растворяется в водной среде и малорастворима в органических растворителях.

DC-5 – (ТУ 2493-001-68708012–2014) – вязкая жидкость черного цвета с удельной плотностью $1,08–1,1 \text{ г/см}^3$, в состав которой входят три компонента: поликарбоксилатное ПАВ – 89%; концентрат углеродных нанотрубок – 10% и неионогенное ПАВ – 1%.

Fulvek-100 – водная суспензия многослойных углеродных нанотрубок, изготавливаемая на основе премика GraphistrengthTM MasterbatchCW2-45 (Arkema Group Co, Франция).

МК-85 – (ТУ 5743-048-02495332–96) неуплотненный микрокремнезем, представляет собой дисперсные шарообразные частички аморфного кремнезема со средней удельной поверхностью около $20000 \text{ см}^2/\text{г}$.

Nanosilica – наноразмерный аморфный диоксид кремния, представляет собой светло-серый порошок насыпной плотностью 230 кг/м^3 с удельной поверхностью до $35 \text{ м}^2/\text{г}$.

Комбинирование добавок проводилось для бетона следующего состава: портландцемент ЦЕМ I 42,5Н по ГОСТ 31108–2003 ЗАО «Невьянский цементник» в количестве 460 кг/м^3 ; песок карьерный с модулем крупности $M_{кр}=1,89$ Сельчкского месторождения – 580 кг/м^3 ; гравий речной фракции 5–20 мм – 1310 кг/м^3 . Компоненты бетонной смеси перемешивались в смесителе принудительного действия. Поликарбоксилатные пластификаторы и дисперсия многослойных углеродных нанотрубок вводились в бетонную смесь совместно с расчетным количеством воды затворения. В/Ц для всех образцов находилось в диапазоне $0,35–0,43$ при осадке конуса 11–15 см.

Микро- и нанокремнезем предварительно перемешивались до получения однородной порошковой смеси (смесь диоксида кремния – СДК) в пропорции 10:1 в массовом отношении. Данная пропорция была принята исходя из расчета разности удельной поверхности исходных порошков аморфного диоксида кремния. Учитывая высокую водопотребность данной смеси, ее количество в бетонной смеси ограничивалось 5% в пересчете на массу портландцемента.

Дисперсия многослойных углеродных нанотрубок Fulvek-100 вводилась в состав бетонной смеси совместно с водой затворения в количестве 0,25% от массы портландцемента на основании ранее проведенных исследований по определению ее оптимальной концентрации в цементных композитах [10].

В результате проведенных исследований по подбору оптимальных сочетаний компонентов модифицирующих добавок были изготовлены образцы бетона и испытаны на 7-е и 28-е сут нормальных условий твердения. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

По результатам механических испытаний образцов видно, что комплексное влияние сочетаний ультра- и нанодисперсных добавок в совокупности с высокоэффективными

In this study, the experiments were conducted to determine the effect of combined application of superplasticizer based on polycarboxylate ethers, a mixture of micro- and nanosilica and an aqueous MWNTs suspension on the strength and porosity parameters of heavy concrete structure.

The characteristics of the studied objects and the applied materials are presented below.

EthacrylTM HF (France) – surfactant based on polycarboxylate ethers, a colorless or pale orange viscous liquid with $pH = 3.7$ and the density of 1.06 g/cm^3 , which is highly soluble in water and sparingly soluble in organic solvents.

DC-5 – (TS 2493-001-68708012–2014) – black viscous liquid with the specific gravity of $1.08–1.1 \text{ g/cm}^3$ comprising three components of polycarboxylate surfactant – 89%, carbon nanotubes concentrate – 10%, and nonionic surfactant – 1%.

Fulvek-100 – an aqueous multi-walled carbon nanotube suspension base donthepremix of GraphistrengthTM MasterbatchCW2-45 (Arkema Group Co, France).

MC-85 – (TS 5743-048-02495332–96) non-compacted microsilica consisting of dispersed spherical particles of amorphous silica with the average surface area of about $20000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Nanosilica – amorphous nanosilicon dioxide which is light-grey powder with the density of 230 kg/m^3 and the specific surface area of $35 \text{ m}^2/\text{g}$.

The additives were combined for the following composition of concrete: Portland cement CEM I 42.5N (GOST 31108–2003) produced by CJSC “Nevyansky cementnik”, 460 kg/m^3 ; pit sand with the fineness modulus of $FM=1,89$ from Selychkinsky deposit 580 kg/m^3 ; 5–20 mm size river gravel 1310 kg/m^3 . The components were mixed in a forced mixer. Polycarboxylate plasticizers and multi-walled carbon nanotubes dispersion were added into the concrete mix together with the calculated amount of mixing water. W/C ratio for all the samples was in the range of $0.35–0.43$ at the cone slump of 11–15 cm.

Micro- and nanosilica were first mixed into a homogeneous powder mixture (a silicon dioxide mixture – SDM) in the mass ratio of 10:1. This proportion was based on the calculated difference of the specific surface area of the initial amorphous silicon dioxide powders. Given the high water demand of the mixture, its amount in the concrete mix was limited to 5% expressed as the mass of Portland cement.

Multi-walled carbon nanotubes dispersion of Fulvek-100 was added to the concrete mix together with the mixing water in the amount of 0.25% from the mass of Portland cement

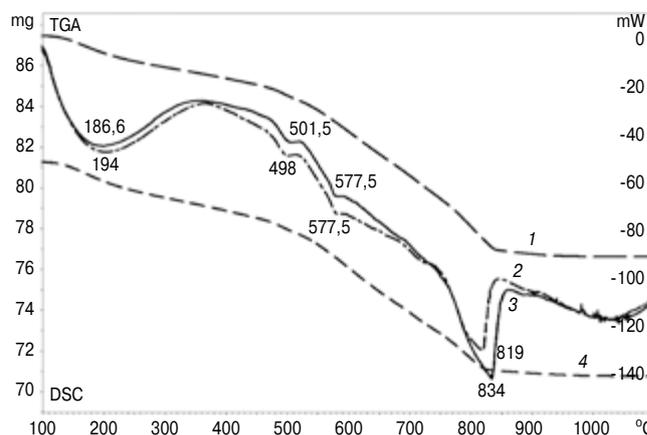


Рис. 1. Кривые цементной матрицы ТГ и ДСК в контрольном образце (1, 3) и в образце, содержащем 0,5% DC-5; 3% СДК и 0,25% Fulvek-100 от массы цемента (4, 2)

Fig. 1. Thermogram and differential scanning calorimetry curves of cement matrix in check sample (1, 3) and sample with DC-5 0.5%, SDM 3% and Fulvek-100 0.25% from the mass of cement (4, 2)

Таблица 1
Table 1

№ No.	Состав образца Sample composition	В/Ц W/C	ρ_{cp} , кг/м ³ ρ_{av} , kg/m ³	Статистические данные и прочность образцов Statistic data and strength of samples					
				$R_{сж\text{cp}}^{7\text{сут}}$, МПа $R_{cs\text{av}}^{7\text{days}}$, МПа	$S_m^{7\text{сут}}$, МПа $S_m^{7\text{days}}$, МПа	Δ , %	$R_{сж\text{cp}}^{28\text{сут}}$, МПа $R_{cs\text{av}}^{28\text{days}}$, МПа	$S_m^{28\text{сут}}$, МПа $S_m^{28\text{days}}$, МПа	Δ , %
				1	Контрольный образец (К) Check sample (C)	0,43	2372	24	0,88
2	K+0,5% HF+0,25% Fulvek C+0,5% HF+0,25% Fulvek	0,36	2388	41,3	1,93	+72,1	50,9	2,46	+40,2
3	K+0,5% HF+3% СДК+0,25% Fulvek C+0,5% HF+3% SDM+0,25% Fulvek	0,38	2403	43	1,56	+79,2	54,3	1,57	+49,6
4	K+0,5% DC-5+0,25% Fulvek C+0,5% DC-5+0,25% Fulvek	0,35	2425	44,4	1,78	+85	62,2	1,25	+71,3
5	K+0,5% DC-5+3% СДК+0,25% Fulvek C+0,5% DC-5+3% SDM+0,25% Fulvek	0,36	2430	46,7	2,05	+94,6	67	2,36	+84,6

суперпластификаторами на основе эфиров поликарбоксилатов значительно выше, чем модифицирование бетоном отдельно взятым компонентом. Максимальный прирост прочности достигается при модифицировании бетона комплексами добавок, включающих 0,5% пластификатора DC-5; 3% смеси диоксида кремния и 0,25% водной дисперсии Fulvek-100 от массы цемента, и составляет 84,6% относительно значения контрольного образца. Кроме того, такая комбинация модификаторов способствует ускорению набора прочности бетона, при этом на 7-е сут твердения прирост прочности составил 94,6%.

Проведенный дифференциально-термический анализ цементной матрицы после 28 сут нормальных условий твердения показал более интенсивную кривую потери массы выше температуры 470°C у контрольного образца (рис. 1, кривая 1) в сравнении с модифицированным образцом (рис. 1, кривая 4).

Отмеченный эндотермический эффект связывается с дегидратацией гидроксида кальция в цементном камне, поэтому можно говорить о большем количестве Ca(OH)₂, образовавшегося в процессе гидратации в модифицированном образце. Содержание Ca(OH)₂ в цементной системе контрольного образца составляет 2,06%. В модифицированном образце содержание Ca(OH)₂ на 14,1% выше в сравнении с контрольным образцом. Повышение интенсивности эндотермических эффектов в области температуры 500°C в модифицированном образце (рис. 1, кривая 2) в сравнении с контрольным образцом (рис. 1, кривая 3) подтверждает увеличение общего объема гидроксида кальция вследствие ускоренной гидратации портландцемента в модифицированном бетоне. Отмечено смещение температуры эндотермического эффекта при температуре 834°C в контрольном образце в сторону более низкой температуры (до 819°C) у модифицированного образца, что говорит об изменении основности гидросиликатов кальция цементного камня в составе модифицированного бетона.

Исследования, направленные на определение показателей структурной пористости модифицированных образцов бетона, показали значительные изменения. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2
Table 2

№ состава* Composition No.*	Показатели поровой структуры Parameters of porous structure					
	Полный объем пор, П _п Full volume of pores, P _p	Объем открытых капиллярных пор, П _о Volume of open capillary pores, P _o	Объем условно-закрытых пор, П _з Volume of potentially closed pores, P _{cl}	Показатель микропористости, П _{мик} Parameter of microporosity, P _{mic}	Средний размер пор, λ Average pore size, λ	Однородность размера пор, α Pore size uniformity, α
1	14,5	10,4	1,7	1,9	42,7	0,5
2	11,4	7	2,1	1,3	32	0,47
3	12,9	6,7	3,1	2,4	36,4	0,52
4	9,6	4,6	2	1,6	24,6	0,46
5	7,2	2,8	1,6	1,1	17,4	0,58

* Номер состава соответствует порядковому номеру образцов, указанных в табл. 1.
* Composition numbers correspond to order numbers in Table 1.

basing on the previous studies on its optimal concentration in cement composites [10].

In the course of the studies on optimal combinations of modifying additives, concrete samples were prepared and tested after 7 and 28 days of normal hardening. The test results are shown in Table 1.

The mechanical tests shows that the complex effect of combining ultra- and nano-dispersed additives and high-performance superplasticizers based on polycarboxylate ethers is significantly higher than modifying concretes with a single component. The maximum strength increase is achieved, concrete being modified with complexes of additives comprising 0.5% of DC-5 plasticizer, 3% mixture of silicon dioxide and 0.25% of Fulvek-100 aqueous dispersion from the mass of cement. This increase is 84.6% compared to the check sample. In addition, such combination of modifiers accelerates the strength increase of concrete, the strength increase being 94.6% after 7 days of hardening.

The differential thermal analysis of the cement matrix after 28 days of normal hardening showed a more intensive weight loss curve above 470°C for the check sample (Fig. 1, curve 1) compared to the modified sample (Fig. 1, curve 4).

The noted endothermic effect is associated with the dehydration of calcium hydroxide in set cement. Therefore,

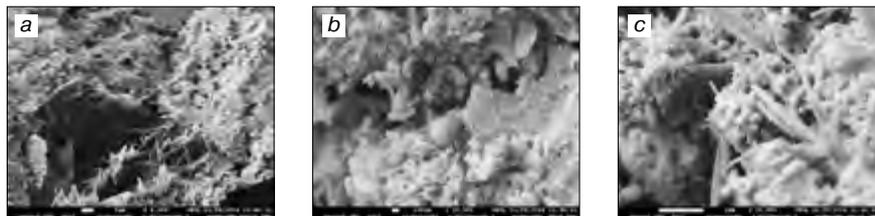


Рис. 2. Фрагмент микроструктуры цементного бетона: а – контрольного состава; б, с – модифицированного состава

Fig. 2. Fragment of concrete microstructure: a – check composition; b, c – modified composition

Введение комплексных добавок способствовало снижению общей пористости образцов на 21,4–50,3%, снижению среднего размера пор и относительному увеличению содержания условно-закрытых пор. Отмеченные изменения параметров структурной пористости обеспечивают повышенные свойства модифицированных составов бетонов по показателям водонепроницаемости и морозостойкости.

Анализ микроструктуры контрольных образцов (рис. 2, а) и образцов, приготовленных с использованием 0,5% пластификатора DC-5, 3% смеси диоксида кремния и 0,25% Fulvek-100 (рис. 2, б, с), подтвердил повышение плотности структуры за счет уплотнения ее гидросиликатами кальция, формирующимися по поверхности частиц аморфного диоксида кремния. Повышение плотности упаковки цементной матрицы с существенным снижением пористости отмечено на снимках модифицированного образца (рис. 2, б).

Таким образом, проведенные исследования структуры и свойств цементного камня в составе модифицированного бетона показывают, что повышенная прочность вяжущей матрицы цементного бетона, модифицированного комплексными добавками, обуславливается: во-первых, за счет снижения водоцементного отношения в присутствии высокоэффективных пластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов, допированных МУНТ; во-вторых, за счет применения смеси аморфного диоксида кремния происходит связывание большего количества ионов Ca^{2+} , образующихся в процессе гидролиза минералов цементного клинкера, что способствует образованию больших объемов низкоосновных гидросиликатов кальция, уплотняющих структуру модифицированного цементного камня; в-третьих, введение водных дисперсий многослойных углеродных нанотрубок способствует интенсификации процессов гидратации портландцемента за счет адсорбции на своей поверхности формирующихся гидросиликатов кальция. В совокупности это приводит к повышению плотности упаковки цементного камня, что отражается в снижении общей пористости и среднего размера пор. Это, в свою очередь, приводит к повышению эксплуатационных характеристик конструкционного материала.

Список литературы

1. Калашников В.И., Тараканов О.В., Москвин Р.Н., Мороз М.Н., Белякова Е.А., Белякова В.С., Спиридонов Р.И. Применение водных суспензий природных пуццоланических добавок в производстве бетонов // *Системы. Методы. Технологии*. 2013. № 1 (17). С. 103–107.
2. Шишкин А.А. Щелочные реакционные порошковые бетоны // *Строительство уникальных зданий и сооружений*. 2014. № 2 (17). С. 56–65.
3. Гамалий Е.А. Комплексные модификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов и активных минеральных добавок для тяжелого конструкционного бетона. Дис. ... канд. техн. наук. Челябинск. 2009. 217 с.
4. Красиникова Н.М., Кашапов Р.Р., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Структурообразование цементного кам-

one can speak of a larger amount of $Ca(OH)_2$ formed during the hydration process in the modified sample. $Ca(OH)_2$ makes up 2.06% in the cement system of the check sample. In the modified sample this value is higher by 14.1% compared with the check sample. The increased intensity of the endothermic effects in the temperature region of 500°C in the modified sample (Fig. 1, curve 2) compared to the check sample (Fig. 1, curve 3) confirms the

increase of the total amount of calcium hydroxide due to the increased hydration of Portland cement in the modified concrete. The temperature of the endothermic effect at 834°C in the check sample shifts to the lower temperatures (up to 819°C) in the modified sample. It indicates the basicity change of calcium hydrosilicates in cement paste in the modified concrete.

The research identifying the structural porosity parameters in the modified concrete samples showed significant changes. The results are shown in Table 2.

Complex additives cause the reduction of total porosity by 21.4–50.3%, decrease in the average pore size and a relative increase in the content of potentially closed pores. The studied changes in the structural porosity parameters provide the enhanced properties of modified concrete compositions in terms of water and frost resistance.

The microstructure analysis of the check samples (Fig. 2, a) and the samples with 0,5% of DC-5 plasticizer, 3% of silicon dioxide mix and 0.25% of Fulvek-100 (Fig. 2, b, c) confirms the density increase in the structure due to its tightening with the calcium hydrosilicates forming on the surface of amorphous silicon dioxide particles. The increased density of the cement matrix packing, the porosity considerably decreasing, is shown in the pictures of the modified sample (Fig. 2, b).

Thus, the conducted studies of the structure and properties of set cement in the composition of the modified concrete show that the increased strength of the binding matrix of concrete modified with complex additives is associated with the following factors. First, the water-cement ratio is reduced in the presence of high-performance plasticizers based on polycarboxylate ethers doped with MWNT. Second, using the mix of amorphous silicon dioxide leads to binding more Ca^{2+} ions formed during hydrolysis of cement clinker minerals, which results in large amount of low-basic calcium hydrosilicates densifying the structure of the modified set cement. Third, adding aqueous dispersions of multi-walled carbon nanotubes intensifies the Portland cement hydration by means of adsorbing calcium hydrosilicates forming on its surface. All these factors lead to the density increase of set cement which causes the decrease in the total porosity and average pore size, which in its turn results in higher performance of the construction material.

References

1. Kalashnikov V.I., Tarakanov O.V., Moskvina R.N., Moroz M.N., Belyakova E.A., Belyakova V.S., Spiridonov R.I. Application of aqueous suspensions of natural pozzolanic additives in the production of concrete. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*. 2013. No. 1 (17), pp. 103–107. (In Russian).
2. Shishkin A.A. The alkaline reaction powder concretes. *Stroitelstvo unikalnih zdaniy i sooruzheniy*. 2014. No. 2 (17), pp. 56–65. (In Russian).
3. Gamaliy E.A. Complex modifiers on the basis of ether polycarboxylates and active mineral additives for heavy concrete. Cand. Diss. (Engineering). Chelyabinsk. 2009. 217 p. (In Russian).

- ня с полифункциональной добавкой // *Строительные материалы*. 2016. № 5. С. 66–69.
5. Леонтьев С.В., Голубев В.А., Шаманов В.А., Курзанов А.Д., Яковлев Г.И., Хазеев Д.Р. Модификация структуры теплоизоляционного автоклавного газобетона дисперсией многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2016. № 1–2. С. 76–83.
 6. Сафаров К.Б., Степанова В.Ф. Регулирование реакционной способности заполнителей и повышение сульфатостойкости бетонов путем совместного применения низкокальциевой золы-уноса и высокоактивного метакАОлина // *Строительные материалы*. 2016. № 5. С. 70–73.
 7. Sakthieswaran N.A., Suresh M. Study on strength properties for cement mortar added with carbon nanotubes and zeolite // *International Journal of Engineering and Computer Science*. 2015. Vol. 4 (6), pp. 12402–12406.
 8. Collepardi M., Collepardi S., Skarp U. Optimization of silica fume, fly ash and amorphous nano-silica in superplasticized high-performance concrete // *ACI Materials Journal*. 2004, pp. 495–506.
 9. Карпова Е.А., Эльрефаи А.Э.М.М., 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. 40–47.
 10. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А., Лушников А.А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // *Строительные материалы*. 2011. № 2. С. 47–51.
 4. Krasnikova N.M., Kashapov R.R., Morozov N.M., Khozin V.G. Structure formation of cement stone with a polyfunctional additive. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 5, pp. 66–69.
 5. Leontev S.V., Golubev V.A., Shamanov V.A., Kurzanov A.D., Yakovlev G.I., Khazeev D.R. Modification of the structure of thermal insulation of autoclaved aerated concrete with dispersion of multi-walled carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 76–83.
 6. Safarov K.B., Stepanova V.F. Regulation of reaction capacity of fillers and increasing sulfate resistance of concretes by combined use of low-calcium fly ash and high-active metakaolin. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 5, pp. 70–73. (In Russian).
 7. Sakthieswaran N.A., Suresh M. Study on strength properties for cement mortar added with carbon nanotubes and zeolite. *International Journal of Engineering and Computer Science*. 2015. Vol. 4 (6), pp. 12402–12406.
 8. Collepardi M., Collepardi S., Skarp U. Optimization of silica fume, fly ash and amorphous nano-silica in superplasticized high-performance concrete. *ACI Materials Journal*. 2004, pp. 495–506.
 9. Karpova E.A., Elrefaei A.E.M.M., Skripkiunas D., Keriene Ja., Kichaite A., Yakovlev G.I., Macijauskas M., Pudov I.A., Aliev E.V., Senkov 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. 40–47.
 10. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Buryanov A.F., Pudov I.A., Lushnikova A.A. Modification of cement concretes with multilayer carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 2, pp. 47–51. (In Russian).

Подписка на электронную версию



Актуальная информация для всех работников
строительного комплекса

НАУЧНОЕ
СТРОИТЕЛЬСТВО

<http://rifsm.ru/page/5/>



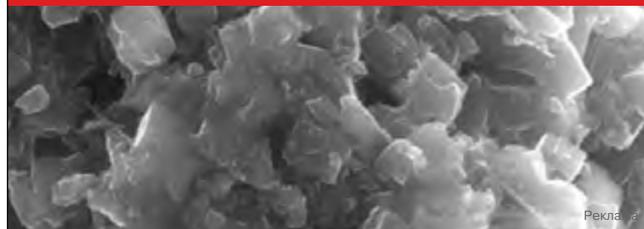
ООО «СИНЕРГО»

Производство инновационных минеральных продуктов

Продукция компании «СИНЕРГО»

- **ВЫСОКОАКТИВНЫЙ МЕТАКАОЛИН (ВМК-35, ВМК-40, ВМК-45)**
Наиболее эффективная из всех известных пуццолан. Применяется при производстве сухих строительных смесей, цементов специального назначения, цеолитов, декоративных бетонов, бетонов с повышенными эксплуатационными характеристиками, самоуплотняющихся и высокопрочных бетонов.
- **РАСШИРЯЮЩИЙ МОДИФИКАТОР "METABOND"**
Сульфоломинатный расширяющий модификатор "MetaBond" применяется в коррозионноустойчивых, напрягающих, расширяющихся, с частично компенсированной усадкой бетонов и растворов. Обеспечивает высокую прочность и низкую проницаемость цементного камня.
- **ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИНЪЕКЦИОННЫХ РАСТВОРОВ МС™**
Особо тонкодисперсное вяжущее. Применяется для инъекционных работ при укреплении скальных пород и почвенных массивов, ремонтно-восстановительных работ при эксплуатации нефтяных и газовых скважин. Различные марки вяжущего по гранулометрическому составу позволяют обеспечить необходимую степень пенетрации раствора и прочность камня в зависимости от целей использования.

ООО «СИНЕРГО» Челябинская обл., пос. Желтинский, ул. Степная 1/3.
тел. +7 (3519) 42-00-39, 39-77-57,
www.metakaolin.ru e-mail: info@metakaolin.ru



Реклама

УДК 691.327.332-022.532

С.В. ЛЕОНТЬЕВ¹, инженер (n1306cl@yandex.ru), В.А. ШАМАНОВ¹, канд. техн. наук (vitshamanov@gmail.com),
А.Д. КУРЗАНОВ¹, инженер; Г.И. ЯКОВЛЕВ², д-р техн. наук (jakowlew@udm.net)

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)

Многокритериальная оптимизация состава теплоизоляционного автоклавного газобетона, модифицированного дисперсией углеродных нанотрубок

Представлены результаты исследований, направленные на получение теплоизоляционного автоклавного газобетона с требуемым уровнем транспортировочной и монтажной прочности. В ходе работы установлено, что совместное введение в состав газобетонной смеси специализированного газообразователя монодисперсного состава, поликарбоксилатного пластификатора и дисперсии многослойных углеродных нанотрубок способствует повышению прочности теплоизоляционного автоклавного газобетона и незначительному снижению его плотности и теплопроводности за счет заполнения микротрещин кристаллическими новообразованиями упорядоченной структуры и перераспределения объема микропор и капилляров в структуре газосиликата. Оптимизация состава ячеистого бетона осуществлялась по комплексному критерию его качества с помощью программного продукта для ЭВМ «Декон-СМ».

Ключевые слова: автоклавный газобетон, теплоизоляция, дисперсия, многослойные углеродные нанотрубки, оптимизация, комплексный критерий качества.

Для цитирования: Леонтьев С.В., Шаманов В.А., Курзанов А.Д., Яковлев Г.И. Многокритериальная оптимизация состава теплоизоляционного автоклавного газобетона, модифицированного дисперсией углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 31–40.

S.V. LEONT'EV¹, Engineer (n1306cl@yandex.ru), V.A. SHAMANOV¹, Candidate of Sciences (Engineering) (vitshamanov@gmail.com),
A.D. KURZANOV¹, Engineer; G.I. YAKOVLEV², Doctor of Sciences (Engineering) (jakowlew@udm.net)

¹ Perm National Research Polytechnic University (109, Kuibysheva Street, Perm, 614010, Russian Federation)

² Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

Multiobjective Optimization of the Lightweight Autoclaved Aerated Concrete Modified with Carbon Nanotubes Dispersions

The results of research aimed at obtaining of the thermal insulation autoclaved aerated concrete with the required level of the structure strength are presented in this article. The studies found that joint introduction in aerated concrete mixture of the specialized blowing agent with monodispersed particles, polycarboxylate and multi-walled carbon nanotubes dispersions to obtaining the enhance of strength properties of the thermal insulation autoclaved aerated concrete and slight decrease in its density and thermal conductivity by filling cracks crystalline blocks tumors ordered structure and redistribution of the volume of micropores and capillaries in aerated concrete structure. Optimization of autoclaved aerated concrete composition was performed by complex criterion of its quality by means of «Decon-SM» software product.

Keywords: autoclaved aerated concrete (AAC), thermal insulation, dispersion, multi-walled carbon nanotubes, optimization, complex criterion of quality.

For citation: Leont'ev S.V., Shamanov V.A., Kurzanov A.D., Yakovlev G.I. Multiobjective optimization of the lightweight autoclaved aerated concrete modified with carbon nanotubes dispersions. Название. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 31–40. (In Russian).

Ужесточение требований к ресурсо- и энергосбережению, продвижение идеологии «зеленого строительства» повлияли на разработку новых строительных материалов [1]. Одним из примеров такого продукта является теплоизоляционный автоклавный газобетон (ТАГБ), плотность которого в настоящее время колеблется около 350 кг/м³. Дальнейшее снижение марки по средней плотности до D250 и менее является проблематичным из-за сложности обеспечения стабильной и равномерной ячеистой структуры при сохранении требуемой прочности силикатной матрицы, формирование которой зависит от множества рецептурно-технологических факторов [2, 3].

Ранее авторами было установлено, что получение автоклавного газобетона (АГБ) пониженной плотности возможно за счет введения в состав сырьевой смеси полифункционального газообразователя монодисперсного состава и эфиров поликарбоксилатов с короткими основной и боковыми функциональными цепями [4, 5]. Однако полученные в ходе исследования образцы ТАГБ обладают недостаточной эксплуатационной и транспортировочной прочностью, что является ограничивающим фактором для дальнейшего использования данного материала в качестве эффективного утеплителя.

Одним из вариантов решения данной проблемы является использование ультра- и нанодисперсных доба-

Stricter requirements for resource and energy efficiency, the promotion of the ideology of “green building” effect on the development of new building materials [1]. One example of such a product is lightweight autoclaved aerated concrete whose density range is currently about 350 kg/m³. Further reduction in grade to an average density D250 and less problematic due to the difficulty in obtaining stable and uniform cellular structure, while maintaining the required strength of the silicate matrix which formation depends on many technological factors [2, 3].

Previous authors have found that getting a lightweight autoclaved aerated concrete is possible due to the introduction of the raw mix specialized blowing and polycarboxylates ethers with short basic and functional side chains [4, 5]. However, aerated concrete samples obtained during the study, have inadequate operational and conveying strength, which is a limiting factor for the further use of this material as an effective insulation.

One solution to this problem is the use of ultra- and nano-dispersed additives that have a positive influence on the course of mineral formation process and increase the structural strength of autoclaved aerated concrete walls interporous [6–9].

The large number of structural and qualitative characteristics of aerated concrete, the need to incorporate a plurality of formulation and technological factors that determines the

вок, оказывающих положительное влияние на протекающие процессы минералообразования и повышение структурной прочности межпоровых перегородок автоклавного газобетона [6–9].

Наличие большого числа структурных и качественных характеристик автоклавного газобетона, необходимость учета множества рецептурно-технологических факторов предопределяют значимость применения математической теории планирования эксперимента, которая позволяет получить необходимые для дальнейшего анализа количественные зависимости в виде полиномиальных экспериментально-статистических моделей [10]. Однако введение в сырьевую смесь добавок различного функционального назначения и многообразие свойств материала осложняют оптимизацию его состава. Выходом из данной ситуации может служить применение и дальнейшая разработка систем поддержки принятия решений в многокритериальных задачах на основе комплексного оценивания свойств материала [11].

Таким образом, получение автоклавного газобетона пониженной плотности с высокими показателями структурной прочности, изучение влияния совокупности рецептурно-технологических факторов на структуру и свойства композита, а также оптимизация его состава по комплексу показателей качества являются на сегодняшний день актуальными при разработке эффективного утеплителя на основе газобетона автоклавного твердения.

Получение лабораторных и опытно-промышленных образцов газобетона осуществлялось на базе предприятия АО «ПЗСП» (г. Пермь). В качестве сырьевых материалов использовались: портландцемент ЦЕМ I классов 32,5–42,5 (ГОСТ 31108–2003) производства АО «Горнозаводскцемент»; комовая известь производства АО «ПЗСП» 2-го сорта (ГОСТ 9179–77); кварцевый песок Пролетарского месторождения (г. Пермь) с содержанием несвязанного SiO_2 не менее 85% (ГОСТ 8736–2014); вода из центрального источника водоснабжения (ГОСТ 23732–2011). В качестве порообразователя применялся специализированный газообразователь Stapa Alupor N905TM (Германия) [4]. Для снижения водотвердого соотношения и стабилизации вязкопластических свойств газобетонной смеси был использован гиперпластификатор на основе эфиров поликарбоксилатов Melflux 5581F (Германия) [5].

С целью повышения структурной прочности ТАГБ в исследовании были использованы следующие ультра- и нанодисперсные модификаторы:

1. Кремнегель (диоксид кремния) производства ОАО «Аммофос» (г. Череповец). Он образуется при производстве фторида алюминия в результате взаимодействия кремнефторводородной кислоты с гидроксидом алюминия при температуре 90–95°C. Высокая активность кремнегеля обусловлена наличием в нем активного кремнезема, частицы которого характеризуются высокой удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}=15000 \text{ см}^2/\text{г}$) и большой реакционной способностью.

Основываясь на литературных данных и результатах апробации данной добавки на цементосодержащих системах [12, 13], при подборе рабочей дозировки принимался диапазон варьирования кремнегеля от 4 до 10%.

2. Высокоактивный метаксаолин ВМК-40 производства горнодобывающей компании «Синерго» (г. Магнитогорск). По гранулометрическому составу ВМК-40 – порошок со средним медианным диаметром частиц не более 15 мкм, удельная поверхность $S_{\text{уд}}=13000 \text{ см}^2/\text{г}$. Основываясь на литературных данных [14, 15] и рекомендациях производителя, диапазон дозировок принимался от 4 до 10%.

3. Водная дисперсия многослойных углеродных нанотрубок торговой марки «Ful Vec» производства

importance of the application of mathematical experiment planning theory. This theory makes it possible to obtain the necessary for further quantitative analysis depending on the form of a polynomial in the experimental-statistical models [10]. However, the introduction of the raw material mixture of additives with different functionality and diversity of material properties complicates the optimization of its composition. The way out of this situation can serve as an application and further development of decision support systems in multicriterial problems on the basis of an integral assessment of material properties [11].

Thus, obtaining lightweight autoclaved aerated concrete with high structural strength, the study of the influence of the aggregate of formulation and technological factors on the structure and properties of the composite, as well as the optimization of its members on a range of quality indicators are at present relevant in the development of effective insulation based on autoclaved aerated concrete.

Laboratory and industrial prototype samples of aerated concrete produced on the basis of the enterprise JSC «PZSP» (Perm). For production of thermal insulation autoclaved aerated concrete have been used: Portland cement CEM I class 32,5–42,5 (GOST 31108–3003) produced by JSC «Gornozavodskcement»; Lump lime by JSC «PZSP» 2nd grade (GOST 9179–77); quartz pit sand (Proletarskoe field, Perm) containing unbound SiO_2 not less than 85% (GOST 8736–2014); water from the central water source (GOST 23732–2011). Specialized blowing agent «Stapa Alupor N905TM» (Germany) was used as a pore agent [4]. Superplasticizer based polycarboxylates esters Melflux 5581F (Germany) was used to reduce the water content and stabilizing of viscoplastic properties of aerated concrete mixture [5].

The following additives with ultra- and nanodisperse size have been used to improve the structural strength of thermal insulation autoclaved aerated concrete in the study:

1. The silica gel (SiO_2), produced by «Ammophos» JSC (Cherepovets). The silica gel is formed during the manufacture of aluminum fluoride by reacting hydrofluosilicic acid with aluminum hydroxide at a temperature of 90–95°C. High activity of silica gel due to the presence at its active silica particles which are characterized by high specific surface ($S=15000 \text{ cm}^2/\text{g}$) and high reactive capacity.

Based on the literature data and the results of testing this supplement on cementations systems [12, 13], the selection of the working range of varying dosages of silica gel was taken from 4 to 10%.

2. High active metakaolin VMK-40, the produced by mining company «Synergy» LLC (Magnitogorsk). It is a product with high pozzolanic activity, with a maximum (97–99%) amorphization aluminosilicate structure. Granulometric composition VMC-40 is a powder having an average particle diameter less than 15 microns for 50% volume weight of the product. Mass fraction of particle size less than 2 microns is 20%. As used metakaolin has a high whiteness and a high specific surface ($S=13000 \text{ cm}^2/\text{g}$). Based on data in the literature [14, 15] and the recommendations of the manufacturer, the dosage range is taken from 4 to 10%.

3. The multi-walled carbon nanotubes dispersion «Ful Vec», produced by «New house» LLC (Izhevsk), developed by scientists of the Kalashnikov Izhevsk State Technical University. This dispersion contains 2% (equivalent mass) of carbon nanotubes. Multi-walled carbon nanotubes «Arkema Co.» (France), which are made by plasma-arc low-temperature pyrolysis, are used for the production of this dispersion. The initial components are premixes under the trade name «Masterbatch CW2-45», namely further treated with surfactants (surfactant with anticoagulation properties based on carboxymethylcellulose) MWCNTs in the form of granules. Consumption nanotubes ranged 0.001–0.005% by weight of the binder in the study of the influence MWCNTs

ООО «Новый дом» (г. Ижевск), разработанная учеными Ижевского государственного технического университета им. М.Т. Калашникова. Данная дисперсия содержит 2% многослойных углеродных нанотрубок компании Arkema Co. LTD (Франция). Исходные компоненты представляют собой премиксы под торговым названием «Masterbatch CW2-45», а именно дополнительно обработанные (функционализированные) сурфактантами (поверхностно-активными веществами с антиресорбционными свойствами на основе карбоксилметилцеллюлозы) МУНТ в виде гранулята. При изучении влияния дисперсии МУНТ на процесс структурообразования и конечные свойства газобетонной смеси расход нанотрубок варьировался в диапазоне 0,001–0,005% от массы портландцемента [16, 17].

Одним из методов повышения эффективности автоклавных ячеистых бетонов является использование высокоэффективных добавок различного происхождения и состава, в том числе наноразмерных, способных выступать в качестве структурообразующего компонента как на этапе формирования пористой структуры газобетонного массива и набора им необходимой пластической прочности, так и в процессе автоклавной обработки.

Анализ реологических и технологических характеристик смеси показал, что введение добавки кремнегеля в состав ячеистого бетона не оказывает положительного влияния на процесс порообразования и вязкопластические характеристики газобетонной массы. Смесь, модифицированная добавкой кремнегеля, имеет повышенную плотность, вследствие чего затруднен процесс порообразования и набора пластической прочности. Также наблюдается снижение температуры заливки и разогрева газобетона, что говорит о слабой интенсивности взаимодействия гидроксида кальция и алюминия и недостаточном образовании водорода. Такой эффект можно объяснить высокой активностью кремнегеля, который связывает большое количество гидроксида кальция на начальном этапе формирования структуры газобетона, при этом оставшегося свободного гидроксида кальция недостаточно для взаимодействия с частицами алюминия, что приводит к снижению интенсивности вспучивания газомассы.

Результаты физико-механических испытаний показали, что введение кремнегеля не оказывает положительного влияния на характеристики материала: при незначительном повышении прочности плотность образцов повысилась существенно (рис. 1).

Анализ результатов эксперимента по исследованию влияния высокоактивного метакеолина (рис. 2) также не показал значительного улучшения характеристик АГБ. При увеличении дозировки ВМК-40 от 4 до 10% прослеживается повышение плотности материала и его теплопроводности, как следствие, межпоровое пространство уплотняется, при этом прочность образцов возрастает. С увеличением количества ВМК наблюдается снижение степени вспучивания массива, что приводит к недопустимо высоким значениям показателей плотности теплоизоляционного газобетона.

dispersion on the structure formation process and the final properties of aerated concrete mixture [16, 17].

The use of various high performance additives, including nanoscale, which can act as a nucleating component in the molding step of the porous structure of the array and a set aerated concrete it necessary strength plastic, and during autoclaving process is one of methods for increasing the efficiency autoclaved aerated concrete.

Analysis of the rheological and processing characteristics of the mixture showed that the introduction of silica gel additive in the aerated concrete has no positive influence on the process of pore formation and viscoplastic characteristics of bulk concrete. Modification of a mixture additive of silica gel, increases its density, thereby impeded the process of pore formation and a set of plastic strength. It also reduces the temperature of the fill and the heating of aerated concrete, which suggests a weaker interaction of calcium hydroxide and aluminum and hydrogen formation is insufficient. This effect can be explained by high activity silica fume, which binds large amounts of calcium hydroxide in the initial stage of formation of aerated concrete structures. Based on the deviation from the optimal structure formation process for the thermal insulation autoclaved aerated concrete, the introduction of silica gel has no positive effect on the physical and mechanical characteristics of the material. In contrast the

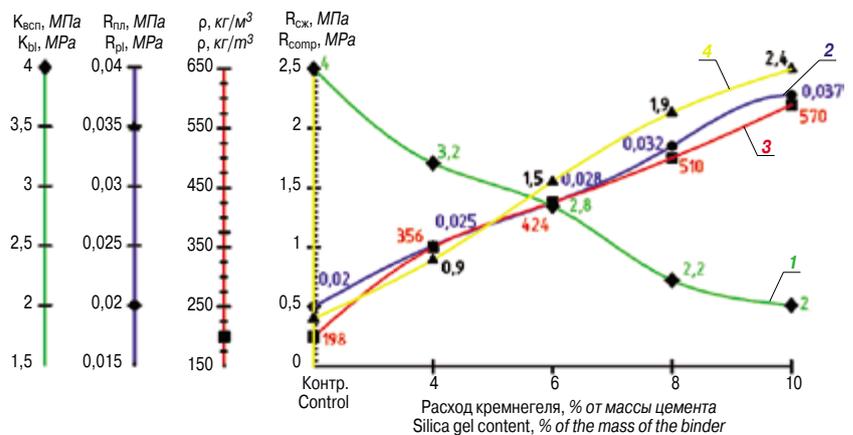


Рис. 1. Характеристики АГБ и свойства ячеисто-бетонной смеси, модифицированных кремнегелем: 1 – коэффициент вспучивания; 2 – пластическая прочность ТАГБ через 120 мин, МПа; 3 – средняя плотность, кг/м³; 4 – предел прочности при сжатии, МПа

Fig. 1. The values of autoclaved aerated concrete characteristics and properties of concrete mix modified the silica gel: 1 – coefficient of bulk concrete bloating; 2 – plastic strength of AAC, after 120 min, MPa; 3 – average density, kg/m³; 4 – average compressive strength, MPa

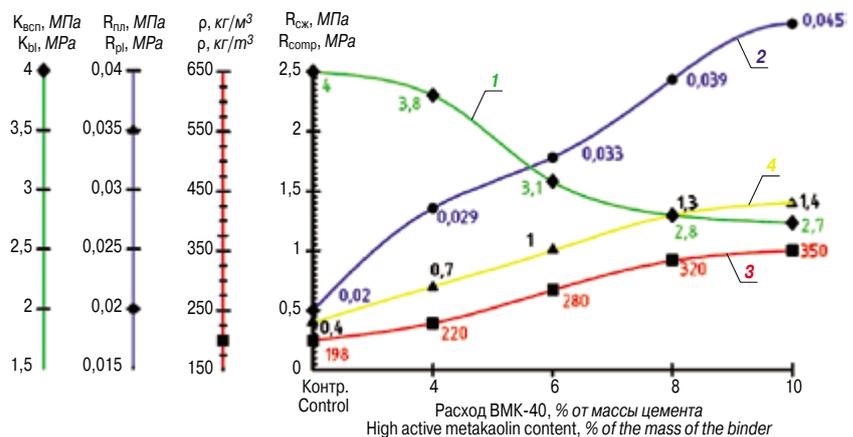


Рис. 2. Характеристики АГБ и свойства ячеисто-бетонной смеси, модифицированных высокоактивным метакеолитом: 1 – коэффициент вспучивания; 2 – пластическая прочность ТАГБ через 120 мин, МПа; 3 – средняя плотность, кг/м³; 4 – предел прочности при сжатии, МПа

Fig. 2. The values of autoclaved aerated concrete characteristics and properties of concrete mix modified the high active metakaolin: 1 – coefficient of bulk concrete bloating; 2 – plastic strength of AAC, after 120 min, MPa; 3 – average density, kg/m³; 4 – average compressive strength, MPa

Степень вспучивания массива, напрямую зависящая от вязкости и пластической прочности смеси (предельное напряжение сдвига), снижается. Это обусловлено тем, что добавление 4% и более ВМК-40 вызывает резкое увеличение вязкости и предельного напряжения сдвига с последующим планомерным набором пластической прочности.

Наилучшие показатели физико-механических и реологических характеристик ячеистого бетона и бетонной смеси проявляются при введении в смесь модифицирующей дисперсии МУНТ «Full Вес» (рис. 3).

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что введение в состав газобетонной смеси дисперсии многослойных углеродных нанотрубок позволило повысить прочность материала при сжатии на всем интервале варьирования расхода добавки. Однако наилучший эффект с точки зрения снижения средней плотности композита получен при введении МУНТ от 0,001 до 0,003 % от массы портландцемента. При расходе добавки 0,002% наблюдается значительное повышение прочности газобетона при сохранении (и даже незначительном снижении) средней плотности газобетона. Также необходимо отметить качественное изменение реологических характеристик газобетонной смеси. Процесс вспучивания массива протекает интенсивно, без видимых разрывов и деформаций. Удержание сверхлегкой газомассы и сохранение оптимальной структуры пор стало возможным благодаря своевременному набору массивом необходимой пластической и структурной прочности [18].

В ходе эксперимента была проведена оценка макро- и микроструктуры образцов газобетона, изготовленных на основе алюминиевой пудры «ПАП-1»; специализированного газообразователя Stara Alupor N905; суперпластификатора Melflux 5581F, а также образцов, модифицированных дисперсией МУНТ.

По результатам ртутной порометрии и микроструктурного анализа пор установлено, что введение в смесь специализированного газообразователя, поликарбонатного пластификатора и дисперсии МУНТ способствует снижению количества микропор, увеличению содержания капилляров, повышению плотности межпоровых перегородок (рис. 4). Использование модификаторов позволяет стабилизировать макроструктуру газобетона, повышая однородность пор по форме и размеру.

Анализ микрофотографий различных образцов ТАГБ показывает, что при введении в состав газобетона СГО и пластификатора наблюдается уплотнение межпоровых перегородок и снижение их дефектности. В результате образуются слабозакристаллизованные гидросиликаты кальция, пластинки портландита и непрореагировавшие частицы кремнезема (рис. 5, с, d). В то время как у контрольного состава, изготовленного на основе алюминиевой пудры, имеется большое количество незакристаллизованных ГСК (рис. 5, а, b).

При введении МУНТ в структуру АГБ (рис. 5, е, f) наблюдается меньшее число дефектов, при этом их внутренняя часть уплотняется низкоосновными ГСК переплетенной пластинчатой и игольчатой формы, что обуславливает повышение прочности и перераспределение пор по размеру.

Исходя из полученных данных был сделан вывод, что наиболее эффективным способом упрочнения межпорового пространства твердой фазы теплоизоляцион-

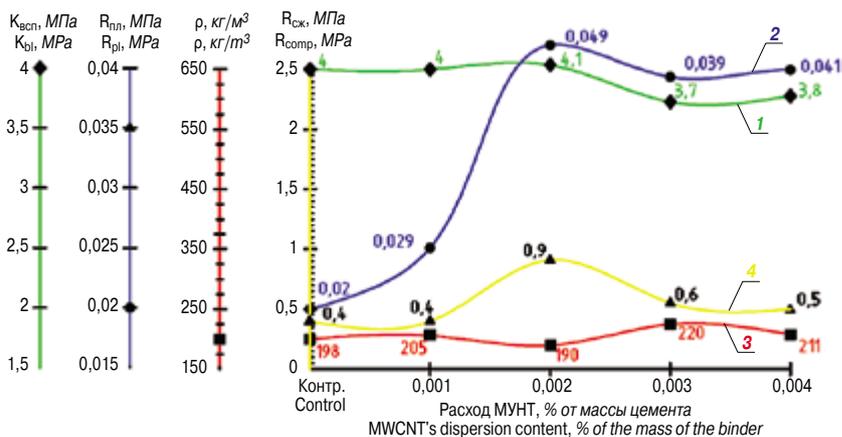


Рис. 3. Характеристики АГБ и свойства ячеисто-бетонной смеси, модифицированной дисперсией многослойных углеродных нанотрубок: 1 – коэффициент вспучивания; 2 – пластическая прочность ТАГБ через 120 мин, МПа; 3 – средняя плотность, кг/м³; 4 – предел прочности при сжатии, МПа

Fig. 3. The values of autoclaved aerated concrete characteristics and properties of concrete mix modified the MWCNT's dispersion: 1 – coefficient of bulk concrete bloating; 2 – plastic strength of AAC, after 120 min, MPa; 3 – average density, kg/m³; 4 – average compressive strength, MPa

density of the samples is significantly increased, which also led to an increase of strength.

The results of physical and mechanical tests have shown that the introduction of silica gel has no positive effect on the characteristics of the material. The density of the samples increased significantly with a slight increase in strength. (Fig. 1).

The analysis of experiment results on research of influence high active metakaolin also didn't show considerable improvement of autoclaved aerated concrete characteristics (Fig. 2). By increasing the dosage of VMK, samples increase in strength due to the compaction and reduce porosity observed, as a consequence, increase in the density of the material and its thermal conductivity occurs. With increase in quantity of VMK-40 decrease of bulk concrete bloating degree that leads to increase of a thermal insulating aerated concrete density is observed. In turn, the degree of bulk concrete bloating depends on the rheological characteristics such as the viscosity and plastic strength of mixture (yield strength). The addition of 4% and more WMC-40 causes a sharp rise in the viscosity and yield strength. Further modification of these characteristics is different, however, with a planned set of plastic strength.

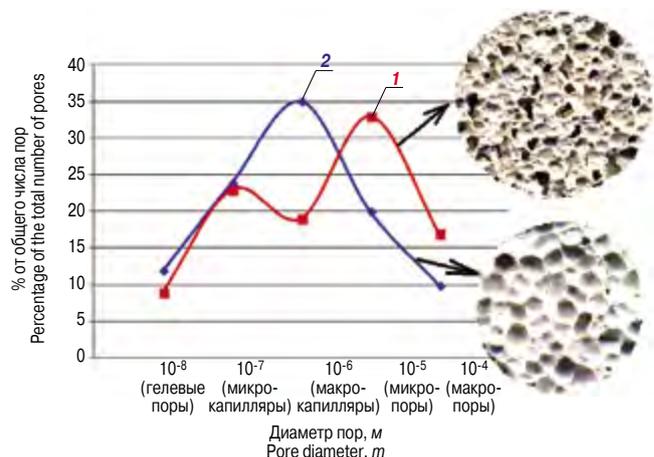


Рис. 4. Распределение пор по размеру в общей структуре модифицированных и контрольных образцов автоклавного газобетона: 1 – контрольный образец; 2 – модифицированный образец

Fig. 4. The distribution of pore size in the overall structure of the modified and control samples autoclaved aerated concrete: 1 – control sample; 2 – modified sample

ного автоклавного газобетона является введение в состав сырьевой смеси модифицирующей добавки многослойных углеродных нанотрубок «Ful Vec» в сочетании со специализированным газообразователем и поликарбоксилатным пластификатором.

Изучение степени влияния подобранных модифицирующих компонентов на показатели качества теплоизоляционного автоклавного газобетона, а также определение оптимального состава ТАГБ осуществлялись с помощью специально разработанного программного продукта для ЭВМ «Декон-СМ» (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ РФ 2015614933. Автоматизированная система анализа свойств строительных материалов на основе регрессионных моделей и комплексного оценивания («Декон-СМ»)/ В.А. Харитонов, В.А. Голубев, Р.Ф. Шайдулин, В.А. Шаманов, А.Д. Курзанов, С.В. Леонтьев), в основе которого заложена универсальная матричная многокритериальная модель комплексного оценивания характеристик материала, которая позволяет анализировать взаимосвязь состав–структура–свойства ТАГБ и предполагает расчет оптимальных значений варьируемых факторов.

Теоретическую и методологическую основу матричного многокритериального подхода комплексного оценивания характеристик ТАГБ составляют положения теорий принятия решений, надежности, нечетких множеств, методы экспертных оценок, анализа иерархий, комплексного оценивания, а также математического планирования и регрессионного анализа.

Процедура оптимизации с помощью программного комплекса «Декон-СМ» предусматривает выполнение следующих этапов: формирование комплексного критерия качества строительного материала; построение дерева критериев; планирование эксперимента и получение уравнений регрессии; приведение частных критериев к квалиметрической шкале от 1 до 4; конструирование матриц свертки; расчет комплексной оценки и выбор наилучшей альтернативы из нескольких предложенных вариантов.

Определение оптимального содержания компонентов ячеисто-бетонной смеси производится по наибольшему значению комплексного критерия качества АГБ, получаемого агрегированием исходного набора частных показателей качества АГБ (y_i) [19]. В качестве основных показателей качества ТАГБ были определены следующие: предел прочности при сжатии ($y^{Рсж}$), предел прочности на растяжение при изгибе ($y^{Ризг}$), средняя плотность (y^p), коэффициент теплопроводности (y^k), влажность газобетона при выходе из автоклава (y^w). В общем случае комплексный критерий качества представляет собой численную оценку, получаемую в результате агрегирования множества частных критериев $N=\{1,2,\dots,b\}$, оценки $y_i \in Y_i$ по которым принимают значения из множества $Y_i, i \in N(1)$:

$$F(\cdot): Y' \rightarrow Y_0, \quad (1)$$

т. е. $y_0 = F(y)$, где $y = (y_1, y_2, \dots, y_n) \in Y' = \prod_{i \in N} Y_i$.

Очевидно, что вычисление комплексной оценки $F_0 = F(y_0)$ возможно только при известном векторе частных показателей $y_0 \in X'$. В общем случае нечеткую оценку y_0 , получаемую в результате агрегирования двух част-

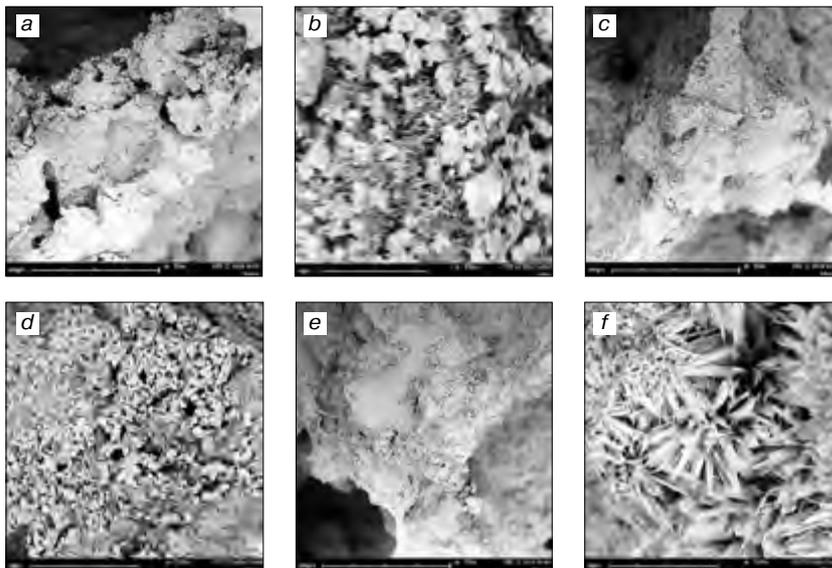


Рис. 5. Микрофотографии АГБ (увеличение 500× и 5000×): а, б – образцы на алюминиевой пудре; с, d – образцы на СГО и пластификаторе; е, f – образцы на СГО и пластификаторе с использованием дисперсии МУНТ

Fig. 5. Microstructure of autoclaved aerated concrete (spall fragments at the magnification of 500 times and 5000 times): a, b – control sample with using aluminum powder; c, d – control sample with using specialized blowing agent and plasticizer; e, f – sample modified with carbon nanotubes (with using specialized blowing agent and plasticizer)

The best indicators of physical, mechanical and rheological properties of cellular concrete and concrete mixtures are shown when inclusion of modifying of MWCNTs dispersion «Ful Vec» into concrete mixture (Fig. 3).

An analysis of the data it can be concluded that the introduction of the concrete mixture MWCNT's dispersion possible to increase the compressive strength of material throughout the range of variation of additive. The best effect from the point of view, the average composite density reduction is obtained in the range dosing of MWCNTs from 0.001 to 0.003% by weight of cement. A significant increase in strength of the concrete, while maintaining or even significant reduction in its average density made possible with a flow rate of additive – 0.002%. We should also note a qualitative change in the rheological properties of concrete mixture. The process of bulk concrete bloating proceeded rapidly, with no visible gaps and strains. Hold ultra light gas supply and the preservation of pore structure was made possible by timely set of plastic and an bulk concrete of necessary structural strength [18].

Evaluation of the macro- and microstructure of aerated concrete samples made on the basis of aluminum powder «PAP-1»; specialized blowing agent «Stapa Alupor N905», superplasticizer Melflux 5581F; as well as samples of the modified MWCNT dispersion was carried out in the course of the experiment.

Analysis of pore size distribution by mercury porosimetry showed that the introduction of a mixture specialized gasifier, superplasticizer and MWCNT's dispersion renders qualitative impact on the structure interporous aerated concrete walls. Number of microspores reduced, capillary content increased, the density interporous partitions increased. At the same time, the restructuring of pores microstructure changes from cubic scattered to a uniform hexagonal (Fig. 4), which, in turn, has an impact on improving the physical, mechanical and thermal insulating characteristics of aerated concrete.

Analysis of micrographs of various aerated concrete samples shows that the introduction of the specialized blowing agent and plasticizer observed interporous seal walls and reduce their defects. As a result, formed poorly crystallized calcium hydrosilicates, plate portlandite and unreacted silica particles (Fig. 5, c, d). At the same time controlling the com-

ных критериев, можно определить следующей функцией принадлежности (2):

$$\mu_{\bar{y}_0}(y_0) = \sup_{\{(y_1, y_2) | F(y_1, y_2) = y_0\}} \min\{\mu_{\bar{y}_1}(y_1), \mu_{\bar{y}_2}(y_2)\}, y_0 = \bar{1,4}. \quad (2)$$

В связи с этим комплексный критерий качества автоклавного газобетона можно сформулировать следующим образом (3):

$$\bar{y}_0 = [(y^{R_{сж}} \circ y^{R_{изг}}) \circ y^{\rho}] \circ [y^{\lambda} \circ y^w]. \quad (3)$$

В графическом исполнении комплексный критерий качества АГБ можно представить в виде дихотомического дерева: характеристики материала задаются в прямоугольниках, а свертки пары критериев – в окружностях (рис. 6).

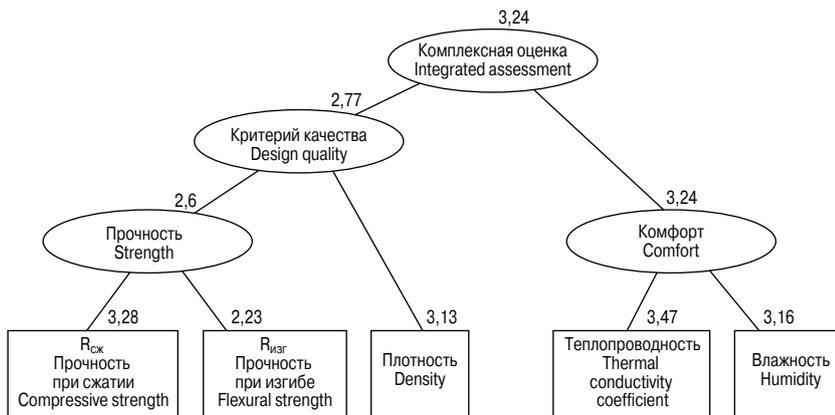


Рис. 6. Дихотомическое дерево комплексного оценивания качества автоклавного газобетона
Fig. 6. Dichotomous tree of integral assessment of autoclaved aerated concrete quality

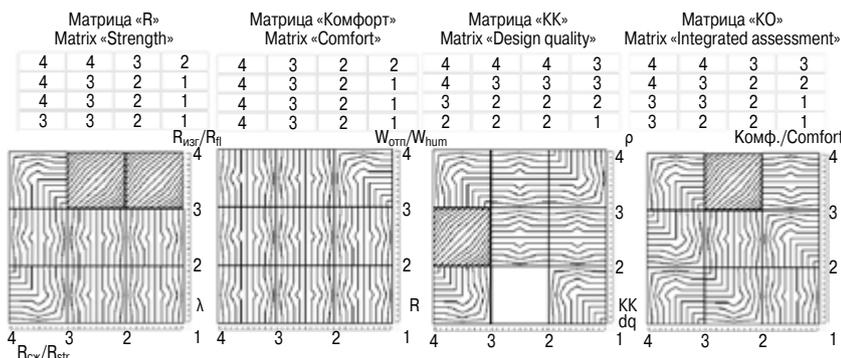


Рис. 7. Вариант заполнения матриц парного сравнения при комплексной оценке качества АГБ
Fig. 7. Option filling matrices paired with an integral assessment of the autoclaved aerated concrete quality

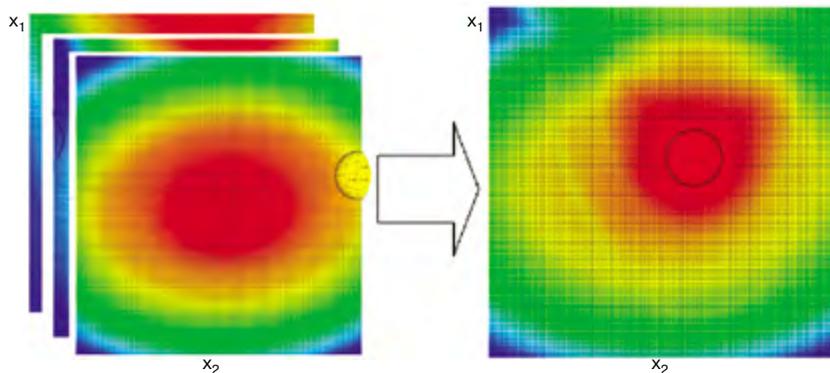


Рис. 8. Представление процедуры комплексного оценивания в виде проекций на плоскость
Fig. 8. The image procedure of integrated assessment in the form of projections on a plane

position, made on the basis of aluminum powder, there is a large amount of calcium hydrosilicates vitreous (Fig. 5, a, b).

When MWCNT is administered in the concrete structure (Fig. 5, d, e) showed fewer defects, while their inner part is compacted calcium hydrosilicates interlocking lamellar and acicular shape, which causes an increase in the strength and pore size redistribution.

Based on the data, it was concluded that the introduction of the raw mixture of multi-walled carbon nanotubes dispersion «Ful Vec» in conjunction with specialized blowing agent and polycarboxylate plasticizer is the most effective way of strengthening interporous space solid phase of lightweight autoclaved aerated concrete.

The study of selected modifying components influence on the quality of thermal insulation performance of autoclaved aerated concrete, as well as determining the optimal composition of lightweight autoclaved aerated concrete was carried out using a specially designed computer program product «Decon-SM» (The automated system of the analysis of properties of construction materials on the basis of regression models and the complex estimation («Decon-SM») / Kharitonov V.A., Golubev V.A., Shaidulin R.F., Shamanov V.A., Kurzanov A.D., Leont'ev S.V.). A universal matrix multi-criteria evaluation model complex material property lies at the heart of the program. This model allows us to analyze the relationship «composition–structure–property» of aerated concrete and involves the calculation of optimal values of variable factors.

The provisions of the decision-making theories, reliability, fuzzy sets, methods of expert assessments, hierarchies analysis, comprehensive evaluation, as well as planning and mathematical regression analysis, account for the theoretical and methodological basis of the matrix of multi-criteria approach, comprehensive performance evaluation of autoclaved aerated concrete.

Procedure optimization with using the software package includes «Decon-SM» the following steps: forming an integrated quality criteria a building material; tree construction criteria; experiment planning and obtaining the regression equations; bringing the particular criteria for the single scale from 1 to 4; constructing convolution matrix; calculation of the integral assessment and selection of the best alternative of several proposed options.

Determining the optimal content of the mixture of porous components will be produced at the higher integral assessment criterion autoclaved aerated concrete obtained by aggregating the initial set of partial indicators of aerated concrete quality (y_i) [19]. Compressive strength ($y^{R_{сж}}$) flexural strength ($y^{R_{изг}}$), the average density (y^{ρ}), thermal conductivity coefficient (y^{λ}) aerated moisture at the exit from the autoclave (y^w) were identified as key indicators autoclaved aerated concrete quality. In this context, the integrated quality criterion will be a numeric evaluation, being obtained by aggregating the number of particular criteria $N=\{1,2,\dots,b\}$, the assessments $y_i \in Y_i$ for which specify the values from the range Y_i , $i \in N$ (1):

Таблица 1
Table 1

№ альтернативы Number of alternative	Значения переменных Variable values			Значения характеристик в физических величинах Values of characteristics in physical terms					Значения сверток в узловых точках The values of convolutions in the nodal points			Значение КО Integrated assessment values (IAV)
	X ₁	X ₂	X ₃	R _{сж} R _{cs}	R _{изг} R _{fs}	ρ	λ	W _{отп} W _{num}	R	KKK Designe quality	Комф. Comf.	
1	785	0,002	0,4	0,88	0,27	181	0,05	23	2,93	3,27	2,83	3,09
2	785	0,002	0,4	0,88	0,27	181	0,05	23	2,93	3,27	2,83	3,09
3	784	0,002	0,4	0,88	0,27	181	0,05	23	2,92	3,27	2,84	3,09
4	785	0,002	0,4	0,88	0,27	181	0,05	23	2,92	3,26	2,84	3,09
5	787	0,002	0,4	0,88	0,27	180	0,05	23	2,91	3,25	2,85	3,09
6	788	0,002	0,4	0,89	0,27	180	0,05	23	2,92	3,26	2,84	3,09
7	789	0,002	0,4	0,87	0,27	180	0,05	23	2,91	3,25	2,85	3,09
8	789	0,002	0,4	0,87	0,27	179	0,05	23	2,9	3,24	2,86	3,09
9	791	0,002	0,4	0,87	0,26	179	0,05	23	2,88	3,23	2,87	3,09
10	791	0,002	0,4	0,87	0,27	180	0,05	23	2,89	3,25	2,85	3,09
11	793	0,002	0,4	0,87	0,27	179	0,05	23	2,88	3,24	2,86	3,09
12	793	0,002	0,4	0,87	0,26	179	0,05	23	2,88	3,23	2,87	3,09
13	792	0,002	0,4	0,87	0,26	179	0,05	23	2,87	3,22	2,87	3,09
14	795	0,002	0,4	0,86	0,26	179	0,05	23	2,87	3,22	2,87	3,09

Таблица 2
Table 2

Наименование показателя качества Index of material quality	Номер опытного массива Preproduction test					Среднее значение показателя The average value of the quality index	Расчетные значения Calculated values	Отклонение результатов, % The deviation results, %
	1	2	3	4	5			
R _{сж} , МПа R _{cs} , МПа	0,86	0,83	0,83	0,86	0,83	0,84	0,88	-4,5
R _{изг} , МПа R _{fs} , МПа	0,27	0,32	0,3	0,27	0,29	0,29	0,27	+7,4
ρ, кг/м ³ ρ, kg/m ³	185	175	180	195	195	185	181	-2,2
W _{отп} , % W _{num} , %	21	19	20	23	20	21	23	+8,7
λ, Вт/(м·°C) λ, W/(m·°C)	0,045	0,044	0,045	0,046	0,045	0,045	0,05	+10

Исходными данными для решения поставленных задач являются уравнения регрессии конечных характеристик готового продукта, полученные путем математического планирования эксперимента при варьировании таких факторов, как расход полифункционального газообразователя (А1) – X₁, г/м³; содержание МУНТ «Ful Vec» (НТ) – X₂, %; расход пластификатора «MELFLUX 558 1F» (Пл.) – X₃, %.

В качестве функций отклика принимаются характеристики газобетона, формирующие комплексный критерий качества готового продукта:

R_{сж} – предел прочности на сжатие (МПа);
R_{изг} – предел прочности на растяжение при изгибе (МПа);

ρ – средняя плотность газобетона (кг/м³);
λ – коэффициент теплопроводности газобетона (Вт/м·°C);

W_{отп} – отпускная влажность АГБ (%).

По результатам проведения полного центрального ортогонального трехфакторного эксперимента с изменением каждого фактора на трех уровнях были получены следующие регрессионные зависимости (4–8):

$$F(\cdot): Y' \rightarrow Y_0, \quad (1)$$

i. e. $y_0 = F(y)$, where $y = (y_1, y_2, \dots, y_n) \in Y' = \prod_{i \in N} Y_i$.

It is clear that the estimation of integrated assessment is only possible, when the vector of particular values $y_0 \in X'$ is known. In general, the fuzzy assessment y_0 being obtained by aggregating two particular criteria, may be determined with the following membership function (2):

$$\mu_{\tilde{y}_0}(y_0) = \sup_{\{(y_1, y_2) | F(y_1, y_2) = y_0\}} \min\{\mu_{\tilde{y}_1}(y_1), \mu_{\tilde{y}_2}(y_2)\}, y_0 = \bar{1}, 4. \quad (2)$$

In this regard, a integral assessment of aerated concrete quality can be summarized as follows (3):

$$\tilde{y}_0 = [(y^{Rcs} \circ y^{Rfs}) \circ y^{\rho}] \circ [y^{\lambda} \circ y^{W}]. \quad (3)$$

The graphics performance integral assessment of aerated concrete quality can be presented as a dichotomous tree. Material characteristics are given in boxes. Convolution of criteria defined in the pair of circles (Fig. 6).

Regression equations of the finished product characteristics are the initial data for the task. They are obtained by

$$\rho_{cp}=2108,5-4,5 \cdot Al+0,3 \cdot Al^2-5555,5 \cdot NT+9444,4 \cdot NT^2+1,8 \cdot Al \cdot NT-0,4 \cdot Pl \cdot Al-83,3 \cdot Pl \cdot NT; \quad (4)$$

$$R_{cs}=3,9-0,7 \cdot Al+0,3 \cdot Al^2-55,9 \cdot NT-1483,3 \cdot NT^2+0,2 \cdot Al \cdot NT-0,1 \cdot Al \cdot Pl+0,2 \cdot Pl \cdot NT; \quad (5)$$

$$R_{fs}=1,6-0,4 \cdot Al+0,2 \cdot Al^2+10,4 \cdot NT-277,8 \cdot NT^2+0,3 \cdot Al \cdot NT+0,2 \cdot Al \cdot Pl+0,2 \cdot Pl \cdot NT; \quad (6)$$

$$\lambda=0,5-0,2 \cdot Al+0,7 \cdot Al^2-1,6 \cdot NT+25,6 \cdot NT^2+0,7 \cdot Al \cdot NT+0,6 \cdot Al \cdot Pl-0,2 \cdot Pl \cdot NT; \quad (7)$$

$$W=125-0,3 \cdot Al+0,3 \cdot Al^2+5780,6 \cdot NT-1611,1 \cdot NT^2-7,2 \cdot Al \cdot NT+0,2 \cdot Al \cdot Pl-62,5 \cdot Pl \cdot NT. \quad (8)$$

Поскольку выбранные физические величины (y_i), формирующие вектор частных показателей качества (\hat{y}_0), имеют разные размерности, их необходимо привести к единой шкале, например от 1 до 4, где 1 – «плохо», 4 – «отлично». Для этого вычисляются функции приведения отдельных показателей качества АГБ из фазового пространства (y_i) в квалиметрическое (\hat{y}_0). Например, функция приведения для средней плотности примет вид (9):

$$\begin{cases} \hat{y}_\rho = 4, & y_\rho \leq 150 \\ \hat{y}_\rho = 33,77 \cdot 2,72^{(-0,007 \cdot y)}, & 150 < y < 350. \\ \hat{y}_\rho = 1, & y_\rho \geq 350 \end{cases} \quad (9)$$

С учетом вышеизложенного на следующем этапе работы программы матрицы парного сравнения показателей качества АГБ, которые с учетом выполнения обязательных правил (канонов) примут следующий топологический вид, представленный на рис. 7.

«Канонизация» матриц свертки ограничениями на динамику их развития приводит к функционально полной системе стандартных функций свертки и их топологической интерпретации через семейство линий одинаковых значений – изолиний. Такой подход открывает новые методические возможности на пути решения задач синтеза матриц свертки, ранжирования группы объектов и состояний отдельных объектов с целью оценивания и обоснования динамики их развития.

В результате на основе построенной модели методом последовательной свертки критериев производится вычисление комплексной оценки качества материала. Результаты свертки в каждой из вершин дерева критериев могут быть представлены как в численном, так и в графическом виде. Графическое представление состоит в визуализации зависимостей в виде поверхности функций отклика либо в виде проекции полинома на плоскость (рис. 8).

В результате проведения процедуры комплексного оценивания было получено ограниченное количество вариантов значений переменных X_1 , X_2 , X_3 , обеспечивающих наибольшее значение комплексной оценки, что упрощает процедуру выбора наиболее рационального варианта. Для удобства сравнения предлагаемые варианты представляются в виде таблицы (табл. 1).

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что в данном случае наибольшее значение комплексной оценки качества автоклавного газобетона составит 3,09. Такая оценка достигается при варьировании выбранных показателей качества в следующих диапазонах: средняя плотность 179–181 кг/м³; предел прочности при сжатии 0,86–0,88 МПа; предел прочности при изгибе 0,26–0,27 МПа; теплопроводность 0,05 Вт/м·°С; влажность 23%. При этом можно отметить достаточно узкий диапазон изменения фактора X_1 (расход газообразователя) – от 784 до 795 г. Другие факторы для данной комплексной оценки являются постоянны-

ми математическим экспериментом, варьируя такие факторы как расход специализированного blowing agent (Al) – X_1 , г/м³; содержание дисперсии «Ful Vec» (NT) – X_2 , %; расход пластификатора Melflux 5581F (Pl.) – X_3 , %.

Характеристики автоклавного газобетона, формирующие интегральную оценку качества готового продукта, являются функциями:

R_{cs} – компрессионная прочность (МПа);

R_{fs} – прочность на изгиб (МПа);

ρ – средняя плотность (кг/м³);

λ – коэффициент теплопроводности (Вт/м·°С);

W_{hum} – влажность автоклавного газобетона (%).

Регрессионные зависимости (4–8) были получены на основе результатов полного факторного эксперимента с тремя факторами на трех уровнях с изменением каждого фактора:

$$\rho_{av}=2108,5-4,5 \cdot Al+0,3 \cdot Al^2-5555,5 \cdot NT+9444,4 \cdot NT^2+1,8 \cdot Al \cdot NT-0,4 \cdot Pl \cdot Al-83,3 \cdot Pl \cdot NT; \quad (4)$$

$$R_{cs}=3,9-0,7 \cdot Al+0,3 \cdot Al^2-55,9 \cdot NT-1483,3 \cdot NT^2+0,2 \cdot Al \cdot NT-0,1 \cdot Al \cdot Pl+0,2 \cdot Pl \cdot NT; \quad (5)$$

$$R_{fs}=1,6-0,4 \cdot Al+0,2 \cdot Al^2+10,4 \cdot NT-277,8 \cdot NT^2+0,3 \cdot Al \cdot NT+0,2 \cdot Al \cdot Pl+0,2 \cdot Pl \cdot NT; \quad (6)$$

$$\lambda=0,5-0,2 \cdot Al+0,7 \cdot Al^2-1,6 \cdot NT+25,6 \cdot NT^2+0,7 \cdot Al \cdot NT+0,6 \cdot Al \cdot Pl-0,2 \cdot Pl \cdot NT; \quad (7)$$

$$W=125-0,3 \cdot Al+0,3 \cdot Al^2+5780,6 \cdot NT-1611,1 \cdot NT^2-7,2 \cdot Al \cdot NT+0,2 \cdot Al \cdot Pl-62,5 \cdot Pl \cdot NT. \quad (8)$$

Поскольку выбранные физические величины (y_i), формирующие вектор частных показателей качества (\hat{y}_0), имеют разные степени, их необходимо привести к единой шкале, например, от 1 до 4, где 1 – «плохо», 4 – «отлично». В этом отношении функции приведения рассчитаны для определенных значений автоклавного газобетона (фазы) в квалиметрическом пространстве (\hat{y}_0), где по X-оси – физические величины конечного качества продукта, а по Y-оси – квалиметрическая шкала от 1 до 4. Например, функция приведения для средней плотности примет вид (9):

$$\begin{cases} \hat{y}_\rho = 4, & y_\rho \leq 150 \\ \hat{y}_\rho = 33,77 \cdot 2,72^{(-0,007 \cdot y)}, & 150 < y < 350. \\ \hat{y}_\rho = 1, & y_\rho \geq 350 \end{cases} \quad (9)$$

Ввиду вышесказанного, вариант для заполнения матрицы парного сравнения автоклавного газобетона, который, основываясь на выполнении обязательных правил (канонов), будет представлен в виде топологического представления, данного на рис. 7, был предложен.

«Канонизация» матриц свертки с ограничениями на динамику их развития приводит к функционально полной системе стандартных функций свертки и их топологической интерпретации через семейство линий одинаковых значений – изолиний. Такой подход открывает новые методические возможности на пути решения задач синтеза матриц свертки, ранжирования группы объектов и состояний отдельных объектов с целью оценивания и обоснования динамики их развития.

В результате вычисления интегральной оценки качества материала на основе построенной модели и соответствующих критериев свертки. Результаты свертки в каждой из вершин дерева критериев могут быть представлены как в численном, так и в графическом виде. Графическое представление состоит в визуализации зависимостей отклика в виде поверхности функций отклика либо в виде проекции полинома на плоскость (рис. 8).

Ограниченный набор вариантов значений переменных X_1 , X_2 , X_3 , обеспечивающих наибольшее значение интегральной оценки качества, упрощает процедуру выбора наиболее рационального варианта. Для удобства сравнения предлагаемые варианты представляются в виде таблицы (табл. 1).

ми: X_2 (расход дисперсии МУНТ) равен 0,002%, X_3 (расход пластификатора) равен 0,4%. Учитывая малую разницу между отдельными значениями качественных характеристик АГБ, можно утверждать, что изменение рассматриваемых факторов в указанных выше диапазонах обеспечит требуемое качество готового продукта. Но даже в этом случае следует отдать предпочтение альтернативе № 3, что обусловлено наименьшим расходом специализированного газообразователя в составе ТАГБ.

По рассчитанным с помощью программы значениям расходов газообразователя, пластификатора и наномодификатора была изготовлена серия промышленных образцов теплоизоляционного газобетона. По результатам определения основных показателей качества, полученных в результате эксперимента, образцов (табл. 2) можно отметить хорошую сходимость теоретических (полученных с помощью программы «Декон-СМ») и опытных показателей качества разрабатываемого материала.

Таким образом, по результатам исследования установлено, что наиболее эффективным среди опробованных способом упрочнения межпорового каркаса твердой фазы автоклавного газобетона является введение в состав сырьевой смеси дисперсии многослойных углеродных нанотрубок «Ful Vec». Также определено, что совместное введение в состав газобетонной смеси специализированного газообразователя монодисперсного состава, поликарбоксилатного пластификатора и дисперсии МУНТ способствует повышению прочности ТАГБ и незначительному снижению его плотности и теплопроводности за счет заполнения микротрещин кристаллическими блоками новообразований упорядоченной структуры и перераспределения объема микропор и капилляров в структуре газобетона.

В результате оптимизации состава ячеисто-бетонной смеси по комплексному критерию качества, реализованной в виде программы для ЭВМ «Декон-СМ», установлено, что наилучшие показатели качества ТАГБ достигаются при следующих значениях варьируемых факторов: алюминиевый газообразователь «Stapa Alupor N905» – 784 г/1 м³ ТАГБ; пластификатор Melflux 5581F – 0,4% от массы смешанного вяжущего; дисперсия МУНТ «Ful Vec» – 0,002% от массы цемента.

Список литературы

1. Государственная программа № 2446-р. «Энергосбережение и повышение энергетической эффективности на период до 2020 года», утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 27 декабря 2010 г. // *RG.RU: ежедневное интернет-издание*. 25 янв. 2011. URL: <http://www.rg.ru/2011/01/25/energoberejenie-site-dok.html> (Дата обращения: 20.12.2016).
2. Рудченко Д.Г. Ячеистый бетон автоклавного твердения АЕРОС плотностью 150 кг/м³. Особенности производства и применения. Опыт производства и применения ячеистого бетона автоклавного твердения // *Сборник научных трудов VIII Международной научно-практической конференции*. Минск; Могилев. 2014. С. 33–39.
3. Вишневецкий А.А., Гринфельд Г.И., Смирнова А.С. Производство автоклавного газобетона в России // *Строительные материалы*. 2015. № 6. С. 52–54.
4. 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.

Suggested options are presented in Table 1 form for ease of comparison.

Analyzing the results it can be noted that in this case the highest value of the integral assessment aerated concrete quality be 3.09. This assessment is achieved by varying the selected quality indicators in the following ranges: the average density 179–181 kg/m³, a compressive strength 0.86–0.88 MPa, flexural strength 0.26–0.27 MPa, the thermal conductivity coefficient of 0.05 W/m·°C, humidity 23%. It may be noted a rather narrow range of variation factor X_1 (flow blowing agent) – from 784 to 795 g. Other factors for this integrated assessment are permanent: X_2 (MWCNT's dispersion flow) is 0.002%, X_3 (plasticizer consumption) is 0.4%. Given the small difference between the individual values of the qualitative characteristics of aerated concrete it can be argued that the change of the factors considered in the above ranges provide the desired quality of the finished product. But even in this case, preference should be given alternative No. 3, due to the lowest flow specialized blowing agent composed of lightweight autoclaved aerated concrete.

Series of industrial designs of lightweight autoclaved aerated concrete was made from the calculated values using the program blowing agent costs plasticizer and nanomodifier. As a result of the definition of basic quality indicators, obtained as a result of the experiment, the samples it is possible to note a good agreement of the theoretical (derived using the program “Decon-SM”) and advanced indicators developed by the material qualities (Table 2).

Thus, the study found that the introduction of the raw material mixture of multiwalled carbon nanotubes dispersion «Ful Vec» is the most effective way of strengthening interporous frame solids autoclaved aerated concrete. Also it determined that the introduction of the aerated concrete mixture specialized blowing with monodisperse composition, polycarboxylate plasticizer and MWNTs dispersion improves strength of lightweight autoclaved aerated concrete and a slight decrease in its density and thermal conductivity by filling cracks crystalline blocks tumors ordered structure and redistribution of the volume of micropores and capillaries in the aerated concrete structure. As a result optimization of aerated concrete mixtures for integral assessment of quality implemented in the form of a computer program “Decon-SM”, found that the best indicators of lightweight autoclaved aerated concrete quality achieved with the following values of variable factors: aluminum blowing agent “Stapa Alupor N905” – 784 g/m³ of concrete; plasticizer Melflux 5581F – 0.4% by weight of a mixed binder; MWNT's dispersion «Ful Vec» – 0.002% by weight of cement.

References

1. Government program No. 2446-p. «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. *RG.RU: the daily Internet-edition*. 2011. 25 jan. URL: <http://www.rg.ru/2011/01/25/energoberejenie-site-dok.html> (date of assace 20.12.2016).
2. Rudchenko D.G. Cellular concrete of autoclave curing by «AEROC» with a density of 150 kg/m³. Features of production and application. *Materials of the 8th International scientific and practical conference «Experience of production and use of autoclaved aerated concrete»*. Minsk. Mogilev. 2014, pp. 33–39. (In Russian).
3. Vishnevskiy A.A., Grinfel'd G.I., Smirnova A.S. production of autoclaved aerated concrete in Russia. *Stroit'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 6, pp. 52–54. (In Russian).
4. Leont'ev S.V., Golubev V.A., Shamanov V.A., Kurzanov A.D. The research of influence of various blowing

5. Леонтьев С.В., Голубев В.А. Шаманов В.А., Курзанов А.Д. Исследование влияния пластифицирующих добавок на процесс стабилизации ячеистой структуры теплоизоляционного газобетона автоклавного твердения // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 11. Ч. 3. С. 474–480.
6. 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.
7. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Полянских И.С., Керене Я., Мацулайтис Р., Пудов И.А., Сеньков С.А., Политаева А.И., Гордина А.Ф., Шайбадулина А.В. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении. Ижевск: Изд-во ИЖГТУ им. М.Т. Калашникова, 2014. 196 с.
8. Narayanan N., Ramamurthy K. Structure and properties of aerated concrete: a review // *Cement & Concrete Composites*. 2000. No. 22, pp. 321–329.
9. Yang K.H., Lee K.H. Test on high-performance aerated concrete with a lower density // *Construction and Building Materials*. 2015. No. 74, pp. 109–117.
10. Долотова Р.Г., Верещагин В.И., Смирнская В.Н. Определение составов ячеистых бетонов различной плотности при использовании полевошпатово-кварцевых песков методом математического планирования // *Строительные материалы*. 2012. № 12. С. 16–19.
11. Бедарев А.А., Шмитко Е.И. Оптимизация структуры газосиликата с применением мультипараметрической модели // *Строительные материалы*. 2013. № 4. С. 89–93.
12. Патент РБ 14393 С1 2012.10.30. *Смесь для изготовления изделий из ячеистого бетона* / Мечай А.А., Барановская Е.И. Заявл. 21.04.2011. Оpubл. 30.10.2012.
13. Фоменко А.И., Федорчук Н.М., Вавилов С.В., Грызлов В.С. Рентгеноструктурное исследование влияния кремнегеля на кинетику структурообразования цементного камня // *Цемент и его применение*. 1991. № 3–4. С. 27–29.
14. Крамар Л.Я., Кирсанова А.А., Ионов Ю.В., Орлов А.А. Особенности гидратации и твердения цементных бетонов с добавками-модификаторами, содержащими метаксаолин // *Цемент и его применение*. 2015. № 2. С. 130–134.
15. Захаров С.А., Калачик Б.С. Высокоактивный метаксаолин – современный активный минеральный модификатор цементных систем // *Строительные материалы*. 2007. № 5. С. 56–57.
16. Яковлев Г.И., Первущин 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.
17. 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. No. 57, pp. 407–413.
18. Kadashevich I., Schneider H., Stoyan D. Statistical modelling of the geometrical structure of the system of artificial air pores in autoclaved aerated concrete // *Cement and Concrete Research*. 2005. No. 35, pp. 1495–1498.
19. Гитман М.Б., Столбов В.Ю., Федосеев С.А. Организационный подход к управлению качеством продукции // *Стандарты и качество*. 2012. № 5. С. 80–84.
- agents on the structure of autoclaved aerated concrete with low density. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Povolzh'ya*. 2015. No. 5, pp. 206–208. (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 aerated concrete with low density. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2015. No. 11. Vol. 3, pp. 474–480. (In Russian).
6. Mechai 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).
7. 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: Kalashnikov Izhevsk State Technical University Publishing. 2014. 196 p.
8. Narayanan N., Ramamurthy K. Structure and properties of aerated concrete: a review. *Cement & Concrete Composites*. 2000. No. 22, pp. 321–329.
9. Yang K.H., Lee K.H. Test on high-performance aerated concrete with a lower density. *Construction and Building Materials*. 2015. No. 74, pp. 109–117.
10. Dolotova R.G., Vereshchagin V.I., Smirenska V.N. The use of mathematical planning method for determination of compositions of cellular concretes of different density when using feldspar-quartz sands. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 12, pp. 16–19. (In Russian).
11. Bedarev A.A., Shmit'ko E.I. Optimization of structure of gas silicate with the use of a multiparameter model. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 4, pp. 89–93. (In Russian).
12. Patent RB 14393 C1 2012.10.30. *Smes' dlya izgotovleniya izdelii iz yacheistogo betona* [Mix for receiving products from cellular concrete]. Mechai A.A., Baranovskaya E.I. Declared 21.04.2011. Published. 30.10.2012. (In Russian).
13. Fomenko A.I., Fedorchuk N.M., Vavilov S.V., Gryzlov V.S., X-ray diffraction research of silica-gel influence on kinetics of cement stone structurization. *Tsement i ego primenenie*. 1991. No. 3–4, pp. 27–29. (In Russian).
14. Kramar L.Ya., Kirsanova A.A., Ionov Yu.V., Orlov A.A. Features of hydration and curing of cement concrete with metakaolin containing modifiers additives. *Tsement i ego primenenie*. 2015. No. 2, pp. 130–134. (In Russian).
15. Zakharov S.A., Kalachik B.S. The modern active mineral modifier of cement systems is a highly active metakaolin. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 5, pp. 56–57. (In Russian).
16. 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*. 2013. No. 2, pp. 25–29. (In Russian).
17. 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. No. 57, pp. 407–413.
18. Kadashevich I., Schneider H., Stoyan D. Statistical modelling of the geometrical structure of the system of artificial air pores in autoclaved aerated concrete. *Cement and Concrete Research*. 2005. No. 35, pp. 1495–1498.
19. Gitman M.B., Stolbov V.Yu., Fedoseev S.A. Organizational approach to product quality control. *Standarty i kachestvo*. 2012. No. 5, pp. 80–84. (In Russian).

УДК 691.328.43

К.А. САРАЙКИНА¹, канд. техн. наук (Ksenya_s2004@mail.ru), В.А. ШАМАНОВ¹, канд. техн. наук,
В.А. ГОЛУБЕВ¹, канд. техн. наук; Г.И. ЯКОВЛЕВ², д-р техн. наук

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)

Прогнозирование долговечности базальтофибробетона, модифицированного наноструктурными добавками

Рассматриваются вопросы долговечности базальтофибробетона (БФБ), модифицированного наноструктурными добавками. Основным критерием долговечности, как правило, принимают морозостойкость, которая зависит от многих факторов: прочности, плотности, водонепроницаемости и др. Учитывая специфику БФБ, не менее важным критерием долговечности следует считать сохранность армирующего волокна в цементной матрице. В результате проведенных исследований установлено, что комплексная модификация базальтофибробетона наноструктурными добавками в виде высокоактивного метакеолина и дисперсии многослойных углеродных нанотрубок обеспечивает повышение его долговечности и эксплуатационных характеристик. Это обусловлено защитой базальтового волокна от щелочной коррозии за счет снижения щелочности среды, уплотнения контактной зоны базальтового волокна – цементный камень и управления составом и морфологией новообразований цементной матрицы по поверхности волокна.

Ключевые слова: базальтофибробетон, армирующие волокна, метакеолин, нанотрубки, базальтовое волокно, коррозия, цементный камень.

Для цитирования: Сарайкина К.А., Шаманов В.А., Голубев В.А., Яковлев Г.И. Прогнозирование долговечности базальтофибробетона, модифицированного наноструктурными добавками // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 41–44.

K.A. SARAYKINA¹, Candidate of Sciences (Engineering) (Ksenya_s2004@mail.ru), V.A. SHAMANOV¹, Candidate of Sciences (Engineering),
V.A. GOLUBEV¹, Candidate of Sciences (Engineering); G.I. YAKOVLEV², Doctor of Sciences (Engineering)

¹ Perm National Research Polytechnic University (109, Kuibysheva Street, Perm, 614010, Russian Federation)

² Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

Prediction of Durability Basaltfiberconcrete Modified with Nanostructural Additives

The article deals with durability basaltfiberconcrete (BFC), modified by nanostructural additives. The main durability criterion usually take frost resistance which depends of many factors: the strength, density, water resistance, and others. Taking into account specificity of BFC, not less important durability criterion must be considered the safety of the reinforcing fiber in cement matrix. The investigations established the complex basaltfiberconcrete modification by nanostructural additives (high activity metakaolin and multi-walled carbon nanotube dispersion) provides increased its durability and operating characteristics, due to the protection of basalt fiber from the alkaline corrosion by reducing the alkalinity, the contact zone of the seal basalt fiber – cement stone and control the composition and morphology of tumors cement matrix on the fiber surface.

Keywords: basaltfiberconcrete, reinforcing fibers, metakaolin, nanotubes, basalt fiber, corrosion, cement stone.

For citation: Saraykina K.A., Shamanov V.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I. Prediction of durability basaltfiberconcrete modified with nanostructural additives. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 41–44. (In Russian).

Комплексной характеристикой качества конструкционных композиционных материалов является долговечность – способность сопротивляться внешним и внутренним факторам в течение длительного времени, т. е. способность материала сохранять в эксплуатационный период времени на допустимом уровне структурные характеристики (параметры), которые сложились в технологический (предэксплуатационный) период [1]. При этом свойства переходного слоя между компонентами композита, прежде всего прочность сцепления (адгезия) с компонентами, в большей мере определяют эксплуатационные характеристики композиционного материала и их стабильность во времени [2]. Основным критерием долговечности, как правило, принимают морозостойкость материала, которая зависит от многих факторов: прочности, плотности, водонепроницаемости, характера пористости и др. Учитывая специфику базальтофибробетона (БФБ), не менее важным критерием его долговечности следует считать сохранность армирующего волокна в цементной матрице.

Согласно исследованиям А.А. Пашенко кипячение базальтового волокна в течение 4 ч в насыщенном растворе гидроксида кальция соответствует 10 годам его нахождения в среде бетона [3]. Прогнозирование старения волокна в цементном бетоне в процессе его эксплуатации и оценка влияния ранее подобранных наноструктурных модификаторов [4] на свойства армирующего волокна и композита в целом осуществлялись по следующей методике.

Complex characteristic of structural composite materials quality is the durability – the ability to resist internal and external factors for a long time, i. e., the material ability saves the structural characteristics (parameters), which are formed in the process (pre-operation) period, in the operational period of time at an acceptable level [1]. Thus, the properties of the transition layer between the composite components, especially the adhesion strength (adhesion) with the components to a greater extent determine operational characteristics of the composite material and its stability in time [2]. The main criterion of durability, usually take the frost resistance of the material, which depends on many factors: strength, density, water resistance, the nature of the porosity, etc. Considering the specificity basaltfiberconcrete (BFC), not less important criterion for its durability should be considered as the safety of the reinforcing fibers in the cement matrix.

According to A.A. Pashchenko research basalt fiber boiling for 4 hours a saturated solution of calcium hydroxide equivalent to 10 years of its location in the environment of concrete [3]. Prediction aging fibers in cement concrete, during its operation, and assessment of the impact previously nanostructural modifiers [4] on the properties of the reinforcing fiber and composite as a whole was performed using the following procedure.

Basalt fiber for concrete reinforcement previously been subjected artificial “aging” by boiling it in a saturated solution of calcium hydroxide according to the procedure pro-

Базальтовое волокно для армирования бетона предварительно подвергалось искусственному старению путем его кипячения в насыщенном растворе гидроксида кальция согласно методике, предложенной Ф.Н. Рабиновичем [5]. При этом в один образец раствора был добавлен высокоактивный метаксаолин (ВМК) для связывания щелочи, имитируя его действие при добавлении в бетонную смесь. Количественно содержание гидроксида кальция [5] и метаксаолина соответствует условиям их образования и применения в цементе, а содержание базальтовой фибры и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) принято на основании ранее полученных результатов – 0,4 и 0,005% от массы цемента соответственно [6]. Таким образом, изучение долговечности базальтофибробетона осуществлялось на различных составах (табл. 1)

Таблица 1
Table 1

Состав Composition	Содержание МУНТ, % Ц Content MWCNT, % of cement	Содержание ВМК, % Ц Content HAM, % of cement	Примечание Comment
1	–	–	БФБ (без предварительной обработки базальтового волокна) BFC (without pretreatment basalt fiber)
2с 2а	–	–	БФБ, содержащий базальтовое волокно, подверженное искусственному старению BFC, containing basalt fibers, exposure to artificial "aging"
3м 3m	0,005	3	Модифицированный БФБ Modified BFC
4мс 4ma	0,005	–	Модифицированный БФБ, содержащий базальтовое волокно, подверженное искусственному старению Modified BFC, containing basalt fibers, exposure to artificial "aging"

После имитации старения базальтового волокна были изготовлены образцы немодифицированного и модифицированного базальтофибробетона, которые твердели при тепловлажностной обработке по стандартному режиму, после чего образцы были испытаны (табл. 2).

Таблица 2
Table 2

Состав Composition	$R_{изг}^{ср}$, МПа Flexural strength, MPa	$R_{сж}^{ср}$, МПа Compressive strength, MPa	$\rho_{откр} (W_m)$, % Open porosity, %	Марка по водонепроницаемости Water resistance
1	5,45	32,4	6,19	W4
2с 2а	4,64	26,1	6,25	W4
3м 3m	6,1	51,8	4,31	W10
4мс 4ma	5,95	48,5	4,46	W10

Как видно из данных табл. 2, образцы, содержащие состаренное волокно, показали снижение прочности на растяжение при изгибе до 15%, а прочности при сжатии – до 20% относительно образцов состава 1. При этом введение высокоактивного метаксаолина и дисперсии многослойных углеродных нанотрубок позволило повысить прочность на растяжение при изгибе до 30%, а при сжатии – до 85% относительно состава 2с. Кроме того, при модификации базальтофибробетона наноструктурными добавками наблюдается повышение водонепроницаемости до W10, что подтверждает уплотнение структуры, которое способствует повышению долговечности композита, так как чем больше водонепроницаемость бетона, тем меньше воздействие оказывает на него вода и растворенные в ней вещества.

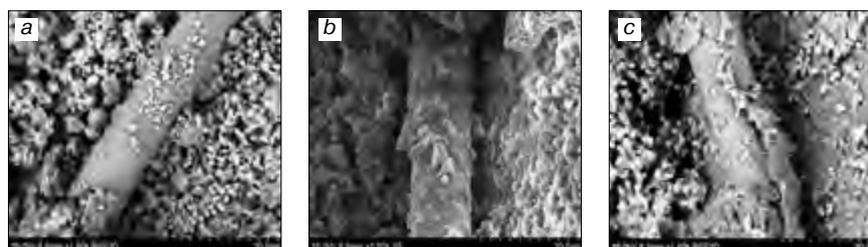


Рис. 1. Структура образцов БФБ составов: а – 2с; б – 3м; с – 4мс
Fig. 1. Basaltfiberconcrete structure of different compositions: a – 2a; b – 3m; c – 4ma

Увеличение прочности и водонепроницаемости образцов базальтофибробетона, модифицированного наноструктурными добавками, следует связывать со снижением открытой пористости (водопоглощения по массе) более чем на 30%, обусловленным уплотнением межфазных слоев матрицы, заполнителя и армирующего компонента. Это подтверждается сравнительным анализом микроструктуры образцов различного состава (рис. 1), который показывает, что при совместном введении в состав базальтофибробетона оптимального количества наноструктурных добавок образуется наиболее выгодная упаковка компонентов в структуре композита, обусловленная изменением состава и морфологии новообразований на поверхности армирующих волокон и зерен заполнителя.

Кроме того, необходимо отметить, что при определении водонепроницаемости были испытаны образцы,

posed by F.N. Rabinovich [5]. Thus in one sample solution was added to the high activity metakaolin (HAM) for binding alkali imitating its action when added to the concrete mix. The quantify content of calcium hydroxide [5] and metakaolin correspond to conditions of their formation and use of the cement, and the content of the basalt fiber and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) was made based on previous results – 0.4% and 0.005% by weight of cement, respectively [6]. Thus, the study of the durability basaltfiberconcrete was carried out on different formulations (Table 1).

After imitation the basalt fiber “aging” were produced samples of unmodified and modified basaltfiberconcrete that hardened during heat and humidity treatment at standard mode, after which the samples were tested (Table 2).

As can be seen from Table 2, the samples containing “aged” fiber showed a decrease in the flexural strength of 15% and a compressive strength of up to 20% relative to the

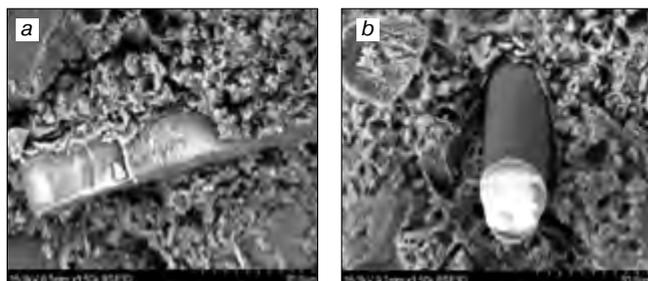


Рис. 2. Микроструктура образцов БФБ после испытания на морозостойкость состава: а – 2с; б – 4мс

Fig. 2. Basaltfiberconcrete microstructure after the test of frost resistance (different compositions): a – 2a; b – 4ma

прошедшие тепловлажностную обработку, а, как известно [7], одной из особенностей бетона является то, что с увеличением его возраста водонепроницаемость повышается.

Принимая во внимание вышеобозначенный факт, можно предположить, что при дальнейшем наборе прочности образцов в благоприятных условиях будет происходить снижение проницаемости бетона. Метакаолин, взаимодействуя с гидроксидом кальция, образует гидроалюмосиликаты кальция [8], которые встраиваясь в матрицу, повышают плотность бетона, в то время как дисперсия нанотрубок способствует более полному протеканию процесса гидратации цемента и направленному формированию новообразований в теле бетона, за счет чего происходит коагуляция пор и капилляров в матрице композита с образованием условно-закрытых микропор, вследствие чего происходит повышение водонепроницаемости базальтофибробетона.

Положительное влияние наноструктурных добавок на долговечность базальтофибробетона также подтверждается повышением морозостойкости модифицированного композита до F150, что превышает морозостойкость немодифицированного базальтофибробетона в 1,5 раза (F100), а контрольного цементно-песчаного раствора – в 2 раза (F75).

Как показывают результаты микроструктурного анализа (рис. 2), повышение долговечности базальтофибробетона по критерию морозостойкости следует связывать со значительным уплотнением структуры бетона, обусловленным заполнением межзерновых пустот и микропор продуктами взаимодействия метакаолина с портландитом (гидроалюмосиликатами кальция) и направленным их структурообразованием в межфазных слоях за счет введения МУНТ, что способствует коагуляции капиллярной сетки в теле бетона и получению системы условно-закрытых микропор, препятствующих проникновению воды в тело бетона. Кроме того, структурообразование в твердеющем бетоне при тепловой обработке является комплексным процессом, при котором повышение температуры, с одной стороны, интенсифицирует процессы твердения, а с другой – приводит к усилению деструктивных процессов за счет температурно-влажностных деформаций, вызванных контракционными явлениями [9]. Таким образом, структурные дефекты, образованные при тепловлажностной обработке, создают дополнительную сеть капилляров и пор. В таких условиях коагуляции пор в короткие сроки под действием модификаторов является менее эффективной в сравнении с бетонами, твердеющими в нормально-влажностных условиях, что подтверждается результатами исследований различных авторов [10, 11].

По результатам проведенных ранее работ [12] установлено, что введение в состав фибробетонной смеси дисперсии многослойных углеродных нанотрубок способствует более полному протеканию процесса гидрата-

samples of composition 1. Thus the introduction of highly active metakaolin and multi-walled carbon nanotube dispersion possible to increase the flexural strength to 30%, and compressive strength – up to 85% relative composition 2a. Moreover, modification basaltfiberconcrete by nanostructural additives observed improvement of water resistance to W10, which confirms the structure of the seal, which improves the composite durability, since the greater the water resistance of concrete, the less impact it has on the water and dissolved substances.

The increase in strength and water resistance basaltfiberconcrete samples modified nanostructural additives, should be associated with the reduction of open porosity (water absorption by weight) more than 30% due to seal matrix interfacial layers, filler and reinforcing component. This is confirmed by comparative analysis of the microstructure of samples of different compositions (Fig. 1), which shows that the joint administration optimum amount nanostructural additives in basaltfiberconcrete produced the most favorable packing components in the composite structure due to change in the composition and morphology of the tumors on the surface of the reinforcing fibers and the aggregate grains.

Furthermore, it should be noted that in determining the water resistance samples past heat and humidity treatment were tested, as is well known [7] one of the characteristics of concrete is that water resistance increases with increasing age.

Considering the expressed above fact, it can be assumed that a further increase strength of samples in favorable conditions, decrease permeability of the concrete will be. Metakaolin, interacting with calcium hydroxide to form a calcium hydroaluminosilicates [8] that “by embedding” with the matrix, increase the density of concrete, while the nanotube dispersion promotes a more complete the flow of the cement hydration process and towards the formation of tumors in the concrete body, thereby occurs colmatation pores and capillaries in the composite matrix to form conditionally closed micropores, thereby improving basaltfiberconcrete water resistance there is.

The positive effect on the durability of basaltfiberconcrete with nanostructural additives also confirmed an increase in the frost resistance of the modified composite to F150, which is higher than the unmodified basaltfiberconcrete frost resistance 1.5 times (F100), and the control cement-sand mortar – 2 times (F75).

As the results of microstructural analysis (Fig. 2), increased basaltfiberconcrete durability the criterion of frost resistance should be associated with significant compaction structure of concrete caused by filling the intergranular voids and micropores reaction products of metakaolin with portlandite (calcium hydroaluminosilicates) and directed them to structure formation in the interfacial layers by introducing MWCNTs, which contributes to colmatation of the capillary network in the body of the concrete and obtain system provisionally closed micropores, preventing the penetration of water into the concrete body. Moreover, structure formation in the concrete hardening by heat treatment is a complex process in which the temperature increase from one side intensifies hardening processes, and on the other – leads to an increase destructive processes due to temperature and humidity deformations caused by contraction phenomena of [9]. Thus, the structural defects formed at heat and humidity treatment creates additional network capillaries and pores. In such conditions colmatation pores in a short time under the influence of the modifier is less efficient in comparison with concretes, hardening in normal conditions, as evidenced by the different authors study results [10, 11].

According to the results of previous studies [12] found that the introduction of the fiber-reinforced concrete mix-

ции цемента. Это приводит к появлению большого количества продуктов гидратации цемента, которые адсорбируются на поверхности углеродных нанотрубок и стимулируют рост формирующихся кристаллов. В свою очередь, введение высокоактивного метакеолина обеспечивает связывание свободного гидроксида кальция в гидроалюмосиликаты, обеспечивая тем самым защиту базальтового волокна от щелочной коррозии. В результате данных физико-химических процессов происходит уплотнение микроструктуры цементной матрицы, обеспечивающее повышение прочностных характеристик модифицированного базальтофибробетона. Подобная модель действия модификаторов в составе базальтофибробетона позволяет предположить, что за счет направленного роста кристаллов и уплотнения структуры гидроалюмосиликатами кальция уменьшается количество микропор и капилляров, способствующих фильтрации воды в тело бетона, повышая тем самым его эксплуатационные характеристики, а следовательно, и долговечность базальтофибробетонной композиции.

Список литературы

1. Бутт Ю.М., Куатбаев К.К. Долговечность автоклавных силикатных бетонов. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.
2. Капитонов А.М., Редькин В.Е. Физико-механические свойства композиционных материалов. Упругие свойства. Красноярск: СФУ, 2013. 531 с.
3. Пашченко А.А., Сербин В.П., Паславская А.П. и др. Армирование неорганических вяжущих веществ минеральными волокнами / Под ред. А.А. Пашченко М.: Стройиздат, 1988. 200 с.
4. Сарайкина К.А., Голубев В.А., Яковлев Г.И., Политаева А.И., Сеньков С.А. Наноструктурирование цементного камня при дисперсном армировании базальтовым волокном // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 34–38.
5. Рабинович Ф.Н. Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов. Вопросы теории и проектирования, технология, конструкции: Монография. М.: АСВ, 2004. 560 с.
6. 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.
7. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Высшая школа, 1987. 415 с.
8. 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. С. 281–288.
9. Грановский А.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. Киев: Наукова думка, 1984. 299 с.
10. Алексашин С.В. Повышение морозостойкости и водонепроницаемости мелкозернистых бетонов для речных гидросооружений. Дис. ... канд. техн. наук. Москва. 2014. 114 с.
11. Пудов И.А. Наномодификация портландцемента водными дисперсиями углеродных нанотрубок. Дис. ... канд. техн. наук. Казань. 2013. 185 с.
12. Сарайкина К.А., Голубев В.А., Яковлев Г.И., Сычугов С.В., Первушин Г.Н. Повышение коррозионной стойкости базальтового волокна в цементных бетонах // *Строительные материалы*. 2016. № 1–2. С. 27–31.

ture dispersion of multi-walled carbon nanotubes promotes a more complete the cement hydration process. This leads to a large amount of cement hydration products which are adsorbed on the surface of the carbon nanotubes and stimulate the growth of the crystals formed. In turn, the introduction of highly active metakaolin provides the binding of free calcium hydroxide in the calcium hydroaluminosilicates, thereby ensuring the protection of basalt fiber from the alkaline corrosion. As a result of these physical and chemical processes going on compaction of the cement matrix microstructure, providing an increase of strength characteristics of the modified basaltfiberconcrete. This modifier action model as a part of basaltfiberconcrete suggests that due to the directional crystal growth and compaction structures by calcium hydroaluminosilicates, amount of micropores and capillaries to facilitate filtering water in the concrete body reduced, thus enhancing its performance characteristics, and therefore also basaltfiberconcrete composition durability.

References

1. Butt Yu.M., Khatbaev K.K. Dolgovechnost' avtoklavnyh silikatnyh betonov [Durability autoclave silicate concretes]. Moscow: Stroyizdat. 1966. 216 p.
2. Kapitonov A.M., Red'kin V.E. Fiziko-mekhanicheskie svoystva kompozitsionnyh materialov. Uprugie svoystva [Physical and mechanical properties of composite materials. Elastic properties]. Krasnoyarsk: SFU. 2013. 531 p.
3. Pashchenko A.A., Serbin V.P., Paslavskaya A.P. and etc. Armirovaniye neorganicheskikh vyazhushchih veshchestv mineral'nymi voloknami [Reinforcement of inorganic binders in mineral fibers]. Moscow: Stroyizdat. 1988. 200 p.
4. Saraykina K.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I., Politaeva A.I., Sen'kov S.A. Nanostructuring of cement stone at disperse reinforcing with basalt fiber. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 34–38.
5. Rabinovich F.N. Kompozity na osnove dispersno-armirovannyh betonov. Voprosy teorii i proektirovaniya, tekhnologiya, konstrukcii: monografiya [Composites based on fiber concrete. Questions of the theory and design, technology, design: a monograph]. Moscow: ASV. 2004. 560 p.
6. Saraykina K.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I., Fedorova G.D., Aleksandrov G.N., Plekhanova T.A., Dulesova I.G. Modification of dasaltfiberconcrete by nanodispersed system. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 10, pp. 64–69. (In Russian).
7. Bazhenov Yu.M. Tekhnologiya betona [The technology of concrete]. Moscow: Vysshaya shkola. 1987. 415 p.
8. Yakovlev G.I., Galinovskiy A.L., Golubev V.A., Saraykina K.A., Politaeva A.I., Zykova E.S. Nanostructuring as a method of adhesion properties increase of the «cement stone – basalt fiber reinforcement». *Izvestiya KGASU*. 2015. No. 2, pp. 281–288. (In Russian).
9. Granovskiy A.G. Strukturnoobrazovanie v mineral'nyh vyazhushchih sistemah [Pattern formation in mineral binding systems]. Kiev: Nauka dumka. 1984. 299 p.
10. Aleksashin S.V. Increased frost resistance and water resistance of fine-grained concrete for hydraulic structures of rive. Cand. Diss. (Engineering). Moscow. 2014. 114 p. (In Russian).
11. Pudov I.A. Nanomodification of Portland cement with aqueous dispersions of carbon nanotubes. Cand. Diss. (Engineering). Kazan. 2013. 185 p. (In Russian).
12. Saraykina K.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I., S.V. Sychugov, Pervushin G.N. The corrosion resistance increase in basalt fiber cement concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 27–31.

УДК 691.311

В.Г. СОЛОВЬЕВ¹, инженер (s_vadim_g@mail.ru), А.В. ЕРЕМИН¹, канд. техн. наук (aleks.eremin@gmail.com);
Д.М. ЕЛИСЕЕВ², инженер (eliseev@himsi.ru); А.Ф. БУРЬЯНОВ¹, д-р техн. наук (rga-service@mail.ru)

¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

² ООО «Химсинтез» (141700, г. Долгопрудный, Лихачевский пр., 5)

Повышение водостойкости гипсового вяжущего парафиновой эмульсией

Рассмотрены особенности влияния парафиновых эмульсий, содержащих наноразмерные частицы, на водостойкость гипсовых вяжущих β -модификации. Результаты проведенных исследований показывают эффективность применения парафиновых эмульсий «ЭМВАКС-ГИПС-1» и «ЭМВАКС-ГИПС-2», содержащих наноразмерные частицы, для повышения водостойкости изделий из гипсовых вяжущих β -модификаций: коэффициент размягчения повышается с 0,35 до 0,52–0,72. Установлено, что основным критерием, определяющим эффективность применения парафиновых эмульсий в гипсовых вяжущих β -модификаций, является размер отдельных частиц парафина – значительное повышение эффективности достигается при применении эмульсий парафина с частицами менее 2 мкм, включая наноразмерные частицы меньше 300 нм. Определены особенности структурообразования гипсовых вяжущих при введении парафиновых эмульсий с различными размерами частиц.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее, парафиновая эмульсия, наноразмерные частицы, водостойкость, структурообразование.

Для цитирования: Соловьев В.Г., Еремин А.В., Елисеев Д.М., Бурьянов А.Ф. Повышение водостойкости гипсового вяжущего парафиновой эмульсией // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 45–49.

V.G. SOLOVYEV¹, Engineer (s_vadim_g@mail.ru), A.V. EREMIN¹, Candidate of Sciences (Engineering) (aleks.eremin@gmail.com);

D.M. ELISEEV², Engineer (eliseev@himsi.ru); A.F. BURYANOV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (rga-service@mail.ru)

¹ National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoe Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

² «Himsintez» ООО (5, Lihachevskiy Driveway, Dolgoprudny, 141700, Russian Federation)

Improvement of Water Resistance of Gypsum Binder by Paraffin Emulsion

The article describes the features of the influence of paraffin emulsions, which contain nano-sized particles, on fastness to water of gypsum binders of β -modification. The results of these studies show the effectiveness of paraffin emulsions “EMVAKS-GIPS-1” and “EMVAKS-GIPS-2”, containing nano-sized particles, to improve the fastness to water of products made of gypsum binders of β -modification – softening factor increased from 0.35 to 0.52–0.72. It is established that the main criterion of the effectiveness of paraffin emulsions gypsum binders of β -modification is the size of individual paraffin particles – a significant increase in efficiency is achieved when used with the paraffin emulsion particles less than 2 mkm, including nano-sized particles of less than 300 nm. Determined the features of structure of gypsum binders with introduced paraffin emulsions with different particle sizes.

Keywords: gypsum binder, paraffin emulsion, nano-sized particles, water resistance, structure.

For citation: Solovyev V.G., Eremin A.V., Eliseev D.M., Buryanov A.F. Improvement of water resistance of gypsum binder by paraffin emulsion. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 45–49. (In Russian).

Проблема повышения водостойкости гипсовых вяжущих β -модификации решается в настоящее время различными способами [1–3], но при этом продолжается поиск новых эффективных решений. Для повышения водостойкости при производстве изделий из гипса и гипсокартоновых панелей используют, как правило, силиконовые кремнеорганические жидкости – полиметилсилоксаны, стоимость которых значительно выросла в последние годы [4, 5]. Альтернативой для замены полиметилсилоксана может стать парафин. Однако введение и равномерное распределение твердого парафина в гипсовой смеси технологически невозможно, поэтому предлагается использовать парафиновую эмульсию. Возможность данного способа введения подтверждается в ряде зарубежных работ [6–9].

Парафиновая эмульсия представляет собой смесь шариков твердого парафина с водой в присутствии эмульгаторов поверхностно-активных веществ. Правильнее с точки зрения коллоидной химии называть эту смесь не эмульсией, а суспензией, так как агрегатное состояние дисперсной фазы (парафин) и дисперсной среды (вода) разное. Однако словосочетание «парафиновая эмульсия» уже давно закрепилось за этим типом продукции, которая нашла широкое применение во всем мире в деревообрабатывающей промышленности в качестве гидрофобизатора при производстве плит ДСМ, МДФ, ОСБ и ДВП [10].

The problem of improving the fastness to water of gypsum binders of β -modification is solving at the present time in various ways [1–3], but the search continues for new and effective solutions. To improve the fastness to water in the manufacturing of gypsum and gypsum plasterboards are typically used organosiliconic fluids – polymethylsiloxanes whose cost increased significantly in recent years [4, 5]. An alternative to replace the polymethylsiloxane may be paraffin. However, the addition and uniform spreading of the solid paraffin in the gypsum mixture is technologically impossible, therefore, it proposed to use a paraffin emulsion. The possibility of this adding mode of paraffin is confirmed in a variety of foreign investigations [6–9].

Paraffin emulsion is a mixture of solid paraffin beads with water in the presence of emulsifying surface-active additives. More correctly, in terms of colloid chemistry, this mixture is called suspension, because the physical state of the dispersed phase (paraffin) and a dispersion medium (water) is different. However, the phrase paraffin emulsion has a long time been fixed for this type of product, which has been used worldwide in the wood industry as a hydrophobising agent in the production of slabs MDF, OSB and other fiberboard [10].

Experimental studies to determine the effectiveness of the paraffin emulsion in the gypsum binders in order to increase the fastness to water were carried out using “EMVAKS-45” emulsion, “EMVAKS-GIPS-1” and “EMVAKS-GIPS-2”.

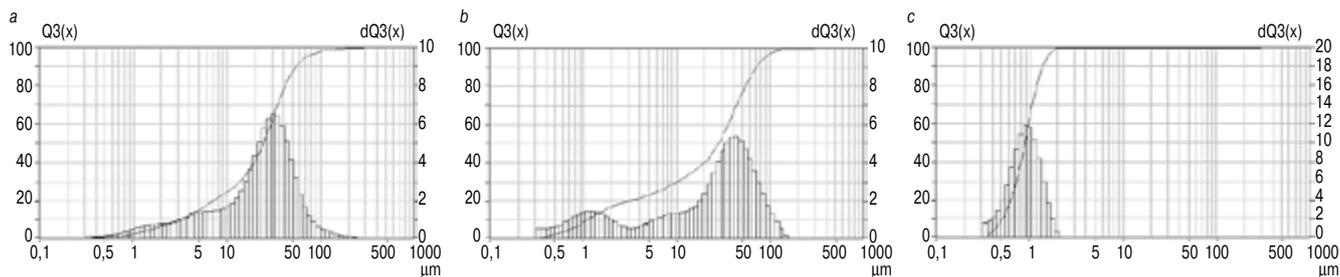


Рис. 1. Интегральное и дифференциальное распределение частиц по размерам парафиновых эмульсий: а – «ЭВМАКС-45»; б – «ЭВМАКС-ГИПС-1»; с – «ЭВМАКС-ГИПС-2»

Fig. 1. Integral and differential particle size distribution of wax emulsions: a – «EMVAKS-45»; b – «EMVAKS-GIPS-1»; c – «EMVAKS-GIPS-2»

Экспериментальные исследования по определению эффективности применения парафиновых эмульсий в гипсовых вяжущих с целью повышения водостойкости проводились с использованием эмульсий «ЭВМАКС-45», «ЭВМАКС-ГИПС-1» и «ЭВМАКС-ГИПС-2». Отличительной особенностью данных видов эмульсий являются специально подобранные эмульгаторы, позволяющие предотвратить коалесценцию парафина при взаимодействии с гипсовым вяжущим. Данные эмульсии вводятся в гипсовое вяжущее с водой затворения и равномерно распределяются по всему объему гипсовой смеси, а также незначительно влияют на нормальную густоту вяжущего.

Гранулометрический размер парафиновых частиц в эмульсиях определялся на лазерном микроанализаторе «Analysette 22», диапазон измерения которого от 0,3 до 300 мкм. Результаты испытаний приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Аналитический анализ интегрального распределения частиц указывает на содержание частиц размером менее 300 нм в эмульсии «ЭВМАКС-ГИПС-1» в количестве не менее 2%, а в эмульсии «ЭВМАКС-ГИПС-2» – не менее 6%.

Влияние парафиновых эмульсий на физико-механические свойства гипсового вяжущего определялось на вяжущем Г-5 Б II с водогипсовым отношением 61%. В контрольный состав вводились три вида парафиновых эмульсий в количестве 5% от вяжущего (в пересчете на парафин). Результаты физико-механических испытаний (прочность при сжатии и изгибе, водопоглощение, коэффициент размягчения) гипсовых вяжущих с парафиновыми эмульсиями, выполненных в соответствии с ТУ 5744-001-04001462-07 и ГОСТ 23789-79, приведены в табл. 2.

Результаты физико-механических испытаний показали следующее:

- введение парафиновой эмульсии «ЭВМАКС-45» в гипсовое вяжущее для повышения его водостойкости неэффективно, так как

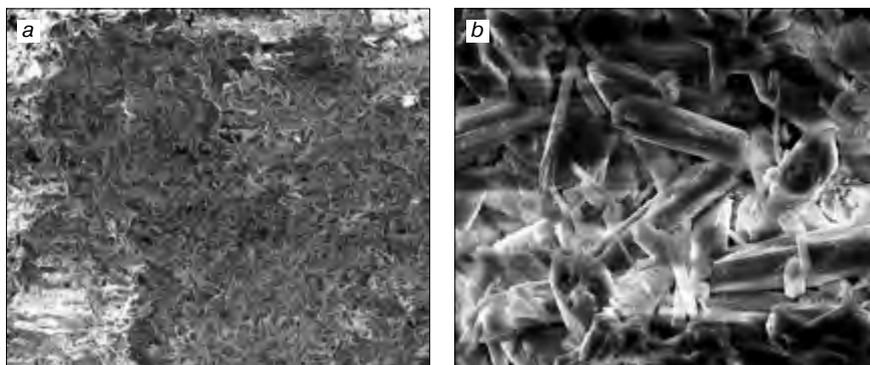


Рис. 2. Структура гипсового камня при увеличении: $\times 500$ (a); $\times 3900$ (b)

Fig. 2. The structure of gypsum stone by increasing: $\times 500$ (a); $\times 3900$ (b)

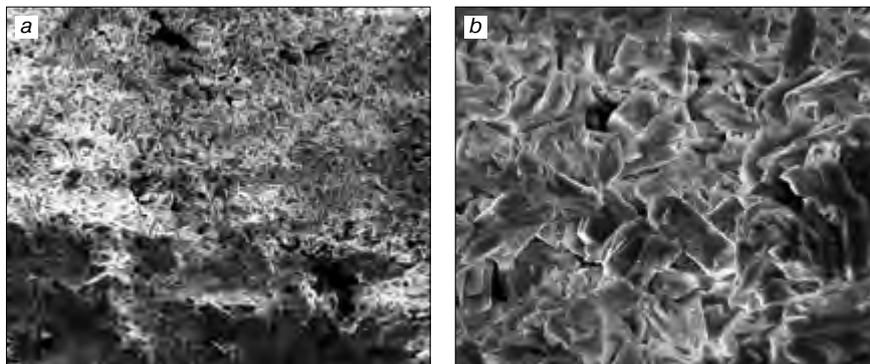


Рис. 3. Структура гипсового камня с эмульсией «ЭВМАКС-45» при увеличении: $\times 500$ (a); $\times 2600$ (b)

Fig. 3. The structure of gypsum stone with emulsion «EMVAKS-45» by increasing: $\times 500$ (a); $\times 2600$ (b)

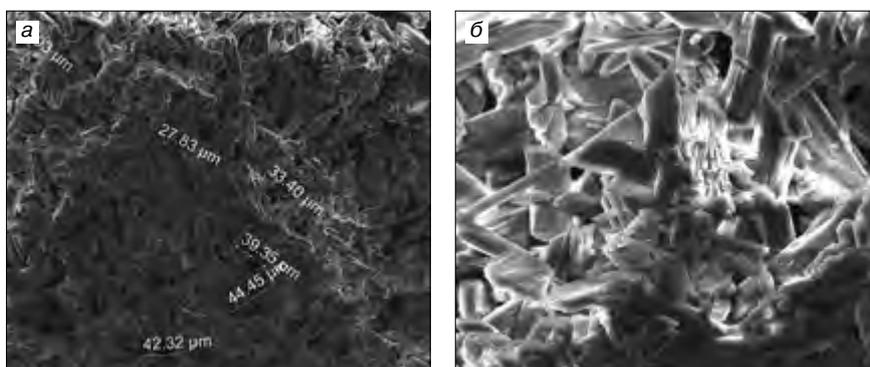


Рис. 4. Структура гипсового камня с эмульсией «ЭВМАКС-ГИПС-1» при увеличении: $\times 600$ (a); $\times 2500$ (b)

Fig. 4. The structure of gypsum stone with emulsion «EMVAKS-GIPS-1» by increasing: $\times 600$ (a); $\times 2500$ (b)

Таблица 1
Table 1

Вид эмульсии Type of emulsion	Размер частиц Particle size		
	Менее 2 мкм, % Less than 2 mkm, %	Средний, мкм Medium, mkm	Максимальный, мкм Mmax, mkm
«ЭМВАКС-45» “EMVAKS-45”	7,8	24,48	99,1
«ЭМВАКС-ГИПС-1» “EMVAKS-GIPS-1”	17,9	28,00	105,6
«ЭМВАКС-ГИПС-2» “EMVAKS-GIPS-2”	100	0,9	1,7

Таблица 2
Table 2

Вид парафиновой эмульсии Type of paraffin emulsion	В/Г, % W/G, %	Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	Водопоглощение, % по массе Water absorption, % by mass	Прочность в высушенном состоянии, МПа Strength in dried condition, MPa		Прочность при сжатии в водонасыщенном состоянии, МПа Compressive strength in water-saturated condition, MPa	Коэффициент размягчения (Кр) Softening factor
				При изгибе Bending	При сжатии Compression		
Без эмульсии No emulsion	61	1180	34,8	1,06	5,6	2	0,35
«ЭМВАКС-45» “EMVAKS-45”	59	1170	24,6	0,63	2,8	1,4	0,5
«ЭМВАКС-ГИПС-1» “EMVAKS-GIPS-1”	63	1160	19,8	1,05	4,9	2,5	0,51
«ЭМВАКС-ГИПС-2» “EMVAKS-GIPS-2”	62	1180	5,3	0,91	4,8	3,4	0,72

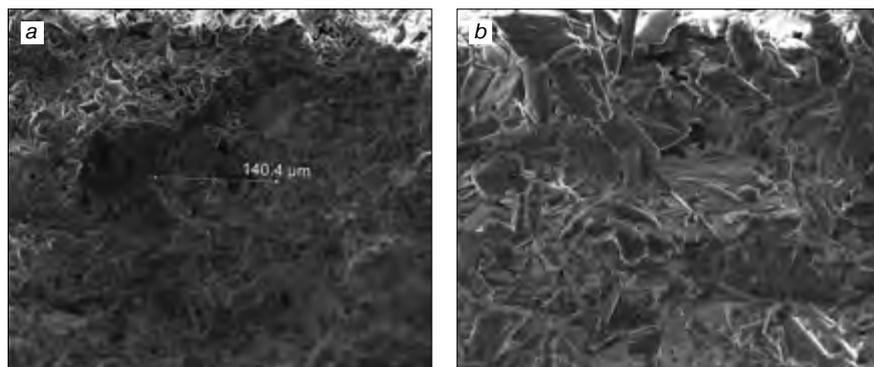


Рис. 5. Структура гипсового камня с эмульсией «ЭМВАКС-ГИПС-2» при увеличении: ×600 (a); ×1600 (b)

Fig. 5. The structure of gypsum stone with emulsion «EMVAKS-GIPS-2» by increasing: ×600 (a); ×1600 (b)

приводит к снижению прочности при сжатии в водонасыщенном состоянии с 2 до 1,4 МПа;

- парафиновая эмульсия «ЭМВАКС-ГИПС-2» позволяет повысить водостойкость гипсового вяжущего – водопоглощение снижается с 34,8 до 19,8%, коэффициент размягчения повышается с 0,35 до 0,51, при снижении прочностных характеристик в высушенном состоянии – до 13%;
- наиболее эффективной парафиновой эмульсией, повышающей водостойкость гипсового вяжущего, является «ЭМВАКС-ГИПС-2», введение которой позволяет значительно снизить водопоглощение с 34,8 до 5,3% и повысить коэффициент размягчения с 0,35 до 0,72 при снижении прочностных характеристик в высушенном состоянии до 15%.

A distinctive feature of these types of emulsions are specially selected emulsifiers helping prevent of the coalescence of paraffin while contact with gypsum binder. These emulsions are introduced into the gypsum binder mixed with water and evenly distributed in all the volume of the gypsum mortar and insignificantly affect the standard consistency of the binder.

Granulometric size of paraffin particles in the emulsions were determined by laser microanalyzer “Analysette 22”, the measuring range is from 0.3 mkm to 300 mkm. The test results are shown in Fig. 1 and Table 1.

The analytical analysis of the integral particle size distribution indicates the content of particles smaller than 300 nm

in the emulsion “EMVAKS-GYPS-1” in an amount of not less than 2%, and the emulsion “EMVAKS-GIPS-2” – at least 6%.

Effect of paraffin emulsions on the physical and mechanical properties of gypsum binder was determined on binder G-5 B II, with water-gypsum ratio of 61%. In control compositions three types of paraffin emulsions were injected in an amount of 5% of the binder (based on paraffin). The results of physical and mechanical tests (compressive strength and bending tests, absorption of water, softening factor) of gypsum binders with paraffin emulsions made according to the specifications 5744-001-04001462–07 and GOST 23789–79 are shown in Table 2.

- The results of physical and mechanical tests showed that: the introduction of paraffin emulsion “EMVAKS-45” in the gypsum binder to improve its fastness to water is not

Анализ результатов, приведенных в табл. 1 и 2, позволяет установить, что основным критерием, определяющим эффективность применения парафиновых эмульсий в гипсовых вяжущих β -модификаций, является размер отдельных частиц парафина: значительное повышение эффективности достигается при введении в гипсовое вяжущее β -модификации эмульсии парафина с частицами менее 2 мкм, включая наноразмерные частицы меньше 300 нм.

Микроструктура образцов гипсового вяжущего, модифицированного парафиновыми эмульсиями, после проведения физико-механических испытаний определялась методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения на электронном микроскопе FEIQUANTA 200. Результаты исследований приведены на рис. 2–5.

Результаты проведенного исследования гипсовых вяжущих с парафиновой эмульсией позволили установить особенности формирования их структуры:

1. Частицы парафина размером менее 2 мкм свободно распределяются по всему объему гипсового вяжущего β -модификации и при этом не влияют на состав гипсового камня, на форму и размеры образующихся кристаллов двухводного гипса. Применение парафиновых эмульсий с размером отдельных частиц менее 2 мкм, в том числе с размером менее 300 нм, позволяет значительно снизить водопоглощение, повысить прочность при сжатии в водонасыщенном состоянии и коэффициент размягчения гипсового вяжущего β -модификации.

2. Частицы парафина размером более 2 мкм при введении в гипсовое вяжущее β -модификации не оказывают влияния на состав продуктов гидратации, но их введение существенно изменяет форму и размеры образующихся кристаллов двухводного гипса – образуются кристаллы призматической формы однотипных размеров. В результате происходит снижение количества контактов между отдельными кристаллами, повышение свободного межкристаллического пространства, что в итоге приводит к значительному снижению прочностных характеристик гипсового вяжущего β -модификации.

Результаты проведенных исследований показывают эффективность применения парафиновых эмульсий, содержащих наноразмерные частицы, для повышения водостойкости изделий из гипсовых вяжущих β -модификаций. Низкая стоимость парафиновых эмульсий по сравнению с традиционно применяемыми силиконовыми кремнийорганическими жидкостями (разница в цене более чем в три раза) позволяет получать эффективные и доступные водостойкие материалы и изделия на основе гипсовых вяжущих.

Список литературы

1. Козлов Н.В., Панченко А.И., Бурьянов А.Ф., Соловьев В.Г., Булдыжова Е.Н., Гальцева Н.А. Гипсовые вяжущие повышенной водостойкости на основе промышленных отходов // *Научное обозрение*. 2013. № 9. С. 200–205.
2. Козлов Н.В., Панченко А.И., Бурьянов А.Ф. Микроструктура гипсового вяжущего повышенной водостойкости // *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 72–75.
3. Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Керене Я., Фишер Х.-Б., Рахимова Н.Р., Бурьянов А.Ф. Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры // *Строительные материалы*. 2016. № 1–2. С. 90–95.
4. Патент РФ № 2381902 *Способ получения влагостойких изделий на основе гипса* / Веерамасунени С., Капака-

effective because it leads to a reduction in the compressive strength in water-saturated state from 2 to 1.4 MPa;

- paraffin emulsion “EMVAKS-GIPS-2” allows you to increase fastness to water of gypsum binder - water absorption is reduced from 34.8 to 19.8%, softening factor increased from 0.35 to 0.51, with a decrease in strength characteristics in a dried state at 13%;
- the most effective paraffin emulsion improving fastness to water of gypsum binder is the “EMVAKS-GIPS-2”, the introduction of which can significantly reduce the absorption of water from 34.8 to 5.3%, and increase the softening factor from 0.35 to 0.72 with decrease of strength characteristics in the dried state at 15%.

The analysis of the results given in Tables 1 and 2 reveals that the main criterion determining the effectiveness of paraffin emulsions in gypsum binders of β -modification is the size of individual paraffin particles – a significant increase in efficiency is achieved when the size of introduced particles of paraffin emulsion into the gypsum binder of β -modification is less than 2 mkm, including nano-sized particles less than 300 nm.

The microstructure of samples of gypsum modified by paraffin emulsions after physical and mechanical tests performed by scanning electron microscopy, by high-resolution electron microscope FEIQUANTA 200. The results are shown in Fig. 2–5.

Results of the study of gypsum with paraffin emulsions allowed to determine peculiar properties of their structure:

1. Paraffin particles smaller than 2 mkm are freely distributed throughout the all volume of gypsum binder of β -modification and do not affect the composition of the gypsum, the shape and size of the gypsum crystals formed. Application of paraffin emulsions with separate particle size below 2 microns, including a size less than 300 nm, can significantly reduce water absorption, increase the compressive strength in the water-saturated state and a softening factor of gypsum binder of β -modification.

2. The particles of size greater than 2 mkm paraffin when injected into gypsum binder of β -modification does not effect on the hydration products, but their presence significantly modifies shape and size of the gypsum dehydrate crystals formed – prismatic crystals of similar size. The result is a reduction of contacts between individual crystals, and increase of intercrystalline space, which leads to a significant reduction in strength properties of gypsum binder of β -modification.

Investigation results show the effectiveness of paraffin emulsions containing nano-sized particles to improve fastness to water of β -modification gypsum products. Low cost of paraffin emulsions compared to traditionally used silicone organic fluids (the difference in price is more than three times) allows to get effective and cheap water-resistant materials and products based on gypsum binders.

References

1. Kozlov N.V., Panchenko AI, Buryanov A.F. Solov'ev V.G., Buldyzhova E.N., Galtseva N.A. Gypsum binders improved water resistance on the basis of industrial waste. *Nauchnoe obozrenie*. 2013. No. 9, pp. 200–205. (In Russian).
2. Kozlov N.V., Panchenko A.I., Buryanov A.F. Microstructure plaster knitting the increased water resistance. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 72–75. (In Russian).
3. Gordin A.F., Yakovlev G.I., Polyanskiy I.S., Keren H. Fischer H.-B., N.R. Rakhimov, Buryanov A.F. Gypsum compositions with complex modifiers of structure. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 90–95. (In Russian).
4. Patent RF No. 2381902 *Sposob polucheniya vlagostoikikh*

- ка К. Заявл. 25.07.2005. Оpubл. 20.02.2010. Бюл. № 5. 13 с.
5. Патент РФ 2210553 *Способ получения гипсовой древесно-волоконистой продукции с повышенной водостойкостью и способ получения гипсового древесно-волоконистого листа с повышенной водостойкостью* / Инглерт Марк Х. Заявл. 09.12.1997. Оpubл. 20.08.2003.
 6. Патент US 20130053481 *Compositions, emulsions, and methods for making compositions and emulsions* [Композиции, эмульсии и способы получения композиций и эмульсий] / Eduardo Romero-Noche Buena and etc. Заявл. 17.08.2012. Оpubл. 28.02.2013. 19 с. (In English).
 7. Патент US 5437722 A *Water-resistant gypsum compositions and emulsion for making same* [Водостойкие гипсовые композиции и эмульсии для их приготовления] / Lionel Borenstein. Заявл. 01.03.1994. Оpubл. 01.09.1995. 5 с. (In English).
 8. Rale M.T. Was-based emulsifiers for use in emulsions to impart water repellency to gypsum wallboard. McMaster University. 2012. <https://macsphere.mcmaster.ca/bitstream/11375/12612/1/fulltext.pdf>
 9. Wang F.F., Li G.Z., Liu M.R. Effect of waterproof emulsion on properties of calcined gypsum from flue gas desulfurization // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 168–170, pp. 478–481.
 10. Плотникова Г.П., Плотников Н.П. Модификация парафиновых эмульсий для производства древесно-стружечных плит // *Системы. Методы. Технологии*. 2013. № 2 (18). С. 147–151.
5. Patent RF No. 2210553 *Sposob polucheniya gipsovoi drevesnovoloknistoi produktsii s povyshennoi vodostoikost'yu i sposob polucheniya gipsovogo drevesnovoloknistogo lista s povyshennoi vodostoikost'yu* [Method for producing gypsum wood fiber products with improved fastness to water and method for producing gypsum wood-fiber with increased to water]. Ingler Mark H. Declared 09.12.1997. Published. 20.08.2003. (In Russian).
 6. Patent US 20130053481 *Compositions, emulsions, and methods for making compositions and emulsions*. Eduardo Romero-Noche Buena and etc. Declared 17.08.2012. Published 28.02.2013. 19 p.
 7. Patent US 5437722 A *Water-resistant gypsum compositions and emulsion for making same*. Lionel Borenstein. Declared. 01.03.1994. Published. 01.09.1995. 5 p.
 8. Rale M.T. Was-based emulsifiers for use in emulsions to impart water repellency to gypsum wallboard. McMaster University. 2012. <https://macsphere.mcmaster.ca/bitstream/11375/12612/1/fulltext.pdf>
 9. Wang F.F., Li G.Z., Liu M.R. Effect of waterproof emulsion on properties of calcined gypsum from flue gas desulfurization. *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 168–170, pp. 478–481.
 10. Plotnikova G.P., Plotnikov N.P. Modification of wax emulsions for the production of particle boards. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*. 2013. No. 2 (18), pp. 147–151. (In Russian).



СТРОИТЕЛЬСТВО. АРХИТЕКТУРА **ИНЖЕНЕРНЫЕ РЕШЕНИЯ**



**15–18
марта**

**ВЫСТАВКА
СТРОИТЕЛЬНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ**

ИНТЕРЕСНО СПЕЦИАЛИСТУ!

- ⚙️ ОПТОВО-РОЗНИЧНЫЕ ЗАКУПКИ ПО ЦЕНЕ ОТ ПРОИЗВОДИТЕЛЯ
- ⚙️ ШИРОКИЙ ВЫБОР ПОСТАВЩИКОВ
- ⚙️ КОНСУЛЬТАЦИИ ВЕДУЩИХ РОССИЙСКИХ ЭКСПЕРТОВ
- ⚙️ ОБЩЕНИЕ НАПРЯМУЮ С ПРОИЗВОДИТЕЛЯМИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
- ⚙️ УНИКАЛЬНАЯ ЧЕТЫРЕХДНЕВНАЯ ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА

Выставка «СТИМЭкспо» в 2016 г. объединила 133 компании на общей площади свыше 4 500 м².



**III ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ КОНКУРС
«ЗАСТРОЙЩИК ГОДА–2016»**




Генеральный информационный партнер: **Стройка** ГРУППА ГАЗЕТ

Официальный медиа-партнер: **Дынок Электротехники**

Федеральный информационный спонсор: 

Региональный партнер: **Евро-Медиа**

ДОН ЭКСПО ЦЕНТР
БУДУЩАЯ И СОСЫСЬ

г. Ростов-на-Дону, пр. Нагибина, 30 ☎ 268-77-95; donexpocentre.ru

УДК 624.138.232-022.532

В.В. СТРОКОВА, д-р техн. наук (vvstrokova@gmail.com), Д.Д. НЕЦВЕТ, инженер,
В.В. НЕЛЮБОВА, канд. техн. наук (nelubova@list.ru), И.В. СЕРЕНКОВ, студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

Свойства композиционного вяжущего на основе наноструктурированной суспензии

Описаны свойства композиционного вяжущего на основе наноструктурированной суспензии. В качестве модифицирующей добавки предложено использование портландцемента. Обосновано улучшение физико-механических характеристик полученного композиционного вяжущего. Добавка цемента обеспечивает прирост прочности более чем в восемь раз, что обусловлено, с одной стороны, уплотнением системы, а с другой – формированием кристаллических новообразований в результате гидратационных процессов в системе. Показано изменение реотехнологических свойств композиционного связующего, обусловленное присутствием активного структурирующего компонента в системе. Установлено существенное сокращение сроков сушки вяжущего (до 40%), что является одним из важнейших показателей качества как самого связующего, так и материалов на его основе. При этом характер кинетики сушки не меняется. Полученное связующее можно использовать для получения строительных композитов различного функционального назначения.

Ключевые слова: наноструктурированное вяжущее, композиционное связующее, модификатор, структурирующие компоненты.

Для цитирования: Строкова В.В., Нецвет Д.Д., Нелюбова В.В., Серенков И.В. Свойства композиционного вяжущего на основе наноструктурированной суспензии // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 50–54.

V.V. STROKOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (vvstrokova@gmail.com), D.D. NETSVET, Engineer,
V.V. NELUBOVA, Candidate of Sciences (Engineering) (nelubova@list.ru), I.V. SERENKOV, Student
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukova Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

Properties of Composite Binder Based on Nanostructured Suspension

This article describes the properties of the composite binder on the basis of nanostructured suspension. Portland cement is suggested to be used as modifying additive. Improving of physical and mechanical properties of obtained composite binder was justified. Addition of cement provides gain of strength more than 8 times that on the one hand is due to the system impaction, and on the other – due to the genesis of new crystalline formations as a result of hydration processes in the system. Here we give the description of change of rheotechnological properties of composite binder due to the presence of the active structuring component in the system. A substantial reduction of terms of drying of binder (up to 40%), which is one of the most important indicators of the quality of both the binder and the materials on its basis. The type of drying kinetics does not change. The obtained binder can be used for building composites for various applications.

Keywords: nanostructured binder, composite binder, modifier, structuring components.

For citation: Strokov V.V., Netsvet D.D., Nelubova V.V., Serenkov I.V. Properties of composite binder based on nanostructured suspension. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 50–54. (In Russian).

Многочисленными исследованиями, а также опытом промышленных испытаний доказана высокая эффективность нанотехнологических решений для строительства [1]. Это обусловлено возможностью повышения качества продукции в части улучшения основных эксплуатационных характеристик, а также формирования уникальных свойств конечных изделий. Так, в БГТУ им. В.Г. Шухова разработано наноструктурированное вяжущее (НВ) на основе природного и техногенного сырья различного состава [2], практические области использования которого не ограничены его применением только в качестве основного связующего при получении строительных композитов. В работах авторов обоснована возможность его применения в качестве высокоактивного модифицирующего компонента при получении изделий различного состава и структуры [3–10]. Введение НВ в качестве модификатора способствует интенсификации процессов фазообразования, приводящих к формированию рационального состава кристаллических новообразований, обуславливающих в первую очередь рост прочностных свойств материалов. Тем не менее, несмотря на эффективность НВ, проблема длительности сушки как самого связующего, так и композитов на его основе все еще остается актуальной. В настоящее время авторами предложен ряд решений, направленных на устранение этого недостатка [11, 12].

Эффективным способом ускорения сушки композиций представляется применение высокосорбирующих

Numerous studies and experience in industrial testing have proved high efficiency of nano technological solutions for the construction [1]. This is due to the possibility of improving the quality of products in terms of improving the basic performance characteristics, as well as the formation of the unique properties of the final products. Thus, in BSTU named after V.G. Shoukhov nanostructured binder (NB) on the basis of natural and technogenic raw materials of different composition was developed [2], practical usage of which is not limited by only its application as the primary binder in the production of constructional composites. Works of authors have demonstrated the possibility of its use as a high active modifying component in the production of materials of different composition and structure [3–10]. Introduction of NB as modifier promotes intensification of the processes of phase formation leading to the formation of rational composition of crystalline new formations, causing in the first place, an increase of strength properties of the materials. However, despite the effectiveness of NB, the problem of the drying time of both the binder and based on it composites is still open. Currently, the authors have proposed a number of solutions focused on this shortcomings [11, 12].

An effective way to accelerate the drying of the composition is the use of highly sorbing materials capable for binding of free water in the system. It is necessary to take into account the rate of sorption to prevent destructive effects (alteration of rheotechnological properties, shrinkage strain, etc), and the following processes of evaporation of water in the case of physical sorption. In this paper, the use of Portland cement is suggested as a sorbing (modifying) component that is due to

**Таблица 1
Table 1**

№ п/п No.	Состав, % Composition, %		Нормальная густота Normal density	В/Т Water/ solid ratio	В/Ц Water/ cement ratio	Предел прочности при изгибе, МПа Ultimate bending strength, MPa	Предел прочности при сжатии, МПа Ultimate compression strength, MPa
	НВ NB	Цемент Cement					
К Control	100	0	–	0,19	–	1,54	3,52
1	90	10	0,15	0,35	3,48	1,21	7,8
2	80	20	0,16	0,33	1,65	3,18	15,7
3	70	30	0,16	0,31	0,99	4,22	28,5
4	60	40	0,16	0,29	0,73	4,8	25,6
5	50	50	0,17	0,28	0,56	4,5	28,22
Ц Cement	0	100	0,27	0,27	0,27	2,93	40,65

материалов, способных связывать свободную воду в системе. При этом необходимо учитывать скорость сорбции для предотвращения деструктивных последствий (изменение реотехнологических свойств, усадочные деформации и пр.), а также последующие процессы испарения воды в случае физической сорбции. В настоящей работе в качестве сорбирующего (модифицирующего) компонента предложено использование портландцемента, что обусловлено рядом факторов. Цемент является гигроскопичным материалом с высоким водопоглощением. При этом вода, поглощенная цементными частицами, будет химически связываться в процессе гидратационного твердения. Все это в совокупности приведет к сокращению сроков сушки наноструктурированного вяжущего, а также позволит повысить прочность матрицы за счет ее уплотнения и формирования пространственного каркаса из кристаллических новообразований.

Для получения композиционного вяжущего использовалось наноструктурированное вяжущее силикатного состава (как наиболее изученная и химически чистая система) и портландцемент ЦЕМ I 42.5Н. Количество цемента в системе, вводимого взамен доли НВ, варьировалось в диапазоне 10–50% с шагом 10 по сухому веществу (табл. 1).

Согласно полученным данным, введение цемента в систему приводит к возрастанию значения нормальной густоты, т. е. к увеличению количества воды, необходимой для формирования теста заданной подвижности. Это обусловлено в первую очередь спецификой наноструктурированного вяжущего, получение которого основано на длительном поэтапном измельчении кремнезема содержащих сырьевых компонентов в водной среде. В результате формируется суспензия с жидкой дисперсионной средой, в объеме которой равномерно распределена дисперсная фаза в виде твердых разноразмерных частиц, в данном случае кварцевого песка. Суспензия при этом характеризуется тиксотропным характером течения, что позволяет ей при низких показателях влажности (в данном случае выражаемой нормальной густотой) обеспечивать высокую подвижность. Введение цемента в систему приводит к формированию дефицита жидкой фазы, обеспечивающей требуемую подвижность, что связано с высокой гигроскопией цементных частиц. Дальнейшее увеличение доли цемента в системе при сокращении НВ приводит к стабилизации системы и снижению ее водопотребности для обеспечения необходимой текучести, что выражается снижением нормальной густоты композиционного вяжущего. Это обусловлено равномерным распределением частиц цемента по объему суспензии наноструктурированного

**Таблица 2
Table 2**

Состав Composition	Время достижения 50% начальной влажности, мин Time of reaching 50% of the initial moisture, min	Время достижения нулевой влажности, мин Time of reaching «zero» humidity, min
К Control	7	35
1	6,5	19
2	6	18
3	5,5	16
4	7	30
5	7,5	35

several factors. Cement is a hygroscopic material with high water sorption. The water that is sorbed by the cement particles will be chemically bond during the hydration hardening. All this as a whole will reduce the drying periods of nanostructured binder, and will enhance the strength of the matrix due to its consolidation and the formation of volumetric framework of the crystal growths.

Nanostructured silicate binder (as the most studied and chemically “pure” system) and Portland cement CEM I 42.5N were used for production of composite binder. The amount of cement replacing NB in the system varied in the range 10–50% in increments of 10 on a dry matter (Table. 1).

According to information received, the introduction of cement into the system leads to an increase in the value of normal density, i.e., increase of the amount of water that is required to generate a preset flowability. This is due, primarily, to the specifics of nanostructured binder, the preparation of which is based on the long-term stepwise grinding of siliceous raw materials in an aqueous medium. The result is formation of a slurry with a liquid dispersion medium in the volume of which the dispersed phase in the form of solid particles of different size, in this case, quartz sand, is well-distributed. The suspension is characterized by thixotropic flow type, which allows it at low humidity indicators (in this case expressed by the normal density) to provide high flowability. The introduction of cement into the system leads to the formation of a “deficit” of the liquid phase, that provides the required flowability, due to the high hygroscopy of cement particles. A further increase of cement ammount in the system while reducing the amount of NB leads to the stabilization of the system and reduction of its water demand to ensure the necessary flowability resulting a decrease of normal density of composite binder system. This is due to the homogeneous

вяжущего, что обеспечивает формирование сольватной оболочки на поверхности цементных частиц, необходимой для реализации сорбционных процессов при сохранении общей подвижности системы.

Процессы сушки как самого вяжущего, так и материалов на его основе являются важнейшими факторами обеспечения предъявляемых к ним эксплуатационных свойств. Кинетику сушки изучали при помощи электронного влагомера при температуре 70°C для интенсификации процессов. Для адекватного сравнения начальная влажность всех составов соответствовала влажности исходного (чистого) наноструктурированного вяжущего 16%.

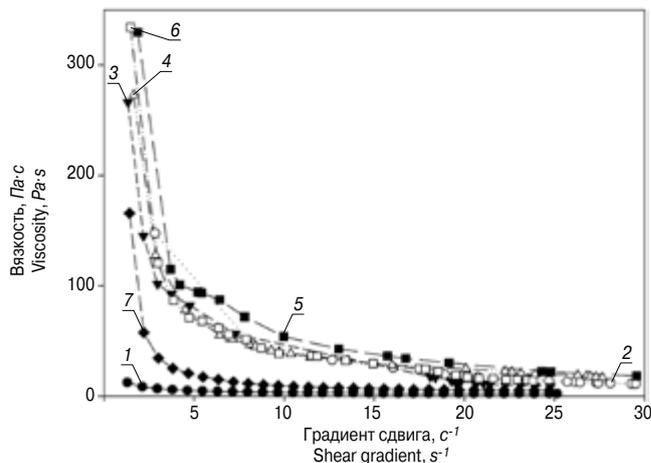
Установлено (табл. 2), что введение цемента в состав смеси при получении композиционного вяжущего позволяет сократить время сушки на 15–55%. При этом общий характер сушки не меняется, независимо от состава образцов: происходит плавное снижение влажности образцов до ее нулевого значения. Тем не менее введение 20 и 30% цемента взамен доли наноструктурированного вяжущего позволяет интенсифицировать процессы в ранние сроки (до 10 мин). Это обусловлено физической сорбцией воды гигроскопичными частицами и ее дальнейшим химическим связыванием в течение гидратационных процессов.

Увеличение концентрации цемента в системе практически не оказывает влияния на процессы сушки системы в части ускорения. Объяснением данного факта служит преобладание гидратационных процессов в цементной компоненте. Очевидно, что ускоренное испарение воды из системы не происходит ввиду ее связывания в первичные кристаллические новообразования в процессах схватывания цемента.

Сокращение доли воды в системе в процессе сушки будет оказывать влияние на реотехнологические свойства суспензии, показатели которых относятся к числу важнейших при получении композитов на их основе. Реограммы образцов были получены при одинаковом В/Т, равном 0,4 (необходимое значение для ячеистых материалов, для которых подвижность является одним из основных показателей, обеспечивающих рациональную поризацию системы).

Независимо от количества цемента все составы отличаются характерным тиксотропным характером течения: наблюдается равномерное падение начальной вязкости до минимального значения при приложении нагрузки. Согласно полученным данным (см. рисунок), практически минимальными значениями вязкости характеризуются чистые вяжущие – цемент и НВ. Это обусловлено высокой степенью разбавления систем дисперсионной средой. Очевидно, что съемка реологических показателей для данных систем при нормальной густоте изменит общую картину в части роста начальной вязкости. Тем не менее стоит отметить большее значение вязкости для цементной системы, в десять раз превышающее аналогичный показатель для разбавленного НВ. Это обусловлено высокой активностью цементных частиц и протеканием первичных гидратационных процессов, приводящих к снижению дисперсионной среды в системе, что выражается увеличением начальной вязкости суспензии.

Увеличение доли цемента в композиционном вяжущем способствует увеличению начальной вязкости системы. Малые концентрации добавки цемента (до 20%) обеспечивают прирост вязкости в 7–10 раз по сравнению с высокоразбавленной исходной системой, что связано с адсорбцией воды на цементных частицах. Введение большего количества цемента приводит к значительному росту начальной вязкости (до 35 раз). Это обеспечивается несколькими факторами. Исходное наноструктурированное вяжущее представляет собой си-



Реограммы вяжущих в зависимости от состава: 1 – НВ; 2 – 10% Ц; 3 – 20% Ц; 4 – 30% Ц; 5 – 40% Ц; 6 – 50% Ц; 7 – Ц

Rheograms of binders depending on the composition: 1 – nanostructured binder (NB); 2 – 10% C; 3 – 20% C; 4 – 30% C; 5 – 40% C; 6 – 50% C; 7 – Cement

distribution of cement particles in the slurry of nanostructured binder that provides solvate shell formation on the surface of cement particles, that is necessary for implementing processes of sorption, while maintaining overall system flowability.

Drying processes of both the binder and the materials on its basis are essential factors to achieve required performance characteristics. Drying kinetics was studied by means of an electronic moisture analyzer at 70°C for an intensification of processes. For adequate comparison the initial moisture content of the compositions was corresponded with moisture content of the original (pure) nanostructured binder, which amounted to 16%.

It was established (Table 2), that the introduction of cement in the mixture during the preparation of the binder can reduce the drying time by 15–55%. The total drying nature does not change, regardless of the composition of the samples: there is a smooth decrease of humidity of samples to the value zero. However, the introduction of 20 and 30% of cement replacing nanostructured binder allows to intensify the process in the early stages (up to 10 minutes). This is due to the physical sorption of water by hygroscopic particles of water and its subsequent chemical bonding during hydration processes.

Increasing the concentration of cement in the system has almost no effect on the drying process of the system in terms of acceleration. The explanation of this fact is the prevalence of the processes of hydration of the cement component. Obviously, the rapid evaporation of water from the system did not occur due to its binding into the primary crystalline new formations during the cement setting process.

Clearly, reduction of proportion of water in the system during the drying process will influence the rheotechnological properties of suspension which value are among the most important for the production of the composites on their basis. Rheograms of samples were obtained at the same water/solid ratio equal 0.4 (the required value for the cellular materials which flowability is one of the key factors that provide a rational porization of the system).

Regardless of the amount of cement all compositions are characterized with thixotropic flow nature: there is steady decrease of initial viscosity to a minimum value when a load is applied. According to the data (Fig.), “pure” cement and NB are characterized with almost minimal viscosity values. This is due to high degree of dilution of systems with the dispersion medium. Obviously, the measuring of rheological parameters for these systems at a normal density will change in the general picture of the initial viscosity growth. Nevertheless, it is worth noting that value of viscosity for the cement system is 10 times higher than for the diluted NB.

стему с разноразмерной дисперсной фазой, распределенной по объему дисперсионной среды, разделенной тонкими прослойками жидкости, за счет чего формируется высокоподвижная система. Введение цемента в обозначенную суспензию приводит к увеличению крупноразмерных частиц, требующих большего количества дисперсионной среды для обеспечения заданной подвижности, так как суммарный объем твердой фазы увеличивается. Это приводит к некоторому уплотнению системы и уменьшению сольватной оболочки на поверхности твердой фазы, что обуславливает в итоге увеличение вязкости системы, приводящей к снижению ее подвижности. Однако ввиду сохранения тиксотропных свойств суспензии, что важно при получении композитов строительного назначения, увеличение начальной вязкости данных систем является положительным аспектом, поскольку позволит сократить или исключить полностью усадочные деформации в ранние сроки твердения за счет фиксации первичной структуры.

Указанное подтверждают также показатели прочностного композиционного вяжущих. Введение даже незначительного количества цемента (10%) приводит к увеличению прочности системы в два раза. Общий прирост прочности при введении цемента варьируется от 2 до 8 раз в зависимости от состава. Очевидно, что увеличение прочностных показателей в данном случае обусловлено существенным уплотнением системы за счет введения более крупнодисперсных частиц, вокруг которых распределяются тонкодисперсные частицы кварцевого песка из наноструктурированного вяжущего, сокращением воды в системе за счет ее хемосорбции цементными частицами, а также гидратационных процессов, обеспечивающих формирование кристаллических новообразований различного состава. Все это приводит к упрочнению матрицы композита.

Таким образом, в работе показана возможность получения композиционного связующего на основе наноструктурированного вяжущего силикатного состава и добавки цемента. Обосновано изменение реотехнологических и физико-механических свойств системы при введении добавки цемента. При этом с учетом необходимых характеристик разработанное композиционное вяжущее может быть использовано для получения строительных композитов различного функционального назначения, как плотных (мелкозернистый бетон для получения штучных стеновых изделий), так и ячеистых (пенобетона различных марок).

Список литературы

1. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // *Строительные материалы*. 2014. № 11. С. 47–79.
2. Череватова А.В., Лозовая С.Ю., Строкова В.В. Моделирование уплотнения формовочной смеси на основе высококонцентрированной вяжущей системы // *Строительные материалы*. 2007. № 5. С. 68–69.
3. Павленко Н.В., Строкова В.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Нелюбова В.В., Капуста М.Н. Эффективность применения наноструктурированного вяжущего при получении ячеистых композитов // *Строительные материалы*. 2012. № 6. С. 10–12.
4. Нелюбова В.В., Строкова В.В., Павленко Н.В., Жерновский И.В. Строительные композиты с применением наноструктурированного вяжущего на основе сырья различных генетических типов // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 11–15.
5. Нелюбова В.В., Алтынник Н.И., Строкова В.В., Подгорный И.И. Реотехнологические свойства ячеисто-бетонной смеси с использованием нанострук-

This is due to the high activity of the cement particles and the primary hydration processes leading to a decrease in the dispersion medium in the system, which results in increase of the suspension initial viscosity.

The increase in the amount of cement in the composite binder increases the initial viscosity of the system. Small concentration of cement additive (up to 20%) provide a viscosity increase by 7–10 times in comparison with the highly diluted original system, which is associated with water adsorption on the cement particles. The introduction of higher amount of cement results in a significant increase in initial viscosity (up to 35 times). This is ensured by several factors. Initial nanostructured binder is a system with different-sized dispersed phase, distributed over the volume of the dispersion medium, separated by thin layers of liquid. This ensures the formation of highly flowable system. Introduction of cement into the stated slurry results in increase of large-sized particles that require larger amounts of the dispersion medium to provide the desired flowability for the total volume of solid phase increases. This results in some densification of the system and reduction of solvate shell on the surface of the solid phase, that ultimately causes an increase in viscosity of the system, resulting in decreased flowability. However, due to the keeping of thixotropic properties of the suspension, which is important during the production of composites for constructional application, the increase in initial viscosity of these systems is a positive aspect, since it would reduce or eliminate completely the shrinkage strain in the early stages of hardening due to fixation of the primary structure.

Mentioned above is also confirmed by the strength of the composite binders. Introduction of even a minor amount of cement (10%) doubles the strength of the system. Total growth with the introduction of cement varies from 2 to 8 times depending on the composition. Obviously, the increase of the strength in this case is caused by substantial system solidification through the introduction of more coarse particles, around which fine particles of quartz sand of nanostructured binder are distributed, reduction of water in the system due to its chemisorption by cement particles and hydration processes, ensuring the formation of crystalline new formations with different composition. All this leads to strengthening of the matrix of the composite.

Thus, the possibility of obtaining a composite binder on the basis of nanostructured silicate binder and addition of cement was described. Changes of rheotchnological and physico-mechanical properties of the system with the introduction of cement additive were justified. At the same time, with the necessary characteristics of the developed composite binder it can be used for production of constructional composites for various functional purpose both solid (fine-grained concrete for piece wall products) and cellular (foam concretes of various grades).

References

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. Cherevatova A.V., Lozovaya S.Yu., Strokova V.V. Modeling of compacting molding compound based on the highly concentrated binding system. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 5, pp. 68–69. (In Russian).
3. Pavlenko N.V., Strokova V.V., Cherevatova A.V., Zhernovskiy I.V., Nelyubova V.V., Kapusta M.N. Efficiency of application of nanostructured binder during the production of cellular composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 6, pp. 10–12. (In Russian).
4. Nelyubova V.V., Strokova V.V., Pavlenko N.V., Zhernovskiy I.V. Construction composites using of nano-

- турированного модификатора // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2014. № 2. С. 58–61.
6. Строчкова 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. Череватова А.В. Теория структурообразования композиционных материалов на основе высококонцентрированных вяжущих систем // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2007. № 9. С. 111–116.
 8. Нелюбова В.В., Гончарова Т.Ю., Шанчук Ю.С. О возможности получения наноструктурированного окрашенного силикатного автоклавного материала на основе высококонцентрированной вяжущей системы // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2008. № 1. С. 41–43.
 9. Череватова А.В., Алехин Д.А., Бурьянов А.Ф., Жерновский И.В., Кожухова Н.И. Особенности комплексного механизма структурообразования в системе композиционного гипсокремнеземистого вяжущего // *Строительные материалы*. 2016. № 11. С. 12–16.
 10. Павленко Н.В., Капуста М.Н., Мирошников Е.В. Особенности армирования ячеистых бетонов неавтоклавного твердения на основе наноструктурированного вяжущего // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2013. № 1. С. 33–36.
 11. Строчкова В.В., Павленко Н.В., Капуста М.Н. Принципы получения ячеистых фибробетонов с применением наноструктурированного вяжущего // *Academia. Архитектура и строительство*. 2013. № 3. С. 114–117.
 12. Череватова А.В., Кожухова Н.И., Осадчая М.С., Жерновский И.В. Особенности реотехнологических свойств наноструктурированного алюмосиликатного вяжущего в присутствии комплексных модификаторов // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2016. № 9. С. 36–39.
- structured binder based on raw of varying genetic types. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 11–15. (In Russian).
5. Nelyubova V.V., Altynnik N.I., Strokovaya V.V., Podgorniy I.I. Rheotechnological properties of cellular mixture with application of nanostructured modifier. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2014. No. 2, pp. 58–61. (In Russian).
 6. Strokovaya V.V., Sumin A.V., Nelyubova V.V., Shapovalov N.A. Modified binder with application of nanostructured mineral component. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2015. No. 3, pp. 36–39. (In Russian).
 7. Cherevatova A.V. Theory of structure of composite materials basis on the highly concentrated knitting systems. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2007. No. 9, pp. 111–116. (In Russian)
 8. Nelyubova V.V., Goncharova T.Yu., Shanchuk Yu.S. On the possibility of obtaining nanostructured colored silicate autoclave material based on highly concentrated binder system. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2008. No. 1, pp. 41–43. (In Russian).
 9. Cherevatova A.V., Alekhin D.A., Bur'yanov A.F., Zhernovskiy I.V., Kozhukhova N.I. Features of complex structure formation in composite gypsim-silica binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 11, pp. 12–16. (In Russian).
 10. Pavlenko N.V., Kapusta M.N., Miroshnikov E.V. Features of reinforcement of cellular non-autoclave hardening concrete based on nanostructured binder. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2013. No. 1, pp. 33–36. (In Russian).
 11. Strokovaya V.V., Pavlenko N.V., Kapusta M.N. The principles of the production of cellular fiberconcretes with application of nanostructured binder. *Academia. Arkhitektura i stroitel'stvo*. 2013. No. 3, pp. 114–117. (In Russian).
 12. Cherevatova A.V., Kozhukhova N.I., Osadchaya M.S., Zhernovskiy I.V. Features of reotechnological properties of nanostructured silica-alumina binder in the presence of complex modifiers. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2016. No. 9, pp. 36–39. (In Russian).



Институт строительных материалов им. Ф.А. Фингера (FIB)
Университета Bauhaus-Universität г. Веймар (Германия)
организует III Веймарскую гипсовую конференцию
Гипс в строительстве, и не только



Гипсовая конференция проводится в Веймаре в третий раз и за это время стала площадкой для широкого научного обмена идеями в области вяжущих на основе сульфата кальция и их применения учеными и инженерами стран востока и запада

г. Веймар (Германия)

14–15 марта 2017 г.

Основные темы конференции:

- Вяжущие вещества на основе сульфата кальция
- Вяжущие вещества, содержащие сульфат кальция
- Гидратация и переработка
- Добавки и их эффект
- Стройматериалы и изделия на основе сульфата кальция
- Другие виды применения сульфата кальция
- Сульфаты кальция и сохранение исторического наследия
- Изделия на основе сульфата кальция и их безотказное длительное использование

В рамках конференции будет проходить специализированная выставка.

Планируется синхронный перевод: немецкий, английский, русский.

ibasil@uni-weimar.de ibasil@uni-weimar.de ibasil@uni-weimar.de

УДК 624:6-022.532

В.Г. ХОЗИН, д-р техн. наук (Khozin@kgasu.ru), Р.К. НИЗАМОВ, д-р техн. наук (Nizamov@kgasu.ru),
Л.А. АБДРАХМАНОВА, д-р техн. наук (laa@kgasu.ru)

Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

Модификация строительных полимеров (поливинилхлорида и эпоксидных) однослойными углеродными нанотрубками

Рассмотрены закономерности изменения структуры при модификации сетчатых (эпоксидных) и линейных (поливинилхлорида) полимеров и композитов на их основе однослойными углеродными нанотрубками в области концентраций до 0,01%. Для модификации использованы как базовые «чистые» однослойные углеродные нанотрубки, так и их дисперсии на носителях различной химической природы. Для эпоксидных полимеров выявлено влияние трубок на степень конверсии эпоксидных групп и на характер хрупкого разрушения. Для поливинилхлорида в области концентрации до 0,001% обнаружено увеличение прочностных свойств с повышением текучести расплавов. Микроструктура хрупких сколов блочных образцов эпоксидных полимеров исследована на сканирующем электронном микроскопе. Микроструктура поперечных срезов пленочных поливинилхлоридных образцов толщиной 100 нм изучена методом просвечивающей электронной микроскопии. Показана локализация нанотрубок в межструктурных дефектных зонах полимеров.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, поливинилхлорид, эпоксидные полимеры, микроструктура.

Для цитирования: Хозин В.Г., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А. Модификация строительных полимеров (поливинилхлорида и эпоксидных) однослойными углеродными нанотрубками // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 55–61.

V.G. KHOZIN, Doctor of Science (Engineering) (Khozin@kgasu.ru), R.K. NIZAMOV, Doctor of Science (Engineering) (Nizamov@kgasu.ru), Rector,
L.A. ABDRAKHMANOVA, Doctor of Science (Engineering) (laa@kgasu.ru)
Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

Modification of Construction Polymers (Polyvinylchloride and Epoxy) by Single-wall Carbon Nanotubes

The article studies regularities of the structure changes in the process of modification of network (epoxy) and linear (polyvinylchloride) polymers and composites based on them by single-wall carbon nanotubes in the field of concentration up to 0.01%. For epoxy polymers the impact of tubes on the conversion degree of epoxy groups and on character of fast fracture is defined. For polyvinylchloride in concentration up to 0.001% it was found out the increase in strength properties with the rise of melt fluidity. Microstructure of epoxy polymer block sample cleavages studied by means of scanning electron microscope. Microstructure of 100 nm film PVC sample cross section is studied by transmission electron microscopy method. Localization of nanotubes in interstructural defect zones of polymers is also presented in the article.

Keywords: carbon nanotubes, polyvinylchloride, epoxy polymers, microstructure.

For citation: Khozin V.G., Nizamov R.K., Abdrahmanova L.A. Modification of construction polymers (polyvinylchloride and epoxy) by single-wall carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 55–61. (In Russian).

Полимерные нанокомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками (из материалов I Международного форума «Rusnanotech-2008»). Научная база по разработке и исследованию новых полимерных нанокомпозитов достаточно хорошо развита, и в последние годы в литературе появилось много публикаций, касающихся этого направления.

Авторы исследуют закономерности наномодификации полимеров, которые имеют первостепенное значение для получения многих видов функциональных строительных материалов. Это в первую очередь поливинилхлорид (ПВХ) – полимер № 1 в строительстве, который используется в производстве широкого ассортимента профильно погонажных изделий, материалов для покрытия полов, кровельных материалов и др. Второй класс полимеров – эпоксидные, получаемые отверждением реакционноспособных эпоксидных олигомеров. Эти связующие выполняют определяющую роль в конструкционных клеях, защитно-декоративных покрытиях, наливных полах и, что особенно важно, в высокопрочных армированных пластиках конструкционного назначения. Условия формирования изделий на основе этих видов полимеров ввиду их принципиального различия в химической природе и способах переработки требуют и различных подходов при их модификации. Однако в целом, как все нанокомпозиты, они отличаются от обычных исключительно высокой удельной поверхностью раздела фаз наночастица – полимерная матрица в единице объема. Это

Polymer nanocomposites are the new generation of polymer materials with the increased exploitation characteristics (according to the materials of the I International Forum “Rusnanotech-2008”). Scientific background on development and investigation of new polymer composites is well-developed enough and in recent years there appeared in literature many publications referring to this research area.

We study the regularities of nanomodification of polymers which have the primary importance for production of many types of functional construction materials. First and foremost it is polyvinylchloride (PVC) – polymer #1 in construction which is used in production of wide range of shaped and linear articles, flooring materials, roofing materials, etc. The second class of polymers is epoxy resulted from reactive epoxy oligomers curing. These binders perform the defining role in structural adhesives, protective-decorative coatings, poured-in-place floors, and what is more important in high-strength reinforced plastics of structural purpose. The conditions of products formation on the basis of these polymers types due to their fundamental difference in chemical nature and processing methods also require various approaches during their modification. However, generally, like all nanocomposites they differ from the ordinary ones exclusively by the high specific surface of phase interface nanoparticle – polymer matrix in a volume unit. It leads to formation of boundary layers of polymer with another structure and properties than the initial one, which drastically influences rheological and maintenance engineering properties of polymer matrix and the whole composite material. It is logically to expect that for the transfer of the whole volume of polymer

приводит к образованию граничных слоев полимера с иной структурой и свойствами, чем исходный, что существенно влияет на реологические и эксплуатационно-технические свойства полимерной матрицы и всего композиционного материала. Логично ожидать, что для перевода всего объема полимера в состояние (фазу) граничных слоев, потребуется очень малая объемная концентрация наночастиц, зависящая от их удельной поверхности и поверхностной энергии. Безусловно, эффективность модификации зависит и от равномерного распределения наночастиц по объему матрицы и их адгезионного взаимодействия.

При выборе оптимальной концентрации углеродных нанотрубок (УНТ) обычно стремятся к достижению максимальных показателей физико-механических свойств, в первую очередь модуля Юнга, прочности и др. Во многих работах наилучшие показатели получены при низких концентрациях наночастиц – от 0,1 до 0,75%. Данных по концентрациям УНТ менее 0,1% очень мало [1]. Но именно эта область ультрамикродоз представляет очевидный интерес с точки зрения технических и экономических показателей.

Ранее была рассмотрена эффективность наномодификации полимерных композитов многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ) фирмы «Аркема» [2–5]. В настоящей статье рассмотрена модификация полимеров однослойными углеродными нанотрубками (ОУНТ) компании ООО OCSiAl (г. Новосибирск). ОУНТ под маркой TUBALL имеют средний внешний диаметр 1,8 нм, длину более 5 мкм. Площадь поверхности составляет 500 м²/г.

Для использования в составе полимерных композитов ОУНТ представлены в виде базового продукта без специальной химической и термической обработки, а также в виде дисперсий в дибутилфталате (0,1%), в 2%-ном водном растворе сульфанола (0,1%) и в эфирах жирных карбоновых кислот (10%).

Рассмотрим результаты наномодификации композиций на основе ПВХ.

В состав базовой рецептуры ПВХ (100 мас. частей суспензионного ПВХ марки С7059М; 5 мас. частей стабилизатора – двухосновного стеарата свинца; 7 мас. части модификатора ударной прочности марки FM и 3 мас. части стабилизатора – смазки стеарата кальция) вводили чистые ОУНТ в виде сухого порошка, предварительно приготовив их смесь с ПВХ в планетарно-шаровой мельнице в течение 5–7 мин при скорости 300–350 об/мин. Количество ОУНТ в композиции варьировалось от 0,001 до 0,007 мас. частей на 100 мас. частей ПВХ. Определялись: показатель текучести расплавов (ПТР), прочность при растяжении (σ_p), термостабильность (τ) и водопоглощение (W). Микроструктура пленочных образцов исследовалась в просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens при ускоряющем напряжении 100 кэВ. Измерения на электронограммах проводились в программе EMIP из программного обеспечения электронного микроскопа. Образцы были зафиксированы посредством заливки в смолу Epon для электронной микроскопии, после чего производилась резка на ультрамикротоме Leica UC7; срезы толщиной 100 нм помещались на 3 мм медные сеточки. Образцы исследу-

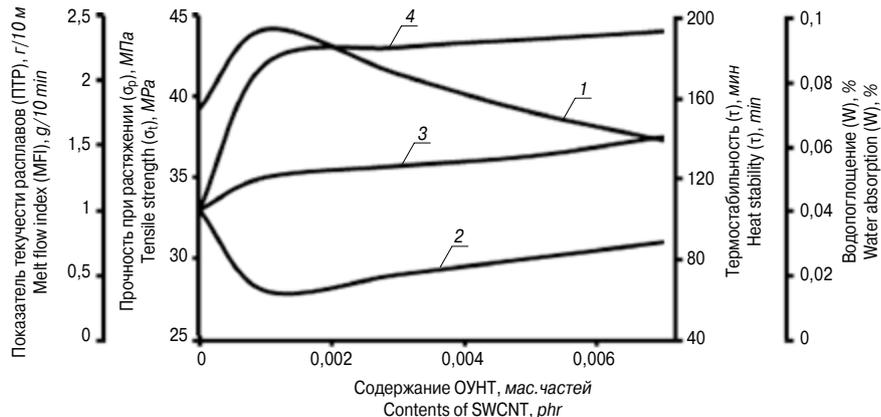


Рис. 1. Зависимости прочности (1), водопоглощения (2), ПТР (3) и термостабильности (4) ПВХ-образцов от содержания ОУНТ

Fig. 1. Strength – SWCNT content relation (1), water absorption – SWCNT content relation (2), melt flow index – SWCNT content relation (3) and thermal resistance-content relation (4) PVC samples – SWCNT content relation

into the condition (phase) of boundary layers it will be required very little volume concentration of nanoparticles depending on their surface area and surface energy. Certainly, the effectiveness of modification also depends on regular distribution of nanoparticles in the matrix volume and their adhesive interrelation.

When choosing the optimal concentration of carbon nanotubes (CNT) one is usually aimed at getting maximum rates of physical mechanical properties, primarily, Young's modulus, strength and others.

In many works the best results were received at low concentration of nanoparticles: from 0.1 to 0.75%. There is very little data on carbon nanotubes' concentration less than 0.1% [1]. But exactly this scope of ultramicro-doses presents evident interest from the point of technical and economical indicators.

Earlier in our works there was considered effectiveness of polymer composites nanomodification with the help of multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) by «Arkema» company [2–5]. In the present article we consider polymers' modification by single-wall carbon nanotubes (SWCNT) by OCSiAl Ltd company (Novosibirsk). Single-wall carbon nanotubes of TUBALL brand have mean external diameter of 1.8 nm, and length of more than 5 micron. The surface area is 500 м²/g.

To be used in polymer composites single-wall carbon nanotubes are represented as core product without any chemical or thermal treatment and also as dispersions in dibutylphthalate (0.1%), in 2% aqua solution of sulphanoal (0.1%) and in oily carboxylic acid esters (10%).

Consider the results of PVC-based compositions' nanomodification.

In composition of PVC basic formula (100 phr. of suspension PVC of C7059M type, 5 phr. of protective agent – dibasic lead stearate, 7 phr. of impact modifier of FM type and 3 phr. of stabilizer-friction reducer of calcium stearate) were introduced “pure” single-wall nanotubes in form of dry powder, their mixture with PVC was previously prepared in planetary ball mill during 5–7 minutes at the rate of 300–350 rev/min. The amount of single-wall nanotubes in composition varied from 0.001 to 0.007 phr. per 100 phr. of PVC. In our work there was determined: melt flow index (MFI), tensile strength (σ), heat stability (τ) and water absorption (W). Fine structure of film samples was studied in transmission electron microscope Hitachi HT7700 Exalens at accelerating voltage 100 keV. Measurements at electron-diffraction pattern were carried out in EMIP program from electron microscope software. The samples were fixed by pouring into Epon resin for electron microscopy, then scission at ultramicrotom Leica UC7 took place and shearing-off with the thickness of 100 nm

довались без дополнительного контрастирования.

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости прочности, термостабильности и водопоглощения, которые проходят через экстремум при 0,001 мас. частей ОУНТ. Именно в этой области прочность при растяжении повышается на 16%, термостабильность возрастает на 80°C, а водопоглощение уменьшается почти на 70%. При этом ПТР растет с увеличением концентрации ОУНТ в композиции, достигая своего максимума при 0,007 мас. частей. Однослойные углеродные нанотрубки в таком маленьком количестве при сдвиговом течении, вероятно, ориентируются, что способствует снижению вязкости расплавов. Увеличение вязкости может проявляться в случае, когда концентрация их высока и в ходе течения могут формироваться лабильные сетки. При охлаждении расплава в связи с тем, что аспектному соотношению диаметра и длины ОУНТ подобны макромолекулам, они образуют совместные структуры.

Электронно-микроскопические снимки для образцов с 0,001 и 0,007 мас. частями ОУНТ представлены на рис. 2 (цена масштабного деления 20 нм).

Из представленных на рис. 2 данных видно, что в матрице ОУНТ расположены не в виде отдельных трубок, а в виде локализованных участков в структуре матрицы. Очевидно, это может быть и следствием того, что трубки в отличие от макромолекул не обладают гибкостью, хотя и могут собираться в отдельные жгуты (пачки). Видно, что увеличение концентрации ОУНТ практически не отражается на величине скоплений ОУНТ и их количестве. Следовательно, достижимые оптимальные эффекты могут уже проявляться в области концентраций более 0,1%, когда преобладает другой механизм взаимодействия УНТ с макромолекулами полимера.

Одно из самых перспективных направлений создания и применения материалов на основе ПВХ – древесно-полимерные композиты (ДПК). Их назначение – широкая гамма строительных изделий (стеновые панели, половые доски и настилы, оконные и дверные профили, подоконники, элементы кровли, заборы и др.), получаемых путем экструзии. Основной путь повышения прочности высоконаполненного ДПК – обоснованный выбор модифицирующего связующего агента, обеспечивающего адгезионное взаимодействие на границе ПВХ – древесная мука. Самую обширную группу связующих агентов для ДПК на основе полиолефинов (ПЭ, ПП) составляют маленированные полиолефины, но в полярном ПВХ они не дают положительного результата. Авторами [6–10] разработаны различные виды связующих агентов для ПВХ–ДПК, среди которых высокую эффективность показали многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Их совмещение с

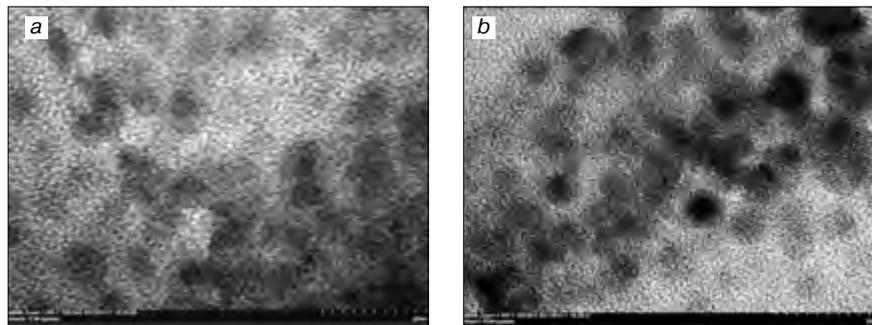


Рис. 2. Микрофотографии поперечного среза пленочных образцов ПВХ, содержащих 0,001 (a) и 0,007 (b) мас. частей ОУНТ (масштаб 20 нм)

Fig. 2. Microphotography of film-type PVC sample cross section with 0.001 (a) and 0.007 (b) phr. SWCNT (scale 20 nm)

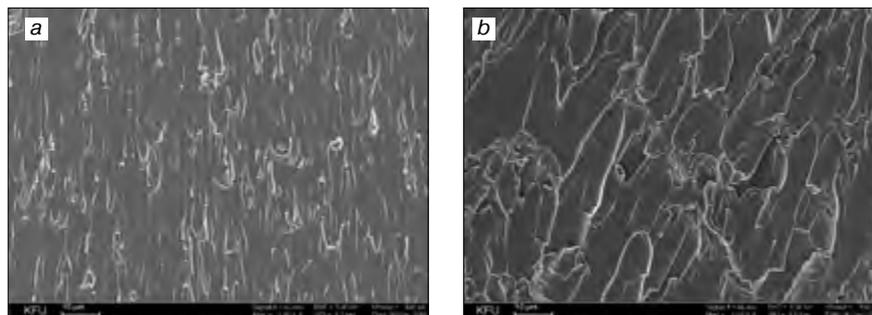


Рис. 3. Микрофотографии поверхности хрупкого скола эпоксидных образцов: исходных (a) и в присутствии 10 мас. частей ДБФ с 0,01 мас. частей ОУНТ (b) (масштаб 10 мкм)

Fig. 3. Microphotography of epoxy sample cleavage surface: original (a) and with 10 phr. of dibutylphthalate and 0.01 phr. SWCNT (b) (scale 10 micron)

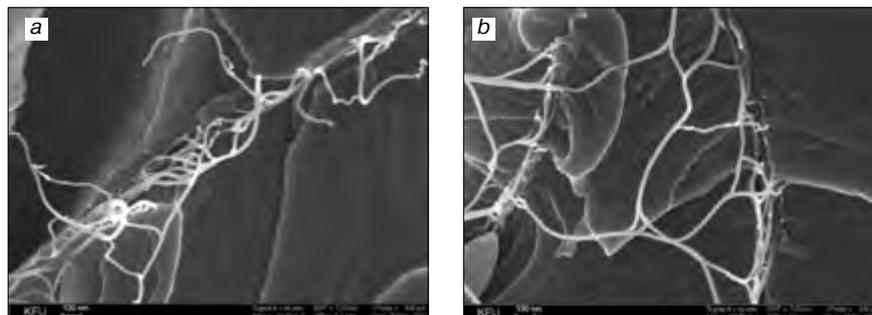


Рис. 4. Микрофотографии поверхности хрупкого скола эпоксидных образцов с ОУНТ в присутствии 5 (a) и 10 (b) мас. частей ДБФ (масштаб 100 нм)

Fig. 4. Microphotography of epoxy sample cleavage surface with SWCNT with 5 (a) and 10 (b) phr. of dibutylphthalate (scale 100 nm)

were placed to 3 mm copper grids. The samples were studied without additional staining.

In Fig. 1 there shown concentration dependence of tensile strength, heat stability and water absorption which go through extreme points at 0.001 phr. of single-wall nanotubes. Exactly at this range tensile strength increases for 16%, heat stability increases for 80°C, and water absorption decreases almost for 70%. In this case MFI goes up with increasing of single-wall nanotubes concentration in the composition, reaching its maximum at 0.007 phr. At such low single-wall nanotubes concentrations in case of shear flotation they probably orientate that contributes to hot melt viscosity reduction. Viscosity growth may take place in case when their concentration is high and in the course of flowing stream there may form labile grids. At melt cooling in connection with the fact that according to aspectual correlation of diameter and length single-wall nanotubes are similar to macromolecules, they form joint structures.

Electron micrograph for samples from 0.001 and 0.007 phr. of single-wall nanotubes and shown in Fig. 2 (scale division 20 nm).

Показатель Indicators	Содержание древесной муки, мас. частей The composition of wood flour, phr								
	Без модификатора Without modifier			С водной дисперсией трубок With the water dispersion of tubes			С мастербатчем With master-batch		
	25	50	75	25	50	75	25	50	75
Прочность при растяжении, МПа Tensile strength, MPa	37	30	27	35	32	26	35	31	26
Термостабильность, мин Thermal stability, min	130	136	140	140	152	158	128	129	131
Показатель текучести расплава, г/10 мин Melt flow index, g/10 min	0,8	0,4	0,2	1,1	0,7	0,3	2,4	1,5	0,9

ПВХ-композициями осуществляли через обработку древесной муки водными дисперсиями трубок. Имея в наличии дисперсию ОУНТ в водных растворах поверхностно-активного вещества и мастербатч на основе эфиров жирных карбоновых кислот, авторами предпринята попытка использования их в качестве связующих агентов в составе ПВХ–ДПК.

Количество древесной муки (ДМ) в композиции составляло 25, 50 и 75 мас. частей на 100 мас. частей ПВХ. Концентрация ОУНТ в пересчете на 100 мас. частей ПВХ в композициях находится в интервале 0,0125 до 0,0375 мас. частей. Результаты испытаний представлены в таблице.

Из представленных в таблице данных следует, что наибольшая эффективность по трем показателям (прочности, термостабильности и вязкости – ПТР) достигается при обработке древесной муки дисперсией ОУНТ в растворе ПАВ. Немаловажен и тот факт, что в присутствии ПАВ стабильность дисперсий ОУНТ весьма высокая. Хотя прочность композиций остается на уровне немодифицированных образцов, однако перерабатываемость расплавов ПВХ-композиций при всех концентрациях наномодифицированной древесной муки значительно облегчается. Из анализа микрофотографий поверхности пленки, полученных в отраженном свете на оптическом микроскопе, следует, что углеродные трубки располагаются преимущественно на поверхности частиц древесной муки, что, очевидно, и позволяет снизить сдвиговые усилия при течении расплава ПВХ.

Таким образом, техническая эффективность наномодификации ДПК–ПВХ ультрадозами однослойных УНТ марки TUBALL очевидна, а экономическая целесообразность вряд ли вызовет сомнения.

Следующая серия экспериментов касается полимеров на основе эпоксидных смол, являющихся технологической основой для создания широкого круга композиционных строительных материалов и изделий конструкционного назначения.

Наномодификации эпоксидных полимеров углеродными нанотрубками, как нефункционализированными, так и функционализированными, посвящено много работ [1, 5, 12–17]. В [1] дается анализ проблем наномодификации эпоксидных полимеров углеродными нанотрубками. В работе [12] обобщены и проанализированы результаты работ в области модифицирования углеродных трубок и создания композитов с их участием для получения материалов нового поколения. Отмечается противоречивость многих экспериментальных данных при модификации эпоксидных смол, как при изменении скорости отверждения, так и по показателям механических свойств отвержденных матриц.

Наиболее широко используется метод введения УНТ в смолу с участием растворителя или без него, а затем

From the data in Fig. 2 it is seen that in the matrix single-wall nanotubes are situated not as separate tubes but as localized areas in the structure of the matrix. It is evident that it can be the result of the fact that nanotubes, comparing with macromolecules, don't have that flexibility, though they can form separate strings (bunches). It is seen that increasing of single-wall nanotubes concentration almost doesn't reflect on the size of single-wall nanotubes accumulation and their quantity.

Obviously, the achievable optimum effects may already occur in the field of concentration more than 0.1% when another mechanism of CNT interaction with the polymer macromolecules predominates.

One of the most promising trends of creation and application of materials based on PVC – wood-polymer composites (WPC). Their purpose is wide range of building products obtained by extrusion (wall panels, floor boards and flooring, window and door profiles, window sills, roof elements, fences, etc.). The main way to increase the strength of highly filled WPC – it is a reasonable choice of modifying “binding agent”, which provides an adhesive interaction at the boundary of PVC–wood flour. The most extensive group of binding agents for WPC on the basis of polyolefins comprise the maleated polyolefins, but in polar PVC they do not give a positive result. Various types of binding agents for PVC–WPC were developed by the authors [6–10], among which the multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) showed the high efficiency. Their combination with PVC compositions was performed by processing of wood flour by water dispersions of tubes. Due to the presence of the single-wall carbon nanotubes dispersion in aqua solution of surfactant and masterbatch on the basis of oily carboxylic acid esters, we attempted to use them as binding agents in PVC–WPC.

The amount of wood flour in the composition was 25, 50 and 75 phr per 100 phr of PVC. The concentration of single-wall carbon nanotubes for 100 phr of PVC in compositions is in the range of 0.125 to 0.375 phr. The test results are shown in Table.

Presented in Table data show that the highest efficiency for the three indicators (strength, thermal resistance and viscosity) is achieved by processing of wood flour by dispersion of single-wall carbon nanotubes in surfactant solution. It is also important that in the presence of surfactant the dispersions stability of single-wall carbon nanotubes is very high. Although compositions strength remains at the level of the unmodified samples, however, the processing properties of PVC composites melts at all concentrations of nano-modified wood flour is greatly lightened. Due to the analysis of photomicrographs of the film surface obtained in the reflected light at the optical microscope, the carbon nanotubes are located mainly on the surface of wood flour particles, which, obviously, allows to reduce the shear pulls during the flow of PVC melt.

Thus, the technical efficiency of WPC-PVC nanomodification with ultra doses of single-walled CNT of TUBALL type is obvious, and economic viability causes doubt hardly.

вводится отвердитель. Авторами использованы дисперсии ОУНТ в дибутилфталате. Дибутилфталат – известный пластификатор полярных полимеров, хорошо совместим с эпоксидной смолой, влияет на размер ее глобул и их объемное содержание, обычно концентрируясь при отверждении в разреженных зонах проходных цепей [18]. Отверждение проведено полиэтиленполиамином (ПЭПА) в количестве 15 мас. частей на 100 мас. частей эпоксидной смолы ЭД-20 по ступенчатому режиму: 24 ч при 25°C, 6 ч при 80°C. Количество ДБФ составляло 5 и 10 мас. частей на 100 мас. частей ЭД-20. Соответственно содержание ОУНТ в композициях равнялось 0,005 и 0,01 мас. частей.

Зафиксированы следующие экспериментальные результаты:

- вязкость связующего при введении дисперсии ОУНТ в ДБФ по сравнению с чистым ДБФ возрастает почти на 20%. Это связано, очевидно, с тем, что в дибутилфталате наблюдается процесс диспергирования агрегатов ОУНТ, а потому степень физической сетки зацеплений возрастает;
- степень конверсии эпоксидных групп в присутствии ОУНТ уменьшается, поскольку доля золь-фракции увеличивается с 7 до 10%;
- прочность при сжатии остается практически на уровне показателей контрольных немодифицированных образцов;
- на 10–30% возрастает микротвердость отвержденных образцов.

Съемка морфологии поверхности хрупкого скола проводилась на автоэлектронном высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе Merlin компании Carl Zeiss при ускоряющем напряжении первичных электронов 5 кВ и зондовом токе 300 пА для минимального воздействия на объект исследования. Методика препарирования следующая: эпоксидные образцы помещались в жидкий азот, после чего производился скол. Сколы образцов фиксировались на держателе и помещались в камеру вакуумной установки Quorum Q 150TES. Нанесение проводящего слоя проводилось методом катодного распыления сплавом Au/Pd в соотношении 80/20. Толщина нанесенного слоя составляет 15 нм.

СЭМ-микрофотографии хрупкого скола образцов (при цене масштабного деления 10 мкм) представлены на рис. 3, а микрофотографии образцов, содержащих разное количество ДБФ (соответственно и разное количество ОУНТ), – на рис. 4 (при цене масштабного деления 100 нм).

Область, которую занимают УНТ, представляет собой область с существенно низкой степенью химической сшивки. Адсорбция макромолекул трубкой усиливает ее связь с матрицей, поэтому, несмотря на наличие большей дефектности структуры в модифицированных дибутилфталатом образцах, прочность их не снижается. Хрупкое разрушение происходит не по границе полимерная матрица – трубка. Последняя является своеобразным армирующим звеном в структуре отвержденного эпоксидного полимера.

Таким образом, модификация наиболее известных в строительстве полимеров – ПВХ и эпоксидов нефункционализированными однослойными углеродными нанотрубками по конструкционным эффектам подобна таковым при использовании многослойных нанотрубок и других наночастиц [2]. Их распределение в полимерной матрице на микроуровне не может быть однородным ввиду гетерогенности, даже в жидких смолах. Локализация нанотрубок в межструктурных дефектных зонах полимера, что видно на электронных снимках, может приводить к разным эффектам изменения свойств. В случае микроармирующего эффекта УНТ

The next series of experiments concerns the polymers based on epoxy resins, which are the technological basis for the creation of a wide range of composite building materials and products for constructional purposes.

There are many papers [1, 5, 12–17], which deal with the nanomodifications of epoxy polymers with carbon nanotubes both non-functionalized and functionalized. In the work [1] the problem of nanomodification of epoxy polymers by carbon nanotubes is analysed. The work [12] generalized and analyzed the results of research in the field of modification of the carbon tubes and creation of composites with their participation to get materials of new generation. In the work we pointed out the contrariety of experimental data at the modification of epoxy resins both at changing speed of curing and in terms of the mechanical properties of the cured matrix.

The most widely used method is that of introducing carbon nanotubes in resin with or without solvent and then hardener is introduced. We used the dispersion of single-wall carbon nanotube in dibutylphthalate. Dibutylphthalate is a well-known plasticizer of polar polymers, well compatible with the epoxy resin, has an influence on the size of its nodules and their volume fraction, at curing usually concentrating in the zones of “continuous chain” [18]. Curing is done by polyethylene polyamine (PEPA) in amounts of 15 phr per 100 phr of epoxy resin ED-20 by inch mode: 24 hours at 25°C, 6 hours at 80°C. The quantity of dibutylphthalate was 5 and 10 phr per 100 phr of ED-20. Accordingly the SWCNT content in the composite equals to 0.005 and 0.01 phr.

The following experimental results were specified:

- the viscosity of the binder at the introduction of SWCNT dispersion in dibutylphthalate compared with undiluted dibutylphthalate increases by almost 20%. Apparently this is due to the fact that there is the dispersing process of SWCNT aggregates, and therefore the degree of fluctuation network increases;
- the conversion level of epoxy groups in the presence of SWCNT decreases as the proportion of sol fraction increases from 7 to 10%;
- compressive strength remains almost at the parameter level of straight control samples;
- microhardness of the cured samples increases by 10–30%.

Imaging the morphology of cleavage surface was carried out on a high-resolution field emission scanning microscope “Merlin” of the company “Carl Zeiss” at the accelerating voltage of primary electrons 5 kV and probe current 300 pA for minimal impact on the object of research. The preparation method is as follows: epoxy samples were placed in liquid nitrogen, and then the cleavage was made. The cleavages of the samples were fixed on the adapters and placed in the vacuum chamber Quorum Q 150TES. The application of the conductive layer was carried out by the method of cathode sputtering with Au/Pd alloy in the ratio of 80/20. The thickness of the applied layer is 15 nm.

SEM micrographs of the cleavage samples (scale division 10 microns) are shown in Fig. 3 and micrographs of samples containing different amounts of dibutylphthalate (respectively different amount of SWCNT) in Fig. 4 (scale division 100 nm).

The area occupied by the CNT is an area with a significantly low degree of chemical cross-linking. The adsorption of macromolecules by the tube strengthens its connection with the matrix, therefore, despite the presence of more structure imperfection of the samples modified by dibutylphthalate, their strength is not reduced. Fast fracture is not on the border of the polymer matrix–tube. The latter is a peculiar kind of reinforcing element in the structure of the cured epoxy polymer.

Thus, the modification of the most well-known polymers in construction – PVC and “epoxy” by non-functionalized single-wall carbon nanotubes in terms of structural effects is similar to those at using other multi-wall nanotubes and other nanoparticles [2].

может приводить к повышению физико-механических свойств всего композиционного материала. Для практического использования ОУНТ целесообразно оптимизировать составы различных полимерных композитов, опираясь на установленные концентрационные закономерности, механизм которых пока остается на уровне гипотез.

Авторы благодарят:

– компанию ООО OCSiAl за предоставленные образцы однослойных нанотрубок TUBALL;

– междисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия» (КФУ) за проведение исследований микроструктуры образцов.

Список литературы

1. Иржак В.И. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками // *Успехи химии*. 2011. № 80(8). С. 821–840.
2. Хозин В.Г., Старовойтова И.А., Майсурадзе Н.В., Зыкова Е.С., Халикова Р.А., Корженко А.А., Тринеева В.В., Яковлев Г.И. Наномодифицирование полимерных связующих для конструкционных композитов // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 4–10.
3. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Исследование поливинилхлоридных композиций с углеродными нанотрубками // *Нанотехнологии в строительстве: Научный интернет-журнал*. 2011. № 3. С. 13–24. <http://www.nanobuild.ru> (дата обращения 17.01.2017).
4. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Корженко А.А., Халикова Р.А., Зыкова Е.С. Структурообразование в органо-неорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 12–20.
5. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 25–33.
6. Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г., Колесникова И.В., Фахрутдинова В.Х. Наномодифицированная древесная мука – эффективный наполнитель поливинилхлоридных композиций // *Строительные материалы*. 2011. № 9. С. 72–74.
7. Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Применение в рецептуре древесно-полимерного композита наномодифицированного поливинилхлорида // *Известия КГАСУ*. 2013. № 2 (24). С. 226–232.
8. Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Структура и свойства модифицированного древесно-полимерного композита на основе поливинилхлорида // *Строительные материалы*. 2014. № 3. С. 104–106.
9. Abdrahmanova L.A., Burnashev A.I., Nizamov R.K., Khozin V.G. Nanomodified wood-polymer composites on the basis of polyvinylchloride. *The III International Conference NTC-2011 «Nano-technology for eco-friendly and durable construction*. Cairo. 2011. С. 23–27.
10. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Разработка эффективных способов введения наномодификаторов в ПВХ композиции. *Материалы XV академических чтений РААСН*. Казань: КазГАСУ. 2010. Т. 1. С. 272–278.
11. Абдрахманова Л.А., Ашрапов А.Х., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Модификация поливинилхлорида углеродными нанотрубками. *Материалы XIX Всероссий-*

Their distribution in polymer matrix on micro level cannot be homogeneous because of heterogeneity even in syrups. Localization of nanotubes in interstructural defective zones of polymer, that can be seen in the electronic pictures, can cause various effects of changes in properties. In case of micro reinforcing effect CNT can lead to increase in physical mechanical properties of the whole composite material. For practical application of single-wall carbon nanotubes it is necessary to optimize the composition of various polymer composites relying on the set concentration regularities the mechanism of which is still remains on the hypothesis level.

The authors give thanks to:

– OCSiAl Ltd for providing with samples of single-wall carbon nanotubes TUBALL;

– Interdisciplinary center “Analytical microscopy” (KFU) for carrying out the research of samples microstructure.

Reference

1. Irzhak V.I. Epoxy composite materials with carbon nanotubes. *Uspekhi khimii*. 2011. No. 80 (8), pp. 821–840. (In Russian).
2. Khozin V.G., Starovoitova I.A., Maisuradze N.V., Zykova E.S., Khalikova R.A., Korzhenko A.A., Trineeva V.V., Yakovlev G.I. Nanomodification of polymer binders for constructional composites. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 2, pp. 4–10. (In Russian).
3. Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G. Research of PVC compound with carbon nanotubes. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2011. No. 3, pp. 13–24. <http://www.nanobuild.ru> (data of access 16.12.2017). (In Russian).
4. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Korzhenko A.A., Khalikova R.A., Zykova E.S. Structure formation in organic-inorganic multiwall carbon nanotubes modified binders. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2014. No. 1–2, pp. 12–20.
5. Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. Common concentration pattern of effects of construction materials nanomodification. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2015. No. 2, pp. 25–33.
6. Burnashev A.I., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G., Kolesnikova I.V., Fakhrutdinova V.Kh. Nanomodified flour wood – effective aggregate for PVC composites. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2011. No. 9, pp. 72–74. (In Russian).
7. Burnashev A.I., Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. Application of wood-polymer nanomodified PVC in compositions. *Izvestiya KGASU*. 2013. No. 2 (24), pp. 226–232. (In Russian).
8. Burnashev A.I., Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. Structure and properties of a modified wood-polymeric composite on the basis of polyvinylchloride. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2014. No. 3, pp. 104–106. (In Russian).
9. Abdrahmanova L.A., Burnashev A.I., Nizamov R.K., Khozin V.G. Nanomodified wood-polymer composites on the basis of polyvinylchloride. *The III International Conference NTC-2011 «Nano-technology for eco-friendly and durable construction*. Cairo. 2011, pp. 23–27.
10. Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Nizamov, R.K., Khozin V.G. Development of effective ways of introducing nanomodifiers to PVC composites. *Materials of RAACS XV workshop*. Kazan: KGASU. 2010. Vol. 1, pp. 272–278. (In Russian).
11. Abdrakhmanova L.A., Ashrapov A.Kh., Nizamov R.K., Khozin V.G. Modification of PVC by carbon nanotubes. *Materials of XIX All-Russia conference “Structure and Dynamics of Molecular Systems”*. Moscow: The Institute

ской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Москва: ИФХЭ РАН. 2012. С. 3.

12. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // *Успехи химии*. 2010. № 79 (11). С. 1027–1063.
13. Бадамшина Э.Р., Эстрин Я.И. Наномодифицирование эпоксидных олигомеров – литературные данные и собственные результаты: *Сборник тезисов докладов V Международной конференции-школы по химии и физико-химии олигомеров*. Волгоград: ВолгГТУ. 2015. С. 8.
14. Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures // *Progress in Polymer Science*. 2004. Vol. 29, pp. 1079–1141.
15. Wagner H.D. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix // *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 72, p. 188.
16. Зимин Д.Е., Татаринцева О.С., Кычкин А.К. Наномодификация эпоксидного связующего для создания базальтопластика с улучшенными эксплуатационными свойствами // *Ползуновский вестник*. 2013. № 3. С. 282–285.
17. Патент РФ 500706 *Способ диспергирования наночастиц в эпоксидной смоле* / Вермель В.Д., Доценко А.М., Титов С.А. Заявл. 17.04.2012. Опубл. 10.12.2013. Бюл. № 34.
18. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.

of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS). 2012. p. 3. (In Russian).

12. Badamshina E.R., Gafurova M.P., Estrin Ya.I. Modification of carbon nanotubes and synthesis of polymeric composites involving the nanotubes. *Uspekhi khimii*. 2010. No. 79 (11), pp. 1027–1063. (In Russian).
13. Badamshina E. R., Estrin Ya. I. Nanomodification of epoxy oligomers: literature review and results of our tests. *Abstracts of V international conference on chemistry and physic-chemistry of oligomers*. Volgograd: VSTU. 2015. p. 8. (In Russian).
14. Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. *Progress in Polymer Science*. 2004. Vol. 29, pp. 1079–1141.
15. Wagner H.D. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix. *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 72, p. 188.
16. Zimin D.E., Tatarintseva O.S., Kychkin A.K. Nanomodification of epoxy binders to get basalt fiber reinforced polymer with better performance. *Polzunovskii vestnik*. 2013. No. 3, pp. 282–285 (In Russian).
17. Patent RF 500706. *Sposob dispergirovaniya nanochastits v epoksidnoi smole* [Ways of dispersing of nano-particles in epoxy resin]. Vermel V.D., Dotsenko A.M., Titov S.A. Declared 17.04.2012. Published 10.12.2013. Bulletin No. 34. (In Russian).
18. Khozin V.G. Usilenie epoksidnykh polimerov [Strengthening epoxy polymers]. Kazan: Dom Pechati. 2004. 446 p.

ИНФОРМАЦИЯ

Как писать статьи в журналы, индексируемые в международных наукометрических базах данных – рекомендует Минобрнауки РФ

Министерство разработало краткие рекомендации для авторов по подготовке и оформлению научных статей в журналах, индексируемых в международных наукометрических базах данных

(<http://xn--80abucjiihbv9a.xn--p1ai/m/%D0%BF%D1%80%D0%B5%D1%81%D1%81-%D1%86%D0%B5%D0%BD%D1%82%D1%80/9481>).

Рекомендации подготовлены коллективом авторов под общей редакцией О.В. Кирилловой и при поддержке Ассоциации научных редакторов и издателей. В них детально объясняется публикационный процесс, процедуры рецензирования и опубликования, а также общепринятые требования к структуре научной статьи.

Детально рассмотрены разделы научной статьи, этапы подготовки рукописи.

Особое внимание уделено цитированию и составлению списка литературы, который Юджин Гарфилд, создатель Института научной информации США и платформы Web of Science, называл сырьем для анализа цитирования («Reference lists are the raw material for carrying out citation analyses»). Большой интерес представляет сводная информация по международным стилям оформления ссылок. Это важно учитывать при подготовке статей в различные зарубежные журналы.



Для многих авторов будет полезен раздел, посвященный продвижению своих научных статей, о котором рекомендуется думать еще до публикации.

Рекомендации для авторов по подготовке и оформлению научных статей в журналах, индексируемых в международных наукометрических базах данных нацелены на помощь научным работникам и повышение их публикационной активности.



Памяти Владимира Ивановича КАЛАШНИКОВА (18.01.1941—6.01.2017)

Коллектив Пензенского государственного университета архитектуры и строительства с глубоким прискорбием сообщает о том, что на 76-м году скоростно скончался заслуженный деятель науки РФ, заслуженный работник высшей школы РФ, почетный работник высшего профессионального образования РФ, почетный доктор Пензенского ГУАС, советник РААСН, академик МАНЭБ, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии строительных материалов и деревообработки» Владимир Иванович КАЛАШНИКОВ.

В.И. Калашников был одним из ярчайших представителей «старой» школы строительного материаловедения, чьи мировоззренческие и научные взгляды сформировались в период расцвета советского бетоноведения, признанного и почитаемого во всем мире.

Окончив в 1963 г. Пензенский инженерно-строительный институт, В.И. Калашников пошел работать на производство. Без производственного опыта в те годы была немислима дальнейшая реализация специалиста в прикладной науке. С 1965 г. его трудовая деятельность была полностью посвящена научной и преподавательской работе, стаж которой составил более 50 лет.

В круг научных интересов Владимира Ивановича входили разработка основ пластифицирования минеральных дисперсных систем, реологии бетонных смесей, порошково-активированных бетонов общестроительного назначения, бетонов повышенной прочности, высокопрочных и сверхвысокопрочных бетонов и фибробетонов, отличающихся низким удельным расходом цемента на единицу прочности и долговечностью. Под руководством профессора В.И. Калашникова впервые в России были разработаны и внедрены предельно-наполненные порошковыми и тонкозернистыми компонентами высокопрочные и сверхвысокопрочные бетоны нового поколения.

В.И. Калашников — основатель нового научного направления в строительном материаловедении в России: разработка и создание малоэнергоёмких безобжиговых геосинтетических и геотекстильных вяжущих из крупнотоннажных отходов — зол и шлаков ТЭЦ и металлургической промышленности, дисперсных отсеков камнедробления горных пород, заменяющих цемент, известь, гипс.

Результаты исследований внедрены в практику проектирования и строительства путем их использования в нормативных, рекомендательных, справочных материалах. Разработанные им химические добавки на основе отходов предприятий Минмедпрома были внедрены на заводах стройиндустрии в Москве, Щелково, Санкт-Петербурге, Кургане, Курске, Пензе, Протвино, Серпухове, Череповце, Йошкар-Оле, Уфе, Минске, Кропоткине, Рязани, Красноярске и других городах России.

Буквально до последних дней В.И. Калашников тесно сотрудничал с предприятиями строительной отрасли России по вопросам совершенствования технологий, создания новых строительных материалов и конструкций.

За период научно-педагогической деятельности Владимир Иванович Калашников подготовил 38 кандидатов технических наук, трех докторов наук и более 50 магистров по направлению «Строительство». Он автор более 1000 научных и учебно-методических работ. Его заслуги были высоко оценены руководством страны и профессиональным сообществом не только в России, но и за рубежом. В 2003 г. Кембриджский международный библиографический центр включил В.И. Калашникова в энциклопедию «Человек года». Он награжден медалью «Строительная Слава», Большой медалью РААСН, а также орденом ПГУАС «За заслуги в развитии строительного образования и науки».

Владимир Иванович Калашников пользовался заслуженным авторитетом коллег и студентов. Замечательный, добрый, отзывчивый человек, любимый студентами преподаватель, многоуважаемый и высококвалифицированный специалист, щедро делившийся богатым жизненным опытом, учитель и наставник не только для студентов и аспирантов, но и для коллег.

С журналом «Строительные материалы»[®] Владимира Ивановича связывали десятилетия взаимно интересной творческой работы. Он был одним из самых активных, читаемых и цитируемых авторов еще в те годы, когда во главу угла работы ученого ставились научные достижения и их внедрение в практику, а не публикационная активность. Бесконечно влюбленный в свою работу, обожающий, буквально нянчащий своих учеников, бескомпромиссный, но доброжелательный рецензент, безотказный научный консультант, прекрасный слушатель и собеседник — таким мы запомним Владимира Ивановича Калашникова.

Светлая память, дорогой коллега и друг!

УДК 691.32

В.И. КАЛАШНИКОВ, д-р техн. наук, О.В. ТАРАКАНОВ, д-р техн. наук (zigk@pguas.ru)

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28)

О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения

Рассмотрены вопросы технологического проектирования высокопрочных бетонов нового поколения с комплексными добавками на основе современных суперпластификаторов и минеральных наполнителей различного химико-минералогического состава. Выделены основные факторы, определяющие эффективность добавок тонкодисперсных наполнителей в технологии бетонов. Показано, что для высокопрочных бетонов минеральные микронаполнители наряду с высокой реологической активностью в пластифицированных бетонах должны обладать

гидратационной активностью. Выполнена серия рентгенофазовых исследований с целью определения характера влияния современных суперпластификаторов на состав продуктов гидратации цемента. Показано, что суперпластификаторы Melflux способствуют замедлению процессов гидратации силикатных фаз цемента и стабилизации гидроалюминатных фаз. Установлено, что тонкодисперсный карбонатный микронаполнитель способствует активации гидратации силикатных фаз цемента. К перспективным для применения в технологии бетонов нового поколения отнесены добавки нового класса – регуляторы вязкости бетонных смесей, а также синтезированные нанометрические гидросиликаты кальция, выполняющие роль центров кристаллизации в структуре цементного камня.

Ключевые слова: высокопрочные бетоны, суперпластификатор, комплексная добавка, минеральный наполнитель, каменная мука, фазовый состав, центр кристаллизации, гидратационная активность, регулятор вязкости.

Для цитирования: Калашников В.И., Тараканов О.В. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 62–67.

V.I. KALASHNIKOV, Doctor of Sciences (Engineering), O.V. TARAKANOV, Doctor of Sciences (Engineering) (zigk@pguas.ru)
Penza State University of Architecture and Civil Engineering (28, Germana Titova Street, Penza, 440028, Russian Federation)

About the Use of Complex Additives in Concretes of a New Generation

Issues of the technological design of high-strength concretes of a new generation with complex additives on the basis of up-to-date super-plasticizers and mineral fillers of different chemical-mineralogical compositions are considered. Main factors which determine the efficiency of thin-disperse fillers in the concrete technology are highlighted. It is shown that mineral micro-fillers for high-strength concretes along with the high rheological activity in plasticized concretes should have hydration activity. A series of x-ray-phase studies for determining the character of influence of modern super-plasticizers on the composition of cement hydration products were conducted. It is shown that super-plasticizers Melflux help to slow down the processes of hydration of silicate phases of cement and stabilization of hydro-aluminate phases. It is established that a thin-disperse carbonate micro-filler contributes to the activation of cement silicate phases. Additives of a new class, viscosity regulators of concrete mixes as well as synthesized nano-metric calcium hydro-silicates performing the role of crystallization centers in the cement stone structure, are attributed to prospective for the use in the technology of concretes of a new generation.

Keywords: high-strength concretes, super-plasticizer, complex additive, mineral filler, ground meal, phase composition, crystallization center, hydration activity, viscosity regulator.

For citation: Kalashnikov V.I., Tarakanov O.V. About the use of complex additives in concretes of a new generation. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 62–67. (In Russian).

В настоящее время в производство бетона широко внедряются технологии многокомпонентных бетонов нового поколения, как высокопрочных, так и традиционных, обязательным компонентом которых являются химические добавки различного функционального назначения [1].

Особое внимание уделяется проектированию высокопрочных и сверхтехнологичных, высокоподвижных и самоуплотняющихся бетонов с использованием эффективных супер- и гиперпластификаторов (СП и ГП) [2].

Широкое развитие теоретические и технологические основы бетонов нового поколения получили в работах В.И. Калашникова и его школы [3–10]. Основными эволюционными этапами в технологии высокопрочных и сверхпрочных бетонов являются разработка современных высокоэффективных СП и использование реологически активных и рекреационно-активных минеральных порошков, без которых невозможно получение бетонов классов В130–150. Особое внимание в работах В.И. Калашникова уделялось исследованию реологического поведения минеральных и смешанных цементно-минеральных систем в присутствии СП, а также характера гидратации, кинетики структурообразования и твердения цементных бетонов с минеральными добавками различной гидратационной активности и природы. Комплексные органоминеральные добавки на основе молотых горных пород и суперпластификаторов при рациональном соотношении минерального порошка, песка, мелких, средних и крупных фракций способствуют получению не только высокоподвижных и самоуплотняющихся бетонов, но и уплотнению структуры бетона, достижению высоких показателей морозостойкости и низкого водопоглощения (0,8–1%) [3, 11, 12].

Химико-минералогический состав используемых минеральных наполнителей достаточно широк, и требование к сочетанию в них рекреационной и реологической активности может быть необязательным. Для бетонов прочностью 50–80 МПа каменная мука может быть лишь реологически активной, это относится, например, к наполнителям из плотных и прочных известняков, доломитизированных известняков или доломитов. Для

бетонов более высоких классов хорошее сочетание рекреационной и реологической активности выявлено для базальтовой, кварцево-дацитово-гранитной, андезитовой муки и ряда других молотых горных пород. Особое положение с точки зрения активности занимает молотый кварцевый песок, который не обладает реологической активностью, но значительно повышает ее в смеси с цементом в суспензиях с СП [13].

Следует отметить, что в бетонах нового поколения традиционно используемые воздухововлекающие добавки становятся необязательными, поскольку это приводит к снижению прочности.

Эффективность тонкодисперсных наполнителей в бетонах нового поколения определяется следующими основными факторами:

- кристаллическим строением и структурой минералов;
- зарядовым состоянием поверхности;
- тонкостью помола;
- способностью к гидратационному твердению в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующегося при гидратации цемента.

Повышение эффективности СП и ГП при использовании ряда минеральных порошков в отличие от портландцементов может быть объяснено не только гидравлической инертностью минеральных частиц и неспособностью к связыванию значительного количества воды уже с первых секунд после водозатворения, но и возможностью усиления многоцентровой адсорбции молекул СП и ГП на мозаично заряженной поверхности частиц минеральных порошков, например гранита [9].

Более сложной задачей при выборе минеральных добавок в качестве микронаполнителей цементных бетонов является определение не только их реотехнологической активности в сравнении с цементными системами, но и реакционной активности по отношению к цементным системам с точки зрения связывания гидрозольной извести, выделяющейся при гидратации цемента, и возможности образования контактов срастания по бездефектным поверхностям микрокристаллов, формирующихся на поверхности гидратирующихся частиц це-

мента и микронаполнителя. Немаловажное значение имеет возможность эпитаксиального наращивания гидратных фаз цемента на подложке частиц микронаполнителя. С этой точки зрения наиболее целесообразным является применение в качестве микронаполнителя тонкомолотого кальцита [14].

В наполненных цементных системах оптимальные условия для агломерации и срастания частиц могут быть достигнуты применением гидратационно-активных микронаполнителей и сокращением расстояний между частицами за счет оптимальной гранулометрии и снижения водосодержания. В этом случае между частицами цемента или цемента и микронаполнителя, сближенными до минимальных расстояний, места контактов могут являться активными зонами кристаллизации, связывающие частицы между собой. В присутствии макромолекул СП и ГП процесс начальной кристаллизации осложняется и замедляется. В большей степени негативное влияние СП и ГП может проявляться для гидроалюминатных фаз, поскольку органические молекулы могут проникать между слоями структуры AFm-фаз и образовывать поверхностные комплексы благодаря ван-дерваальсовым силам и водородным связям [15].

В работе была выполнена серия электронно-микроскопических исследований поверхности C_3A , гидратированного в присутствии карбонатного микронаполнителя. На электронных микрофотографиях поверхности C_3A , гидратированного с добавкой тонкодисперсного кальцита, видны кристаллы гидратов AFm-фаз, имеющие пластинчатую слоистую структуру (см. рисунок, а, б). Гидратная масса представлена в виде скопления кристаллов неправильной геометрической формы, имеющих очертания пластинок, лепестков, хлопьев, изогнутых пластин и т. д. При детальном просмотре поверхности кристаллов правильной гексагональной формы практически не обнаружено. Однако при анализе поверхности C_3A , гидратированного без добавок, подобные кристаллы обнаружены (см. рисунок, в).

Образование гидратов AFm-фаз при гидратации C_3A подтверждено данными рентгенофазового анализа. Полученные данные электронной микроскопии свидетельствуют о протекании кристаллизационных процессов при наличии примесей, искажающих структуру кристаллов.

Следует отметить, что в присутствии минеральных добавок, примесных ионов и особенно макромолекул суперпластификаторов возможно формирование гидросиликатов кальция различного строения вследствие изменения структуры гидросиликатных мотивов в присутствии примесей. Рентгенофазовыми исследованиями продуктов гидратации цементного камня установлено, что в присутствии добавки тонкодисперсного карбонатного наполнителя в количестве 10% от массы вяжущего на рентгенограммах зафиксированы отражения, характерные для гиролита, ксонотлита и трускотита, отсутствующие на рентгенограммах образцов без добавки. В присутствии тонкомолотых кремнеземсодержащих минеральных добавок и высокого уровня пересыщения по $Ca(OH)_2$ возможно образование гидросиликатной массы как на поверхности цементных частиц, так и на поверхности частиц микронаполнителя. Формирование сложных гидросиликатных структур различного строения является одной из причин повышения прочности цементных систем в присутствии тонкомолотых кремнеземсодержащих минеральных добавок.

В последнее время на рынке химических добавок появляется множество модификаторов, одними из основных компонентов которых являются супер- и гиперпла-



Поверхность гидратированного C_3A : а – с добавкой карбонатного микронаполнителя (10%), сканирующая электронная микроскопия ($\times 3000$); б – с добавкой карбонатного микронаполнителя (10%), сканирующая электронная микроскопия ($\times 4500$); в – без добавок, сканирующая электронная микроскопия ($\times 3000$)

стификаторы. Подобные добавки имеют достаточно сложный химический состав и конформационное строение молекул органических веществ, что, естественно, не может не отражаться на процессах гидратации и твердения цементных материалов. Состав многих органических добавок известен, хотя не многие производители указывают точный состав. При этом химическое поведение модификаторов может существенно различаться, например при использовании цементов разных заводов и микронаполнителей, отличающихся дисперсностью и минералогическим составом [15].

Известно, что многие пластификаторы на поликарбосилатной основе отличаются друг от друга длиной основных и боковых цепей, что по-разному влияет на характер многоцентриковой адсорбции их на поверхности цементных частиц и продуктах гидратации.

В теории и практике применения суперпластификаторов важным фактором является характер их влияния на состав продуктов гидратации цементных систем. Известно, что в большинстве случаев органические пластифицирующие добавки вызывают замедление гидратации силикатных фаз цемента и стабилизацию алюминатных AFm-фаз, интенсивно образующихся на ранних стадиях гидратации.

Современные гиперпластификаторы на поликарбосилатной основе весьма эффективны и позволяют достичь значительных пластифицирующих эффектов при меньших дозировках, чем, например, С-3 и другие комплексные добавки на его основе. В связи с этим высокие водоредуцирующие эффекты позволяют получать бетоны высокой и особо высокой прочности при рационально подобранном гранулометрическом составе бетона, видах, количестве и свойствах минеральных микронаполнителей [9].

В присутствии химических добавок процесс гидратообразования в цементных системах значительно осложняется, поскольку параллельно протекают процессы адсорбции, растворения, поверхностной гидратации, гидратации в растворе, образования зародышей кристаллизации. Вполне естественно, что сложные по конформационному строению молекулы суперпластификаторов, имеющие отрицательно заряженные функциональные группы, избирательно адсорбируясь на положительно заряженных центрах, оказывают негативное влияние на скорость процессов поверхностной кристаллизации, а также на структуру зародышей кристаллизации [16]. Длинные боковые цепи молекул СП в свою очередь влияют на скорость зарождения и образование зародышей кристаллизации в пересыщенном растворе.

Положительным фактором использования в составе цементных композиций тонкодисперсных микронаполнителей является не только повышение реологической эффективности суперпластификаторов и уплотнение структуры, но и возможность кристаллизации гидратных фаз на частицах микронаполнителя, что способствует формированию кристаллизационных оболочек и срастанию частиц, повышению плотности и прочности наполненных цементных систем в целом.

Таблица 1

Интенсивность отражений извести

Состав	Интенсивность I_{max} при d (Å)							
	4,93	3,11	2,63	1,93	1,79	1,69	1,485	1,45
№ 1 (контрольный)	87,3	23,7	110,5	38,6	24,8	23,4	нет	10,8
№ 2 (0,5% Melflux 4930F)	55,2	49,9	85,6	19	21,6	11,9	19,2	нет
№ 3 (0,5% Melflux 5581F)	65,4	нет	55,3	25,3	24	15,2	13,6	нет
№ 4 (0,5% Melflux 1641F)	58,2	20,4	73,6	15,9	24,4	18,3	12,5	13,6

Таблица 2

Интенсивность отражений C_3S и $\beta-C_2S$

Состав	Интенсивность I_{max}	
	Алит ($d=2,7761 \text{ Å}$)	Белит ($d=2,744 \text{ Å}$)
№ 1 (контрольный)	27,7	16,3
№ 2 (0,5% Melflux 4930F)	40,7	54,7
№ 3 (0,5% Melflux 5581F)	47,6	51,8
№ 4 (0,5% Melflux 1641F)	38,8	58,5

В большинстве экспериментальных исследований процессов твердения наполненных цементных композиций и бетонов нового поколения эффект значительно-го повышения прочности при низких В/Ц превалирует над процессом замедления, который в большей степени проявляется в период формирования коагуляционных и ранних коагуляционно-кристаллизационных структур. В более поздний период твердения самоорганизующиеся цементные системы способны к релаксации ранних напряжений и повреждений структуры. Очевидно, в большей степени это относится к гидроалюминатным фазам, которые интенсивно формируются в ранний период гидратации. Однако малое количество алюминатных фаз в составе цемента не оказывает столь значительного влияния на конечную прочность цементных композиций. В то же время суперпластификаторы оказывают негативное влияние на структуру ранних гидросиликатов кальция (ГСК). В последующем нормальный порядок кристаллизации ГСК восстанавливается и цементные композиции достигают высокой прочности. Возможно, что и молекулы суперпластификаторов, встраиваясь в гидросиликатные структуры на ранних этапах, позднее не оказывают существенного влияния на прочность цементных материалов.

Логично предположить, что продукты гидратации в поздние сроки в составах с добавками могут отличаться от бездобавочных более в количественном отношении гидратов, чем в качественном.

С целью определения характера влияния различных значений длин основных и боковых цепей гиперпластификаторов системы Melflux (поскольку эти пластификаторы имеют достаточно определенное конформационное строение молекул) на состав продуктов гидратации цементного камня была выполнена серия рентгенофазовых исследований на дифрактометре ДРОН-7 в интервале углов $10-75^\circ$ с шагом $0,05^\circ$. Исследования проводились на образцах, твердевших в нормальных условиях в период шесть месяцев.

Анализ рентгенограмм показал, что основной отличительной особенностью продуктов гидратации с добавками ГП является снижение интенсивностей отражения извести (табл. 1) и увеличение интенсивностей отражений безводных силикатных фаз цемента (табл. 2).

Полученные данные свидетельствуют, что, несмотря на достаточно поздний период твердения, процессы гидратации в цементном камне в присутствии ГП на начальном этапе замедлены и это замедление, судя по интенсивностям выделившихся кристаллических гидратных фаз, сохраняется на период до шести месяцев. Характерным является снижение интенсивностей отражений извести в составах с добавками СП практически для всех значений d (Å). Это свидетельствует о том, что добавки СП в цементной системе являются тормозящим фактором в процессах гидратации и гидролиза основных силикатных фаз цемента.

В целом снижение водосодержания в составах с добавками позволяет получать более высокую прочность в поздние сроки твердения, но общая картина кинетики

гидратообразования и участия силикатных фаз в процессе гидратации свидетельствует о некотором его замедлении. Этот факт является весьма важным с точки зрения понимания механизма действия добавок: с одной стороны, как сильных водопонижающих, а с другой – как угнетающих процессы гидратации силикатных фаз цемента.

В отношении гидроалюминатных фаз следует отметить, что на рентгенограммах образцов с добавками ГП появляются отражения метастабильных AFm-фаз (C_2AH_8), а также наиболее термодинамически стабильной гидроалюминатной фазы C_3AH_6 , что свидетельствует о возможности избирательной стабилизации гидроалюминатов кальция AFm-фаз в присутствии добавок ГП.

Рентгенофазовые исследования образцов цементного камня, гидратированного в нормальных условиях в течение 1,5 лет, с комплексной добавкой С-3 (0,5%) и тонкодисперсного кальцита (20% от массы цемента) показали, что на рентгенограммах образцов с добавкой значительно снижаются интенсивности отражений $Ca(OH)_2$ (4,93; 3,11; 2,63Å) по сравнению с контрольным составом без добавки. Однако характерным является факт примерно равных интенсивностей отражений алита в контрольном образце и в образце с добавкой. В целом полученные результаты свидетельствуют, что процесс гидратации в присутствии добавки С-3 несколько замедлен. Однако карбонатный наполнитель является активатором твердения алита, возможно, вследствие эпитаксиального наращивания гидросиликатов кальция, а также гидратов AFm-фаз на частицах кальцита.

Важными технологическими параметрами как для обычных бетонов, так и для высокопрочных является сохранение подвижности, жизнеспособности и предотвращения расслаиваемости смесей. При введении стабилизирующих и воздухоудерживающих добавок происходит увеличение дисперсности твердой фазы, что способствует активации межчастичного взаимодействия, созданию пространственной структурной сети и снижению водо- и раствооротделения.

В бетонах нового поколения, особенно самоуплотняющихся, снижению расслаиваемости способствует присутствие значительного количества тонкодисперсной минеральной фазы [4]. В настоящее время в технологии бетонов нового поколения и обычных наряду с традиционно используемыми эфирами целлюлозы и полимерными добавками начинают эффективно применяться добавки нового класса – регуляторы вязкости бетонной смеси. В настоящее время в технологии бетонов отмечается применение принципиально нового, еще недостаточно исследованного класса добавок SAP со сверхвысокой адсорбирующей способностью. В большинстве случаев SAP представляют собой ковалентные полиэлектролиты с поперечными связями. SAP могут адсорбировать количество воды, в 20 раз превышающее их собственную массу. Добавка вводится в сухую бетонную смесь в порошкообразном виде и поглощает воду в процессе приготовления бетонной смеси.

Перспективным направлением в технологии бетонов нового поколения является применение нанометрических синтезированных гидросиликатов кальция. В целом новые классы добавок могут эффективно с целью достижения синергетических эффектов применяться с традиционными ускорителями и замедлителями твердения как для бетонов, твердеющих в нормальных условиях, так и для «холодных» бетонов [17].

В условиях интенсивно развивающихся технологий производства химических добавок и бетонов нового поколения необходимо уделить особое внимание исследованиям механизмов действия добавок в сложных цементно-минеральных системах, характеру их влияния на процессы гидратации, кинетики раннего структурообразования и твердения, что во многом определяет в дальнейшем основные эксплуатационные свойства бетонов.

Список литературы

1. Тараканов О.В. Химические добавки в растворы и бетоны. Пенза: Изд-во Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, 2016. 155 с.
2. Калашников В.И., Володин В.М., Ерофеева И.В., Абрамов Д.А. Высокоэффективные самоуплотняющиеся порошково-активированные песчаные бетоны и фибробетоны // *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 1–2. С. 110–111.
3. Калашников В.И. Как превратить бетоны старого поколения в высокоэффективные бетоны нового поколения // *Бетон и железобетон*. 2012. № 1. С. 82.
4. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Тараканов О.В. Суспензионно-наполненные бетонные смеси для порошково-активированных бетонов нового поколения // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2016. № 4 (688). С. 30–37.
5. Калашников В.И. Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего. Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов // *Строительные материалы*. 2016. № 1–2. С. 96–103.
6. Калашников В.И. Концепция стратегического развития пластифицированных порошково-активированных бетонов нового поколения // *БСТ: Бюллетень строительной техники*. 2016. № 12 (988). С. 48–52.
7. Калашников В.И., Камбург В.Г., Суздальцев О.В., Бодажков Н.Ю. Оценка реотехнологических свойств самоуплотняющихся бетонных смесей для бетонов нового поколения // *Региональная архитектура и строительство*. 2015. № 2 (23). С. 21–26.
8. Калашников В.И., Суздальцев О.В., Дрянин Р.А., Сехпосян Г.П. Роль дисперсных и тонкозернистых наполнителей в бетонах нового поколения // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2014. № 7 (667). С. 11–21.
9. Калашников В.И., Мороз М.Н., Тараканов О.В., Калашников Д.В., Суздальцев О.В. Новые представления о механизме действия суперпластификаторов, совместно размолотых с цементом или минеральными породами // *Строительные материалы*. 2014. № 9. С. 70–75.
10. Тараканов О.В., Калашников В.И., Белякова Е.А., Москвин Р.Н. Самоуплотняющиеся бетоны нового поколения на основе местных сырьевых ресурсов // *Региональная архитектура и строительство*. 2014. № 2. С. 47–53.
11. Калашников В.И., Москвин Р.Н., Белякова Е.А., Белякова В.С., Петухов А.В. Высокодисперсные наполнители для порошково-активированных бетонов нового поколения // *Системы. Методы. Технологии*. 2014. № 2 (22). С. 113–118.

Профессор В.И. Калашников внес огромный вклад в развитие современных представлений о формировании новейшего направления в строительном материаловедении – технологии бетонов нового поколения. В работах В.И. Калашникова и его многочисленных учеников получили развитие теоретические и технологические основы пластифицирования цементов и цементно-минеральных систем; разработаны основы создания, проектирования и расчета бетонов нового поколения, как высоко- и особовысокопрочных, так и традиционных с низким удельным расходом цемента на единицу прочности; предложена новейшая терминология и классификация бетонов.

Благодарные ученики Владимира Ивановича Калашникова продолжают работу по направлениям исследований реологических и реотехнологических свойств бетонных смесей, изучения процессов гидратации, структурообразования и твердения цементных и композиционных бетонов нового поколения, анализа их основных свойств и долговечности.

References

1. Tarakanov O.V. *Khimicheskie dobavki v rastvory i betony* [Chemical additives in concrete solution and concrete]. Penza: Penzenskiy gosudarstvenniy universitet arkhitektury i stroitel'stva. 2016. 155 p.
2. Kalashnikov V.I., Volodin V.M., Erofeyev I.V., Abramov D.A. The highly effective activated sandy concrete and fibrocrete which are self-condensed powder. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2015. No. 1–2, pp. 110–111. (In Russian).
3. Kalashnikov V.I. How to turn concrete of old generation into highly effective concrete of new generation. *Beton i zhelezobeton*. 2012. No. 1, pp. 82. (In Russian).
4. Kalashnikov V.I., Erofeyev V.T., Tarakanov O.V. The suspension filled concrete mixes for the powder activated concrete of new generation. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2016. No. 4 (688), pp. 30–37. (In Russian).
5. Kalashnikov V.I. Evolution of development of structures and change of durability of concrete. Concrete of the present and future. Part 1. Change of structures and durability of concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 96–103. (In Russian).
6. Kalashnikov V.I. The concept of a strategic development of the concrete of new generation. *BST: Bjulleten' stroitel'noj tehniki*. 2016. No. 12 (988), pp. 48–52. (In Russian).
7. Kalashnikov V.I., Kamburg V.G., Suzdal'tsev O.V., Bodazhkov N.Yu. Evaluation of reotechnological properties of the self-condensed concrete mixes for concrete of new generation. *Regional'naja arhitektura i stroitel'stvo*. 2015. No. 2 (23), pp. 21–26. (In Russian).
8. Kalashnikov V.I., Suzdal'tsev O.V., Dryanin R.A., Sekhposyan G.P. Role of disperse and fine-grained fillers in concrete of new. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2014. No. 7 (667), pp. 11–21. (In Russian).
9. Kalashnikov V.I., Moroz M.N., Tarakanov O.V., Kalashnikov D.V., Suzdal'tsev O.V. New ideas of the mechanism of effect of the supersofteners jointly ground with cement or mineral breeds. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 9, pp. 70–75. (In Russian).
10. Tarakanov O.V., Kalashnikov V.I., Belyakova E.A., Moskvina R.N. The self-condensed concrete of new generation on the basis of local raw material resources. *Regional'naja arhitektura i stroitel'stvo*. 2014. No. 2, pp. 47–53. (In Russian).
11. Kalashnikov V.I., Moskvina R.N., Belyakova E.A., Belyakova V.S., Petukhov A.V. High-dispersity fillers for powder-activated concrete of new generation. *Sistemy. Metody. Tekhnologii*. 2014. No. 2 (22), pp. 113–118. (In Russian).

12. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Тараканов О.В. Суспензионно-наполненные бетонные смеси для порошково-активированных бетонов нового поколения // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2016. № 4 (688). С. 30–37.
13. Калашников В.И., Ананьев С.В., Хвастунов В.Л., Мороз М.Н. Бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности // *Вестник центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук*. 2010. № 14. С. 27.
14. Тараканов О.В., Калашников В.И., Белякова Е.А., Стешкина К.А. Оценка влияния карбонатного микронаполнителя на кинетику начального структурообразования и состав гидратных фаз цементных систем // *Региональная архитектура и строительство*. 2014. № 2. С. 40–46.
15. Тараканов О.В. Бетоны с модифицирующими добавками на основе вторичного сырья. Пенза: Изд-во Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. 2004. 564 с.
16. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 188 с.
17. 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.
12. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Tarakanov O.V. The suspension-filled concrete mixtures for powder-activated concretes of new generation. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2016. No. 4 (688), pp. 30–37. (In Russian).
13. Kalashnikov V.I., Ananyev S.V., Hvastunov V.L., Moroz M.N. Concrete of new generation with a low specific consumption of cement per unit of durability. *Vestnik central'nogo regional'nogo otdelenija Rossijskoj akademii arhitektury i stroitel'nyh nauk*. 2010. No. 14, pp. 27. (In Russian).
14. Tarakanov O.V., Kalashnikov V.I., Belyakova E.A., Steshkina K.A. An impact assessment of a carbonate microfiller on kinetics of initial structurization and structure of hydrate phases of cement systems. *Regional'naja arhitektura i stroitel'stvo*. 2014. No. 2, pp. 40–46. (In Russian).
15. Tarakanov O.V. Betony s modifizirujushhimi dobavkami na osnove vtorichnogo syr'ja [Concrete with the modifying additives on the basis of secondary raw materials]. Penza: Penzenskiy gosudarstvenniy universitet arhitektury i stroitel'stva. 2004. 564 p.
16. Ratinov V.B., Rozenberg T.I. Dobavki v beton [Additives in concrete]. Moscow: Stroyizdat. 1989. 188 p.
17. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Moroz M.N., Troyanov I.Yu., Volodin V.M., Suzdal'tsev O.V. Nanohydro-silicate technologies in concrete production. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 88–91. (In Russian).

СЛОВА ПРОЩАНИЯ

Учителю и партнеру

Моему замечательному другу

Для тольяттинского Опытного завода СМиК Владимир Иванович Калашников был научным руководителем и надежным партнером при организации промышленного производства порошковоактивированных бетонов и самоуплотняющихся щебеночных и песчаных бетонов – бетонов нового поколения. Они позволяют получать отличные прочностные характеристики при уменьшении расхода цемента и использовании в составе разнофракционных отходов дробления горных пород, в том числе известковых. Для Опытного завода СМиК это очень важно, ведь мы географически расположены в непосредственной близости от известковых карьеров (Жигулевские горы).

Когда на заводе встал вопрос о реконструкции производства с целью его оптимизации и перехода на выпуск инновационной продукции, мы обратились за советом к своему учителю – В.И. Калашникову.

По его рекомендации был создан дробильно-сортировочный участок замкнутого цикла с циклонами для отбора мелких фракций, их сушкой и помолом. Под руководством и непосредственным участием Владимира Ивановича в заводской лаборатории производился подбор рецептур бетонных смесей под номенклатуру выпускаемых изделий. Также Владимир Иванович помог подобрать для лаборатории новейшее оборудование, позволяющее проводить все необходимые испытания.

Следующим шагом должна была стать реконструкция бетоносмесительного комплекса с заменой двухвалковых горизонтальных бетономешалок на современные с регулируемой скоростью для турбулентного перемешивания компонентов. К сожалению, эту работу мы будем делать уже без Владимира Ивановича...

Мы всегда будем с благодарностью помнить об этом удивительном человеке, нашем учителе, наставнике, большом ученом, не оторвавшимся от производства.

С.А. Ерёмин, директор
и сотрудники
Опытного завода СМиК,
Тольятти, Самарская обл.

А.П. Пичугин,
д-р техн. наук,
Новосибирск

**Он знал одну лишь думы власть,
Одну, но пламенную страсть...**

Лермонтовские строки как будто написаны с Владимира Ивановича Калашникова. Страсть к бетону – всепоглощающее отношение сопровождало всю его яркую жизнь и результативное творчество в научно-образовательной сфере.

Не могу вспомнить, сколько лет мы были знакомы, периодически встречаясь на конференциях, профессионально обмениваясь взглядами, а иногда дискутируя обсуждая к обоюдной пользе итоги своих, да и чужих работ. Но даже без постоянных личных контактов, теперь уже по обе стороны государственных границ, мы поддерживали друг друга, делились информацией и интересными публикациями. Дорожная карта (как теперь модно называть) привела его многолетнюю деятельность в створ современных мировых веяний и тенденций. Высокофункциональные порошковосодержащие бетоны – последняя, к сожалению, «бетонная страница» недописанной книги творчества большого честного труженика.

А чисто по-человечески, выбирая из коллег, с кем бы пошел в разведку, наверняка выбрал бы Владимира Ивановича Калашникова одним из первых...

Светлая память!

А.В. Ушеров-Маршак, д-р техн. наук, Харьков, Украина

С.Н. ТОЛМАЧЕВ, д-р техн. наук (Tolmach_serg@mail.ru),
Е.А. БЕЛИЧЕНКО, канд. техн. наук (Belichenko_khadi@mail.ru)

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (Украина, 61002, г. Харьков, ул. Петровского, 25)

Влияние вовлеченного воздуха на свойства дорожных бетонов и фибробетонов

Показано влияние дополнительно вовлеченного воздуха на свойства дорожного цементного бетона. Проанализированы результаты исследования различных авторов по влиянию вовлеченного воздуха на прочность бетонов. Отмечены существующие в них противоречия. Приведены новые экспериментальные результаты, показывающие, что существуют интервалы содержания вовлеченного воздуха, в которых прочность бетона снижается до 14% на каждый процент вовлеченного воздуха. Установлено, что дополнительный воздух можно вовлечь в бетон с помощью воздухововлекающих добавок или с помощью полипропиленовой фибры, при этом поровая структура бетона зависит от способа воздухововлечения. В поровой структуре бетонов с полипропиленовой фиброй, но без воздухововлекающих добавок присутствуют более мелкие поры. Их распределение равномернее, а прочность бетона снижается меньше, чем в случае пор, которые образованы за счет воздухововлекающей добавки. Это подтверждают результаты микроскопического анализа. Теоретически обоснованы причины отличия в поровой структуре бетона с фибродобавками.

Ключевые слова: дорожный бетон, фибробетон, воздухововлечение, прочность, морозостойкость, поровая структура.

Для цитирования: Толмачев С.Н., Беличенко Е.А. Влияние вовлеченного воздуха на свойства дорожных бетонов и фибробетонов // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 68–72.

S.N. TOLMACHEV, Doctor of Sciences (Engineering) (Tolmach_serg@mail.ru), E.A. BELICHENKO, Candidate of Sciences (Engineering) (Belichenko_khadi@mail.ru), Kharkov National Automobile and Highway University (25, Petrovskogo Street, 61002, Kharkov, Ukraine)

Influence of Entrained Air on Properties of Road Concrete and Fibrous Concrete

The article shows the influence of additionally entrained air on the properties of road cement concrete. The results of studies of various authors concerning the effect of entrained air on the strength of concretes are analyzed. The existing contradictions in them are noted. New experimental results, which show that there are intervals of the content of entrained air, in which the strength of concrete is reduced by 14% per each percent of entrained air, are presented. It is found that the additional air can be engaged in concrete by using air-entraining additives or using polypropylene fibers at that, the pore structure of the concrete depends on the method of air entrainment. It is proved that in the pore structure of concrete with polypropylene fibers, but without air-entraining additives, smaller pores are present. Their distribution is more uniform, and the strength of the concrete is reduced less than in the case of pores which are formed by an air-entraining agent. This is confirmed by the results of microscopic analysis. Concrete properties are improved in this case. The article gives a theoretical justification of reasons for differences in the pore structure of concrete with fibrous additives.

Keywords: road concrete, fibrous concrete, air entrainment, durability, frost resistance, pore structure.

For citation: Tolmachev S.N., Belichenko E.A. Influence of entrained air on properties of road concrete and fibrous concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 68–72. (In Russian).

В мировой практике дорожного строительства большое внимание по-прежнему уделяется вопросам, связанным с повышением качества и долговечности бетонных покрытий автодорог. В связи с появлением новых, более дорогих компонентов бетонной смеси не остаются в стороне вопросы экономичности, в первую очередь себестоимости бетона. Основными показателями качества бетона являются прочность, водопоглощение, износостойкость и морозостойкость покрытий. Все они зависят не только от качества составляющих бетонной смеси, но и от формирующейся структуры, в первую очередь поровой. Управление характером поровой структуры бетона можно эффективно осуществлять путем регулирования вида и количества применяемых химических добавок и, по мнению авторов, полипропиленовой или базальтовой фибры.

Известно, что увеличение пористости бетона приводит к снижению его прочности. Поэтому при подборе состава тяжелых бетонов стараются обеспечить максимальную плотность для затвердевших бетонов. Дорожные и аэродромные бетоны являются исключением из правил, поскольку в их состав вводят химические добавки, способствующие дополнительному воздухововлечению, что приводит к некоторому снижению прочности, но обеспечивает повышение морозостойкости. Принято считать, что увеличение содержания вовлеченного воздуха на 1% приводит к снижению прочности бетона при сжатии на 4–5% [1]. Поэтому улучшение показателей можно получить за счет изменения свойств порового пространства. Например, в статье [2] показано, что применение лигносульфонатных пластификаторов-модуляторов (ЛПМ) в комплексе с воздухововлекающей добавкой СНВ позво-

ляет получать бетоны транспортного назначения с морозостойкостью выше, чем у бетонов, содержащих комплекс С-3+СНВ. Это, по предположению авторов, можно объяснить более мелкими и более равномерно распределенными пузырьками воздушной фазы.

Поэтому важным является не просто вовлечение дополнительного количества воздуха, но и одновременная модификация поровой структуры.

В последнее время появились результаты исследования прочности бетонов, в составе которых кроме пластифицирующей и воздухововлекающей добавок находится микронаполнитель [3]. Показано, что прочность бетонов с этими добавками из смесей с ОК=1–3 см и низким В/Ц=0,31–0,33 при изменении содержания вовлеченного воздуха меняется различным образом. Зависимость прочности бетона от содержания вовлеченного воздуха [3] приведена в табл. 1.

Эти результаты не могут не вызвать сомнения, так как в них есть очевидные противоречия. Например, при увеличении содержания вовлеченного воздуха с 5 до 7,8%

Таблица 1

Воздухововлечение, %	$R_{сж}^{28}$, МПа	$R_{изг}^{28}$, МПа
6,5	51,2	4,69
5	57,6	4,83
7,8	58,8	4,86
5,4	66,4	5
5,8	65,4	4,87
6,6	49,4	4,16

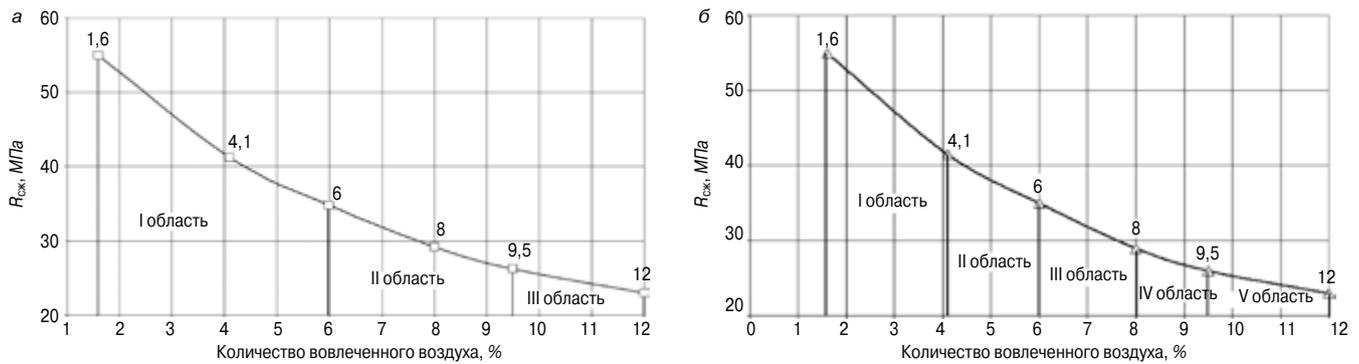


Рис. 1. Изменение прочности бетонов при сжатии от количества вовлеченного воздуха: а – по данным [4]; б – по исследования авторов

прочность возрастает. С другой стороны, при меньшем увеличении воздухоудержания (5,8–6,6%) прочность падает, причем очень существенно – на 32%. Маловероятно, что эти противоречия можно объяснить различием в минеральном составе применяемых микронаполнителей. Тем более что аналогичные противоречия показаны авторами и в составах, содержащих базальтовую фибру.

Подобные различия в характере влияния воздухоудержания на свойства бетона требуют соответствующих уточнений.

Рекомендуемое содержание вовлеченного воздуха в дорожных и аэродромных бетонах составляет 4–6%, что отмечается в большинстве проектов. Однако в действующем в Украине ВБН В.2.3-218-008–97 на проектирование и строительство жестких дорожных одежд указано, что объем вовлеченного воздуха в бетонах для верхнего слоя дорожного покрытия должен находиться в пределах 5–7% для тяжелого бетона и 2–7% для мелкозернистого. Это расширяет рамки рекомендуемых пределов воздухоудержания. Для нижнего слоя двухслойного покрытия эти пределы еще более расплывчаты: 3–5% для тяжелого бетона и 1–12% (!) для мелкозернистого. Важно отметить, что содержание вовлеченного воздуха до 12% в дорожных и аэродромных бетонах в принципе невозможно, так как в этом случае мы имеем дело с облегченными или даже легкими бетонами. При таком дополнительном воздухоудержании их плотность не превысит 1900–2000 кг/м³. Но если рассматривать только верхний слой покрытия, то для мелкозернистого бетона разброс 2–7% вовлеченного воздуха представляется абсурдным. Непонятно, исходя из чего назначался этот интервал воздухоудержания. Как повлияет такое содержание вовлеченного воздуха на физико-механические свойства дорожного бетона?

В последние десятилетия для изготовления различных по назначению бетонов, в том числе и дорожных, достаточно широкое применение нашли полипропиленовая и базальтовая фибра. Имеются сведения о том, что при перемешивании полипропиленовая фибра может вовлекать дополнительный воздух. Однако точные сведения о величине этого воздухоудержания, характере формируемой пористости и ее влиянии на свойства бетона отсутствуют, что также требует уточнения.

Целью приведенных исследований являлось изучение характера влияния воздухоудержания на свойства бетонов, содержащих полипропиленовую фибру и без нее.

Для оценки влияния количества вовлеченного в бетонную смесь воздуха на прочность бетона можно привести результаты проведенных исследований [4]. Количество вовлеченного воздуха в бетонах, которое регулировали с помощью изменения расхода воздухоудерживающей добавки, изменяли от 1,6 до 12% (рис. 1, а). Первоначально при анализе результатов были выделены три основные области, в которых изменение прочности бетона происходит по-разному.

Область I (содержание вовлеченного воздуха 1,6–6%). В этом диапазоне воздухоудержания каждый дополнительно вовлеченный процент воздуха приводит к снижению прочности в среднем на 13%. В области II при содержании вовлеченного воздуха 6–9,5% на 1% дополнительно воздухоудержания прочность бетона уменьшается на 9%. В области III при содержании вовлеченного воздуха 9,5–12% на каждый дополнительный процент воздухоудержания прочность бетона уменьшается на 7%. Следует отметить, что во всех трех областях снижение прочности при дополнительном воздухоудержании оказалось больше, чем принято считать.

Эти области воздухоудержания были выделены исходя из рекомендаций по воздухоудержанию (оптимальным считается содержание вовлеченного воздуха 4–6%). Для более точной оценки влияния дополнительного воздухоудержания на прочность дорожных бетонов по этой зависимости следует выделить не три, а пять областей: 1,6–4,1%; 4,1–6%; 6–8%; 8–9,5% и более (рис. 1, б). Учитывая мировой опыт и рекомендации по дополнительному воздухоудержанию в бетонную смесь для дорожных и аэродромных бетонов, следует рассматривать диапазон 1,6–8%, так как во всех нормативах дополнительное воздухоудержание ограничено 7%.

Можно отметить, что в интервале 1,6–4,1% прочность бетона снижается на 13,7% на каждый процент вовлеченного воздуха. В интервале 4,1–6% прочность снижается в меньшей степени – на 8%, а в следующем интервале (6–8%) на каждый процент воздухоудержания прочность бетона уменьшается на 10%. Поэтому наиболее опасным с точки зрения снижения прочности бетона является интервал, в котором содержание дополнительно вовлеченного воздуха составляет 1,6–4,1%.

Если рассматривать общее уменьшение прочности бетона, то при 5% вовлеченного воздуха прочность бетона снижается на 48% (по сравнению с бетоном, содержащим 1,6% воздуха, т. е. без воздухоудерживающей добавки). При 3,5% вовлеченного воздуха прочность снижается на 26%. Если учитывать, что 2–3% прочности соответствуют изменению расхода цемента на 1%, то, в первом случае, при традиционно требуемом для дорожных бетонов воздухоудержании на уровне 5–5,5% расход вяжущего необходимо увеличить на 16–24%. При среднем содержании цемента в бетоне для верхнего слоя покрытия дорог 360–380 кг/м³ это составит 58–91 кг/м³. При стоимости цемента около 74 дол. США/т себестоимость 1 м³ бетонной смеси возрастает на 4,3–6,74 дол. США.

Исходя из данных графика (рис. 1, а) при воздухоудержании около 3,5% перерасход цемента составит примерно 37 кг/м³, или 2,64 дол. США, что значительно меньше, чем в предыдущем случае.

Следует отметить, что общеизвестной причиной снижения прочности бетонов является увеличение в первую очередь общей и открытой пористости.

Таблица 2

Количество вовлеченного воздуха, %	Прочность при сжатии после 28 сут $R_{сж}$, МПа	Водопоглощение W , мас. %	$K_{мрз}$ после числа циклов	
			200	300
3,6	43,1	2,5	1,04	0,96
5,6	36,8	2,9	1,1	0,97

Примечание. В состав бетонной смеси входит комплекс суперпластификатор + воздухововлекающая добавка.

Исследования, проведенные авторами, при научном сопровождении строительства участков бетонных дорог и площадок в период 2005–2015 гг. показали, что при содержании в бетонной смеси вовлеченного воздуха в количестве 3,4–3,7% морозостойкость бетонов соответствует марке не ниже F300 (табл. 2). Обследование этих участков в 2016 г. показало, что они находятся в удовлетворительном состоянии. Прочность бетонов с воздухововлечением 5,6% на 15% меньше, чем бетонов с содержанием воздуха 3,5%. Водопоглощение состава с большим воздухововлечением больше на 16%, что можно объяснить частичным увеличением открытой пористости, которое сопровождает рост воздухововлечения. Коэффициенты морозостойкости после 200 и 300 циклов замораживания-оттаивания обоих составов не ниже 0,95, что выше, чем в бетонах с большим количеством воздуха.

Свойства бетонов с различным количеством вовлеченного воздуха приведены в табл. 2.

Важным следствием этих практических исследований является то, что прочность бетона состава с меньшим воздухововлечением соответствует марке М450, а с более высоким – марке М350. Кроме экономии цемента снижение количества вовлеченного воздуха позволит расширить область применения таких бетонов.

Исследования показали, что увеличение количества вовлеченного воздуха за счет традиционного применения воздухововлекающих добавок приводит также к увеличению числа открытых пор и возрастанию их среднего радиуса.

Другим способом улучшения свойств бетона, в том числе морозостойкости, является введение фибры. Однако это объясняют обычно, так же как и в [5], лучшей адгезией волокон к цементной матрице. Как было показано в исследованиях [4], применение полипропиленовой фибры приводит к дополнительному воздухововлечению. В табл. 3 приведены результаты исследований по воздухововлечению в зависимости от добавок в бетонных смесях.

Данные табл. 3 показывают, что применение воздухововлекающей добавки обеспечивает необходимый уровень содержания дополнительного воздуха (4,6% при 0,1% добавки). При введении комплекса суперпластификатор + воздухововлекающая добавка содержание вовлеченного воздуха возрастает, что связано со слабой воздухововлекающей способностью суперпластификаторов.

Установлено, что к повышению содержания вовлеченного воздуха приводит также введение полипропиленовой фибры (до 4,2%). Учитывая воздухововлекающую способность всех трех добавок, их совместное введение в бетонную смесь должно привести к значительному воздухововлечению, что подтвердили результаты исследований (табл. 3) – количество воздуха возросло до 6,6%. Это количество превышает рекомендуемые пределы и может привести к значительному снижению прочности бетона, особенно если дополнительно вовлеченный воздух образует крупную пористость. Учитывая то, что полипропиленовая фибра представляет собой достаточно прочные волокна, можно предположить, что эти волокна при перемешивании будут способство-

Таблица 3

Вид и количество добавки	Содержание вовлеченного воздуха, %
ВВ, 0,1% от $m_{ц}$	4,6
СП 0,7% + ВВ 0,1% от $m_{ц}$	5,2
Ф 0,24% от $m_{ц}$	4,2
СП 0,7% + ВВ 0,1% + Ф 0,24% от $m_{ц}$	6,8

Примечание. ВВ – воздухововлекающая добавка Sika Mix Plus; СП – суперпластификатор Sika 2508; Ф – фибра полипропиленовая; $m_{ц}$ – масса цемента.

вать разрушению в первую очередь крупных воздушных пузырьков.

Исследования, проведенные А. Шелудько и Дуйвисом [6], показали, что минимальная толщина пленки в водном растворе олеата натрия, образующей пузырек воздуха, составляет 40Å, а в водном растворе смачивателя ОП-7 – в два раза больше, примерно 85Å [6]. Толщина этих пленок в два раза больше длины молекулы ПАВ и, так же как поверхностное натяжение, зависит от концентрации ПАВ.

По данным ГОСТ 8433, при концентрации раствора ОП-7 $C = 0,5\%$ его поверхностное натяжение составляет $\sigma = 35 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Для олеата натрия при $C = 0,1\%$ $\sigma \approx 30 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а при $C = 0,05\%$ поверхностное натяжение увеличивается до $\sigma \approx 40 \cdot 10^{-3}$ Н/м [7].

Известно, что в устойчивой пене (которую создают с помощью пенообразователя типа олеата натрия или ОП-7) отдельные ее пузырьки со временем могут изменять свои размеры [6]. При этом размеры мелких пузырьков всегда уменьшаются, а крупных – увеличиваются. Это происходит, так как газ в мелких пузырьках испытывает большее давление, чем газ в крупных пузырьках. Такое давление направлено наружу пузырька и стремится уравняться с внешним давлением, направленным внутрь пузырька за счет диффузии газа через жидкую пленку. В соответствии с уравнением Лапласа [8] капиллярное давление возрастает с уменьшением радиуса пузырька и увеличением поверхностного натяжения:

$$\Delta p = 4\sigma/R.$$

Коэффициент 4 учитывает то, что пузырек имеет две поверхности – внутреннюю и внешнюю.

При неизменном σ это давление зависит от радиуса, значит, с увеличением радиуса становится меньше, что приводит к возможности роста размера пузырька. И наоборот, при малых радиусах оно возрастает, происходит сжатие пузырька.

Необходимо учитывать также то, что при перемешивании бетонной смеси, содержащей пузырьки вовлеченного воздуха, наблюдается разрушение наиболее крупных пузырьков именно в силу того, что с увеличением радиуса пузырька происходит уменьшение величины капиллярного давления. При этом стабильность (устойчивость) пузырька снижается. Приложение в этот момент к пузырьку внешнего давления приводит к его разрушению. Учитывая то, что полипропиленовая фибра представляет собой волокна диаметром около 5 мкм,

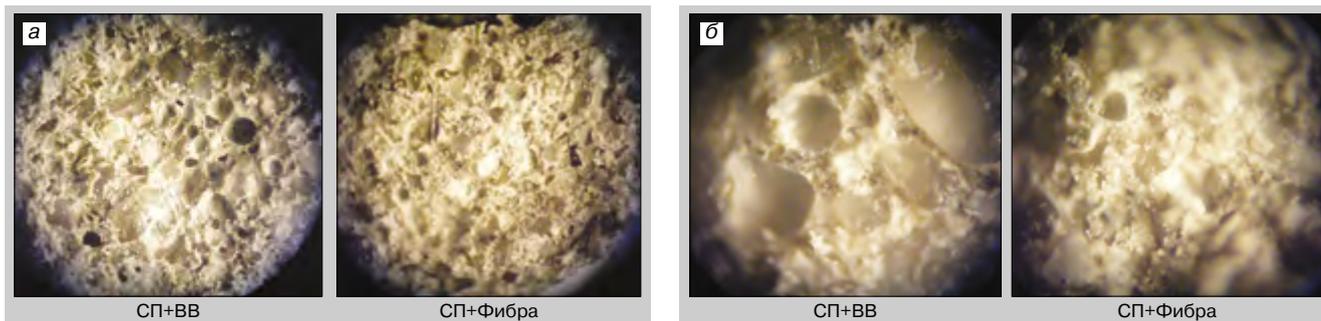


Рис. 2. Структура бетона с добавками: а – увеличение 32×; б – увеличение 100×

удельное давление, оказываемое такими волокнами при перемешивании, достаточно большое и может приводить к дополнительному разрушению пузырьков вовлеченного воздуха, в первую очередь крупных. С другой стороны, фибра способствует дополнительному воздухоовлечению, но размеры этих пузырьков воздуха должны отличаться большей однородностью и быть меньшего радиуса.

Высказанное подтверждают данные изменения количества вовлеченного воздуха с различными добавками (табл. 2). Например, при введении в состав бетонной смеси одновременно суперпластификатора, воздухововлекающей добавки и фибры количество вовлеченного воздуха возрастает неаддитивно.

Данные оптической микроскопии сколов растворной части бетона, содержащих суперпластификатор в комплексе с воздухововлекающей добавкой или фиброй, подтвердили высказанное предположение о том, что введение фибры при перемешивании смеси способствует разрушению крупных воздушных пузырьков (рис. 2). Очевидно, что в бетоне, содержащем суперпластификатор Sika 2508 и воздухововлекающую добавку Sika Mix Plus, вместе с мелкими воздушными пузырьками присутствуют также крупные, которые и снижают прочность бетона (рис. 2). В отличие от этого в бетоне без Sika Mix Plus, но содержащем полипропиленовую фибру, количество вовлеченного воздуха меньше (что согласуется с данными табл. 2), и он представлен пузырьками малого диаметра (около 6 мкм).

Некоторым объяснением большей однородности и более высокой устойчивости вовлеченных фиброй воздушных пузырьков может служить то, что увеличение вязкости среды приводит к повышению устойчивости пены. Если считать, что введение воздухововлекающего ПАВ будет способствовать некоторому снижению вязкости бетонной смеси, а введение фибры приводит, как известно, к повышению вязкости, то относительно более вязкая смесь обеспечит большую стабильность содержащихся в ней воздушных пузырьков.

В рассматриваемых системах есть еще один компонент бетонной смеси, который влияет на стабильность воздушного пузырька, – это суперпластификатор. Повышению устойчивости воздушных пузырьков будет способствовать так называемый эффект Гиббса, который проявляется только в средах с ПАВ [6]. Он объясняется наличием у пленки, ограничивающей пузырек, достаточно высокой вязкости в поверхностном слое. Повышенная вязкость обусловлена существованием приповерхностного двойного электрического слоя. В этом случае имеется некоторое противоречие: с одной стороны, согласно формуле Лапласа при снижении поверхностного натяжения облегчается возможность деформирования и разрушения воздушного пузырька, а с другой – установлено, что основную роль играет способность пленки повышать или понижать поверхностное натяжение при локальных деформациях. Эту спо-

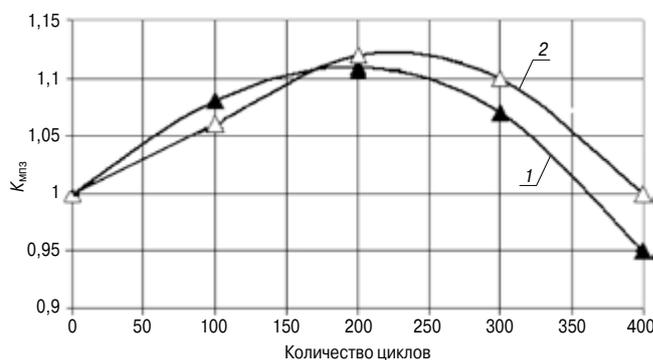


Рис. 3. Морозостойкость бетонов с разными добавками: 1 – состав с СП+Ф; 2 – состав с СП+ВВ

собность Гиббс называл «эффективной упругостью пленки». Она заключается в том, что если один участок пленки подвержен растяжению, то происходит увеличение его поверхности, а значит, концентрация ПАВ на этом участке снизится. Это приведет к повышению поверхностного натяжения на границе раздела фаз и, следовательно, к появлению на этом участке сжимающих усилий, приводящих к упрочнению. Этот эффект проявляется в тем большей степени, чем выше способность пленки быстро изменять поверхностное натяжение при локальном изменении концентрации. Кроме того, данный эффект практически не проявляется в растворах ПАВ, которые имеют постоянное поверхностное натяжение, не зависящее от концентрации, что характерно для ПАВ, обладающих воздухововлекающим действием. Это, например, олеат натрия или же ОП, в которых σ становится неизменной при концентрациях выше 0,1%. Но он может хорошо проявляться в растворах ионогенных ПАВ, например суперпластификаторов. Поэтому воздушные пузырьки, вовлеченные в пластифицированную бетонную смесь за счет полипропиленовой фибры, будут более устойчивыми, чем пузырьки, образованные действием воздухововлекающей добавки. Большая устойчивость воздушных пузырьков в присутствии фибры подтверждена и в других исследованиях [9]. Авторы объясняют это лучшим сцеплением между ними и протяженными волокнами фибры.

Данные табл. 4 также подтверждают вышеизложенное. При примерно одинаковом количестве вовлеченного воздуха бетон, содержащий комплекс СП+ВВ, имеет на 2% меньшую плотность и на 11% меньшую прочность по сравнению с бетоном, содержащим комплекс СП+Ф. О меньшем содержании крупных пор свидетельствует также несколько большее водопоглощение таких бетонов.

Прямое исследование морозостойкости бетонов, содержащих указанные комплексы добавок, показало, что их морозостойкость соответствует марке F400 (рис. 3). Несмотря на то что коэффициент морозостойкости после 400 циклов испытаний у бетонов, содержащих

Таблица 4

Показатели	СП+Ф+ВВ	СП+Ф	СП+ВВ
Воздухововлечение, %	6,6	4,6	4,8
Прочность, МПа	41,4	49,7	44,1
Плотность, кг/м ³	2330	2400	2360
Истираемость, г/см ²	0,3	0,25	0,3
Водопоглощение W_m , мас. %	2,8	2	2,3

СП+Ф, несколько ниже, чем у бетонов с комплексом СП+ВВ, особое внимание вызывают лучшие показатели прочности, водопоглощения и истираемости в бетонах, содержащих комплекс СП+Ф, что весьма важно для дорожных и аэродромных бетонов. В реальных условиях эксплуатации эти показатели будут способствовать повышению долговечности таких бетонов.

Проведенный расчет капиллярного давления, возникающего в воздушных пузырьках, показал, что в системе СП+ВВ средний диаметр пузырьков составляет 15 мкм, а в системе СП+Ф он уменьшен до 6 мкм (рис. 2).

По результатам, полученным авторами, поверхностное натяжение на границе раздела фаз «водный раствор ПАВ – воздух» при концентрации СП Sika 2508 1% составляет $\sigma = 0,047$ Н/м. Поверхностное натяжение при концентрации воздухововлекающей добавки Sika Mix Plus 0,25% составляет $\sigma = 0,062$ Н/м. Величина поверхностного натяжения водного раствора СП1%+ВВ0,25% указанных концентраций составляет $\sigma = 0,043$ Н/м.

Тогда для системы СП1%+ВВ0,25% $\Delta p = 4\sigma/R = 4 \cdot 0,043 / 7,5 \cdot 10^{-6} = 22930$ Па, или 22,9 кПа.

Для системы СП+Ф $\Delta p = 4\sigma/R = 4 \cdot 0,047 / 3 \cdot 10^{-6} = 62666$, или 62,7 кПа.

Список литературы

1. Толмачев С.Н., Бражник А.В. Снижение прочности бетона при введении воздухововлекающих добавок в бетонную смесь. *Современные проблемы строительства и жизнеобеспечения: безопасность, качество, энерго- и ресурсосбережение: Сб. трудов III Всероссийской науч.-практ. конф.* Якутск: Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Амосова, 2014. С. 369–373.
2. Шитиков Е.С., Кириллов А.М., Феднер Л.А., Ефимов С.Н., Самохвалов А.Б. Лигносulfонатные пластификаторы нового типа для бетонных смесей и бетонов различного назначения // *Строительные материалы*. 2002. № 6. С. 36–38.
3. Красникова Н.М., Морозов Н.М., Хохряков О.В., Хозин В.Г. Оптимизация состава цементного бетона для аэродромных покрытий // *Известия КГАСУ*. 2014. № 2 (28). С. 166–172.
4. Бражник А.В. Монолитные дорожные цементные бетоны высокой морозостойкости с органоминеральным комплексом и фиброй. Дисс...канд. техн. наук. Харьков, 2015. 151 с.
5. Василик П.Г., Голубев И.В. Применение волокон в сухих строительных смесях // *Строительные материалы*. 2002. № 9. С. 26–27.
6. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
7. Парфенова Л.Н., Труфанова М.В., Селянина С.Б. и др. Гидродинамические и поверхностно-активные свойства гуматов // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 12. Ч. 7. С. 1411–1417.
8. Козлов Д.В. Основы гидрофизики. М.: МГУП, 2004. 300 с.
9. Моргун Л.В., Моргун В.Н. Влияние дисперсного армирования на агрегативную устойчивость пенобетонных смесей // *Строительные материалы*. 2003. № 1. С. 33–35.

То есть капиллярное давление в воздушных пузырьках при введении в состав бетонной смеси полипропиленовой фибры в 2,74 раза выше, чем в пузырьках, образованных воздухововлекающей добавкой. Это подтверждает большую устойчивость таких пузырьков.

Выводы.

1. Показано, что введение в состав бетонной смеси воздухововлекающих добавок приводит к снижению прочности бетонов. Выделено несколько диапазонов содержания вовлеченного воздуха, в которых на каждый процент воздухововлечения прочность бетона снижается от 8 до 13,7%. Установлено, что в наибольшей степени это касается интервала воздухововлечения 1,6–4,1%.

2. Экспериментально установлено и доказано, что уменьшение содержания вовлеченного воздуха с 5,6 до 3,5% не снижает морозостойкости бетонов при 300 циклах испытаний, но повышает их прочность и снижает водопоглощение на 16%.

3. Выявлено, что применение полипропиленовой фибры вместо воздухововлекающей добавки позволяет обеспечить необходимое воздухововлечение при одновременном улучшении эксплуатационных свойств бетона. Это обусловлено формированием более однородной и мелкопористой поровой структуры за счет действия введенной фибры. Подтверждено, что применение полипропиленовой фибры позволяет при необходимости уменьшить расход воздухововлекающей добавки.

4. Теоретически обосновано и расчетным путем доказано положительное влияние суперпластификаторов совместно с полипропиленовой фиброй на повышение стабильности существования воздушных пузырьков по сравнению с системой суперпластификатор – воздухововлекающая добавка.

References

1. Tolmachev S.N., Brazhnik A.V. Decrease in durability of concrete at introduction of the airinvolving additives to concrete mix. *Modern problems of construction and life support: safety, quality, power- and resource-saving: collection of works III of the All-Russian scientific and practical conference*. Yakutsk: Severo-Vostochnyi federal'nyi universitet im. M.K. Amosova. 2014. pp. 369–373. (In Russian).
2. Shitikov E.S., Kirillov A.M., Fedner L.A., Efimov S.N., Samokhvalov A.B. Lignosulfonatny softeners of new type for concrete mixes and concrete of different function. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2002. No. 6. pp. 36–38. (In Russian).
3. Krasnikova N.M., Morozov N.M., Khokhryakov O.V., Khozin V.G. Optimization of composition of cement concrete for airfield coverings. *Izvestiya KGASU*. 2014. No. 2 (28), pp. 166–172. (In Russian).
4. Brazhnik G.V. High frost resistance monolithic road cement concrete with a organomineral complex and fibers. Cand. Diss. (Engineering). Kharkov. 2015. 151 p.
5. Vasilik P.G., Golubev I.V. Use of fibers in dry construction mixes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2002. No. 9, pp. 26–27. (In Russian).
6. Voyutskii S.S. Kurs kolloidnoi khimii [Course of colloidal chemistry]. Moscow: Khimiya, 1975. 512 с.
7. Parfenova L.N., Trufanova M.V., Selyanina S.B. i dr. Hydrodynamic and surface-active properties of humates. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2014. No. 12. Vol. 7, pp. 1411–1417. (In Russian).
8. Kozlov D.V. Osnovy gidrofiziki [Fundamentals of hydrophysics]. Moscow: MGYP, 2004. 300 p.
9. Morgun L.V., Morgun V.N. Influence of disperse reinforcing on aggregate stability of foam-concrete mixes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2003. No. 1, pp. 33–35. (In Russian).

УДК 691.328

Т.А. МУХАМЕДИЕВ, д-р техн. наук (Takhir50@rambler.ru), А.И. ЗВЕЗДОВ, д-р техн. наук

АО «Научно-исследовательский центр «Строительство» (АО «НИЦ «Строительство») (109428, г. Москва, ул. 2-я Институтская, 6)

Особенности расчета прочности железобетонных конструкций, усиленных композитными материалами

Изложены особенности расчета прочности железобетонных конструкций, усиленных армированием элементами в виде холстов, ламинатов или сеток из композитных материалов. Представлены указания по расчету прочности по нормальным сечениям изгибаемых и сжатых элементов методом предельных усилий и по деформационной модели, а также по расчету прочности по наклонным сечениям. Приведены зависимости для учета особенностей расчета усиленных композитными материалами железобетонных конструкций. Представлено сопоставление результатов расчета опытных образцов по прочности нормальных сечений методом предельных усилий и по деформационной модели с результатами экспериментальных исследований. Приведено сопоставление расчетных значений несущей способности опытных образцов по наклонному сечению в общей сложности в обработку включено около 850 образцов, испытанных на изгиб, на сжатие и на действие поперечной силы. Выполнена оценка точности предлагаемых методик расчета.

Ключевые слова: железобетонные конструкции, армирование, композитные материалы, усиление, арматура, нормальное сечение, наклонное сечение, расчет прочности.

Для цитирования: Мухамедиев Т.А., Звездов А.И. Особенности расчета прочности железобетонных конструкций, усиленных композитными материалами // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 73–77.

T.A. MUKHAMEDIEV, Doctor of Sciences (Engineering) (Takhir50@rambler.ru), A.I. ZVEZDOV, Doctor of Sciences (Engineering)
JSC Research Center of Construction (6, 2nd Institut'skaya Street, Moscow, 109428, Russian Federation)

Features of Calculation of Durability of Reinforced Concrete Structures Strengthened with Composite Materials

Features of calculating the durability of reinforced concrete structures strengthened with reinforcement elements in the form of canvases, laminates, and meshes from composite materials are described. Instructions for calculating the strength of normal cross-sections of flexible and compressed elements by the method of limit forces and according to the deformation model, as well as calculating the strength of oblique sections are presented. Dependences for accounting the features of calculation of reinforced concrete structures strengthened with composite materials are also presented. The comparison of results of the strength calculation of experimental samples of normal sections by the method of limit forces and according to the deformation model with the results of experimental studies is made. The comparison of calculation values of bearing capacity of experimental samples along the oblique section is presented. In total, the processing included about 850 samples which were tested for bending, compression, and action of transverse force. The assessment of the accuracy of proposed calculation methods is made.

Keywords: reinforced concrete structures, reinforcing, composite materials, strengthening, reinforcement, normal section, oblique section, strength calculation.

For citation: Mukhamediev T.A., Zvezdov A.I. Features of calculation of durability of reinforced concrete structures strengthened with composite materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 73–77. (In Russian).

В последние годы усиление железобетонных конструкций успешно производится с использованием современных композитных материалов [1–13]. Усиление обычно осуществляется путем устройства системы внешнего армирования из элементов, изготовленных из композитных материалов – холстов, ламинатов или сеток. Для проектирования такого вида усиления коллективом из специалистов НИИЖБ им. А.А. Гвоздева совместно со специалистами ряда специализированных организаций разработан специальный Свод правил СП 164.1325800.2014 «Усиление железобетонных конструкций композитными материалами. Правила проектирования». СП 164.1325800.2014 охватывает железобетонные конструкции, усиленные по нормальным сечениям путем устройства внешнего армирования в направлении продольной оси или путем устройства обоймы внешним армированием в поперечном направлении, а также усиленные по наклонным сечениям поперечными хомутами. Указания свода правил разработаны на основе анализа результатов экспериментальных исследований железобетонных конструкций, усиленных композитными материалами. Методики расчета прочности усиленных конструкций построены на расчетных моделях СП 63.13330.2012 «Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения», принятых для железобетонных конструкций, но с учетом особенностей работы элементов усиления. Основные положения СП 164.1325800.2014, учитывающие особенности расчета усиленных композитными

материалами железобетонных конструкций, приняты следующими.

Методики расчета усиленных конструкций по прочности построены с учетом начального напряженно-деформированного состояния конструкции перед ее усилением. Значения начальной относительной деформации существующей стальной арматуры ε_s^0 и начальной относительной деформации сжатой грани бетона ε_b^0 перед усилением изгибаемых и внецентренно сжатых конструкций рекомендовано определять по соотношениям теории упругости, но с учетом неупругих свойств бетона при сжатии и отсутствия или наличия трещин в растянутой зоне сечения конструкции.

Как и в СП 63.13330.2012, в качестве основного метода расчета по прочности нормальных сечений железобетонной конструкции, усиленной внешним армированием, принят метод расчета с использованием диаграмм деформирования бетона, стальной арматуры и композитного материала, а для частных случаев формы поперечного сечения конструкции и силовых воздействий допущено использовать метод предельных усилий.

Расчетные зависимости для учета особенностей работы усиленных композитными материалами конструкций приняты на основе анализа результатов обработки экспериментальных исследований и с учетом рекомендаций, принятых в американских и европейских нормах. Собранная экспериментальная база, по которой проверяли принятые в СП 164.1325800.2014 расчетные зависимости, состояла из опытных образ-

цов, испытанных зарубежными и отечественными исследователями.

Зависимости для расчета по прочности нормальных сечений изгибаемых и внецентренно сжатых конструкций методом предельных усилий установлены исходя из предпосылок СП 63.13330.2012 и следующего дополнительного ограничения:

$$R_f \leq (\varepsilon_{s2} - \varepsilon_s^0) \cdot E_f, \quad (1)$$

где ε_{s2} – предельное значение относительной деформации стальной арматуры, принимаемое по указаниям СП 63.13330.2012.

Значение граничной относительной высоты сжатой зоны ξ_{Rf} , при котором предельное состояние элемента наступает одновременно с достижением в композитном материале значения напряжения, равного расчетному значению сопротивления R_f , установлено с учетом начального напряженно-деформированного состояния конструкции перед ее усилением:

$$\xi_{Rf} = \frac{\omega}{1 + \frac{\varepsilon_{fu} + \varepsilon_b^0}{\varepsilon_{b2}}}, \quad (2)$$

где ω – характеристика сжатой зоны бетона, принимаемая для тяжелого бетона классов до В60 включительно равной 0,8, а для тяжелого бетона классов В70 – В100 и для мелкозернистого бетона – 0,7; ε_{fu} – расчетное значение предельных относительных деформаций композитного материала, вычисляемое при расчетном значении его сопротивления растяжению; ε_{b2} – относительные деформации сжатого бетона при напряжениях R_b , принимаемые по указаниям СП 63.13330.2012.

Зависимости для расчета по прочности нормальных сечений изгибаемых и внецентренно сжатых конструкций методом предельных усилий приняты в виде, представленном в СП 63.13330.2012 для конструкций со стальной арматурой, но с учетом работы элементов усиления.

При нарушении условия (1) расчет изгибаемых и внецентренно сжатых конструкций по прочности нормальных сечений рекомендуется выполнять без учета существующей стальной арматуры.

Для расчета по прочности нормальных сечений с использованием диаграмм деформирования бетона, арматуры и композитного материала принята представленная в СП 63.13330.2012 общая система физических соотношений, устанавливающая связь усилий с кривизнами и относительной деформацией продольной оси элемента. При этом жесткостные коэффициенты в системе физических соотношений в СП установлены с учетом работы элементов усиления и линейной связи между продольными напряжениями и относительными деформациями композитного материала.

Расчет по прочности нормальных сечений усиленных конструкций на основе диаграмм деформирования материалов выполняют в два этапа.

На первом этапе производят расчет напряженно-деформированного состояния конструкции без учета элементов усиления – на нагрузки, действующие на конструкцию до ее усиления. В результате расчета определяют начальные значения кривизны продольной оси сечения и относительных деформаций бетона и существующей стальной арматуры, которые затем учитываются на втором этапе расчета.

На втором этапе выполняют расчет по прочности нормальных сечений с учетом элементов усиления и начального напряженно-деформированного состояния конструкции.

Расчет нормальных сечений по прочности на основе диаграмм деформирования материалов производят из

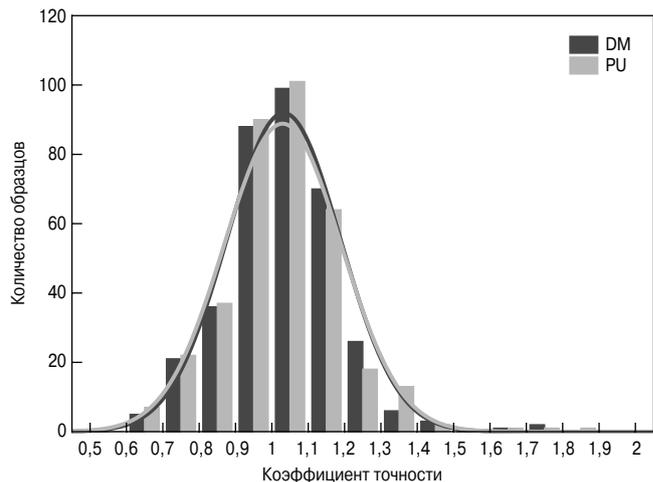


Рис. 1. Распределение коэффициентов точности расчета опытных образцов, испытанных на изгиб: DM – расчет по диаграммному методу; PU – расчет по методу предельных усилий

условий, установленных в СП 63.13330.2012, и дополнительного условия:

$$\varepsilon_f - \varepsilon_{bt}^0 \leq \varepsilon_{fu}, \quad (3)$$

где ε_f – относительные деформации во внешней арматуре из композитного материала.

Изложенные методики расчета изгибаемых элементов были проверены путем расчета опытных образцов, выполненного канд. техн. наук Д.В. Кузевановым. Расчет опытных образцов по прочности нормальных сечений был выполнен как методом предельных усилий, так и по методу расчета на основе диаграмм деформирования материалов. В общей сложности в обработку включено 397 образцов, испытанных на изгиб, и 401 образец, испытанный на сжатие.

Для опытных образцов, испытанных на изгиб, разрушение вследствие разрыва композита или разрушения сжатой зоны бетона установлено в 58 случаях, разрушение вследствие отслаивания концевых участков композита – в 186 случаях, а разрушение с отслаиванием композита в середине балок – в 153 случаях.

На рис. 1 представлены результаты расчета изгибаемых образцов в виде распределения коэффициента точности расчета, представляющего собой отношение фактического значения несущей способности опытного образца к расчетному. Среднее значение коэффициента точности расчета составило 1,03 при стандартном отклонении 0,16. Среднее расхождение результатов расчетов, выполненных по диаграммному методу, и расчетов по методу предельных усилий составило 2%.

Расчет по прочности сечений сжатых элементов, усиленных путем устройства обоймы из композитных материалов, производят путем учета повышения прочности бетона при объемном напряженном состоянии.

На основании обработки результатов экспериментальных исследований расчетные значения сопротивления бетона сжатию в осевом направлении рекомендовано определять по формуле:

$$R_{b3} = R_b + k_{ef} \cdot k_e \cdot R_f \cdot \mu_f, \quad (4)$$

где k_{ef} и k_e – соответственно коэффициент эффективности обоймы и коэффициент, учитывающий наличие разрывов по высоте обоймы; коэффициенты рекомендовано вычислять по зависимостям ACI 440.2R-02 «Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening of Concrete

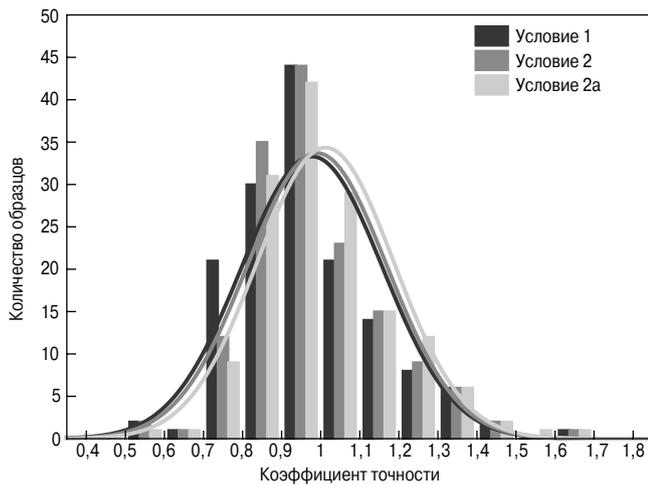


Рис. 2. Распределение коэффициентов точности расчета опытных образцов прямоугольного сечения, испытанных на сжатие: условие 1 – без ограничения произведения k_{ef} и k_e ; условие 2 – с ограничением величиной 0,55; условие 2а – с ограничением величиной 0,5

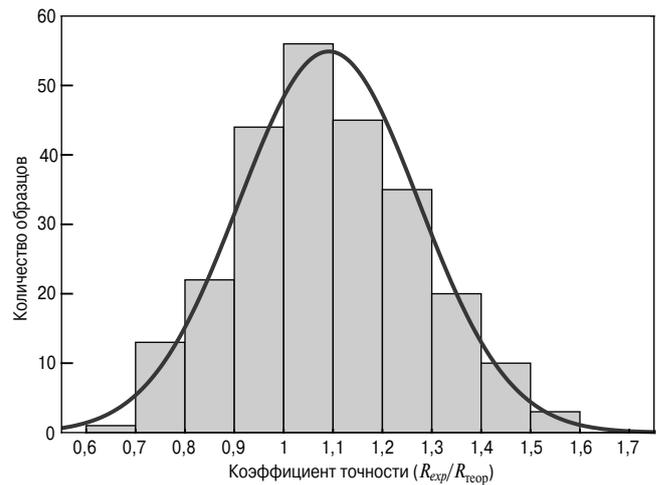


Рис. 3. Распределение коэффициентов точности расчета опытных образцов круглого сечения, испытанных на сжатие

Structures» (American Concrete Institute (ACI), 2002, Committee 440), которые приняты в несколько скорректированном виде.

При расчете по прочности внецентренно сжатых элементов прямоугольного и круглого сечения в расчетные зависимости вместо параметров R_b и ξ_R подставляются соответственно R_{b3} и ξ_{R3} , определяемые с учетом объемного напряженного состояния бетона:

$$\xi_{R3} = \frac{\omega}{1 + \frac{\varepsilon_{s,el}}{\varepsilon_{b3}}}; \quad (5)$$

$$\varepsilon_{b3} = \varepsilon_{b2} + 2\mu_f \frac{R_{f,n}}{E_b}. \quad (6)$$

Методика расчета была проверена путем сопоставления расчетных и опытных значений несущей способности опытных образцов, усиленных путем устройства обоймы из композитных материалов, и испытанных на сжатие. Экспериментальная база состояла из 249 образцов с круглой и 152 образца с прямоугольной формой поперечного сечения.

Расчет опытных образцов прямоугольного сечения выполняли с ограничением произведения коэффициентов k_{ef} и k_e . По результатам расчетов установлено, что более высокая точность расчета достигается при ограничении произведения этих коэффициентов величиной 0,5. В этом случае среднее значение коэффициента точности расчета составило 1,01 при стандартном отклонении 0,17 (рис. 2).

Для опытных образцов круглого сечения установлено, что среднее значение коэффициента точности расчета составляет 1,09 при стандартном отклонении 0,18 (рис. 3).

Расчет по прочности наклонных к продольной оси конструкций сечений, усиленных внешним армированием из композитных материалов в виде двухсторонних, трехсторонних или замкнутых хомутов, производят по прочности бетонной полосы между наклонными трещинами, по наклонным сечениям на действие поперечных сил и по наклонным сечениям на действие изгибающих моментов.

Расчет по прочности бетонной полосы между наклонными трещинами рекомендовано производить по указаниям СП 63.13330.2012 без учета работы хомутов из композитных материалов.

Расчет по наклонным сечениям рекомендовано производить по методике СП 63.13330.2012, но с учетом

дополнительного внутреннего усилия Q_{fw} в элементах усиления, пересекающих наклонную трещину.

Зависимость для определения Q_{fw} предложено определять по формуле:

$$Q_{fw} = \Psi_f \frac{A_{fw} \cdot R_{fw} \sin \alpha \cdot C_{fw}}{s_f}, \quad (7)$$

где Ψ_f – коэффициент, учитывающий схему наклейки хомутов и принимаемый равным: для замкнутых хомутов – 0,95; для двух- и трехсторонних хомутов – 0,85; C_{fw} – длина проекции наклонного сечения, принимаемая равной:

$$C_{fw} = \frac{C \cdot (h_{fw} - a)}{h}; \quad (8)$$

C – длина проекции наклонного сечения, принимаемая при вычислении усилий Q_b и Q_{sw} ; h_{fw} – высота наклейки поперечного хомута; A_{fw} – площадь сечения поперечного хомута из композитных материалов; R_{fw} – расчетное значение сопротивления композитных материалов растяжению при расчете прочности сечений, наклонных к продольной оси элемента.

При наличии поперечной стальной арматуры в существующей конструкции значение C в формуле (8) принимается равным от h_0 до $2h_0$, а при отсутствии – равным h .

По данным экспериментальных исследований, при разрушении усиленных конструкций по наклонному сечению напряжения в хомутах из композитных материалов не достигают предельных значений сопротивления материала растяжению. Кроме этого установлено, что предельное значение поперечной силы, воспринимаемой элементами усиления из композитных материалов, в большой степени зависит от надежности их сцепления с основанием. С учетом этого в СП 164.1325800.2014 установлено ограничение их расчетного значения сопротивления растяжению в виде, принятом в ACI 440.2R-08 «Guide for the Design and Construction of Externally Bonded FRP Systems for Strengthening of Concrete Structures» (American Concrete Institute (ACI), 2008, Committee 440).

Расчет усиленных поперечными хомутами железобетонных элементов по наклонным сечениям на действие изгибающих моментов рекомендовано производить по методике СП 63.13330.2012, но с учетом дополнительного внутреннего усилия M_f в элементах усиления, пересекающих наклонную трещину. Момент M_f , воспринимаемый поперечными элементами из композитных

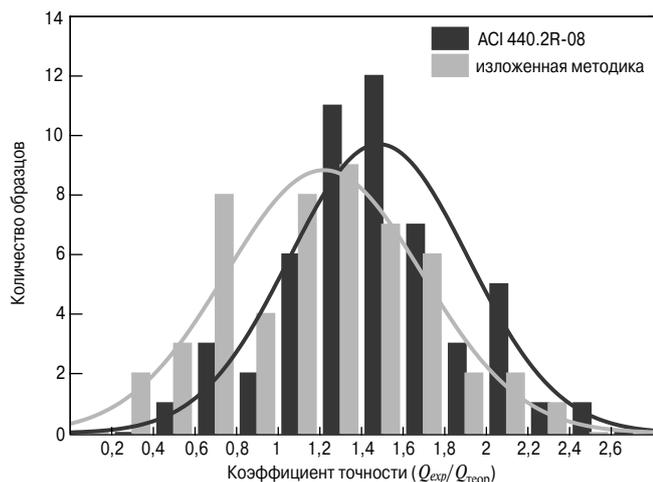


Рис. 4. Распределение коэффициентов точности расчета прочности наклонных сечений при действии поперечных сил

материалов, пересекающих наклонное сечение, рекомендовано принимать равным:

$$M_f = 0,5 \cdot Q_{fv} \cdot C. \quad (9)$$

Методика расчета по прочности наклонных сечений железобетонных конструкций, усиленных композитными

Список литературы

1. Бокарев С.А., Смердов Д.Н. Нелинейный анализ железобетонных изгибаемых конструкций, усиленных композитными материалами // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2010. № 2. С. 113–125.
2. Рубин О.Д., Лисичкин С.Е., Александров А.В., Симakov О.А. Разработка методики расчета прочности железобетонных конструкций гидротехнических сооружений, усиленных посредством внешнего армирования на основе композитных материалов, при действии поперечных сил // *Строительная механика инженерных конструкций и сооружений*. 2016. № 3. С. 68–74.
3. Юшин А.В., Морозов В.И. Анализ напряженно-деформированного состояния двухпролетных железобетонных балок, усиленных композитными материалами по наклонному сечению, с учетом нелинейности // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 5. С. 273.
4. Смердов Д.Н., Смердов М.Н., Селиванова Е.О. К вопросу долговечности изгибаемых железобетонных элементов, усиленных полимерными композиционными материалами // *Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе*. 2015. № 1. С. 490–493.
5. Маилан Д.Р., Михуб А., Польской П.П. Вопросы исследования изгибаемых железобетонных элементов, усиленных различными видами композитных материалов // *Инженерный вестник Дона*. 2013. Т. 25. № 2 (25). С. 99.
6. Смердов Д.Н., Неровных А.А. Методика проведения экспериментальных исследований изгибаемых железобетонных элементов, усиленных композитными материалами // *Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения*. 2009. № 21. С. 146–155.
7. Бокарев С.А., Смердов Д.Н., Неровных А.А. Методика расчета по прочности сечений эксплуатируемых железобетонных пролетных строений, усиленных композитными материалами // *Известия*

ми материалами, была проверена данными зарубежных экспериментальных исследований (расчеты выполнены канд. техн. наук С.И. Ивановым).

Принятая для расчетов экспериментальная база состояла из 52 опытных образцов в виде однопролетных балок, усиленных в опорных сечениях композитными материалами. Балки были испытаны на действие одной или двух сосредоточенных сил, пролет среза составлял от 1,5 до 3,5 h_0 . Усиление наклонных сечений балок было выполнено в виде замкнутых (26 образцов), трехсторонних (14 образцов) и двухсторонних (12 образцов) хомутов, изготовленных из сплошных холстов или из отдельных лент. Часть опытных образцов была выполнена со стальной поперечной арматурой.

Сопоставление расчетных значений несущей способности образцов по наклонному сечению с опытными значениями представлено на рис. 4.

Среднее значение коэффициента точности расчета составило 1,21 при стандартном отклонении 0,47. Для сопоставления на рисунке приведены результаты расчета, выполненные по методике АСІ 440.2R-08. В этом случае среднее значение коэффициента точности расчета составило 1,48 при стандартном отклонении 0,43.

Существенного влияния каких-либо параметров опытных образцов на их прочность по наклонному сечению (схемы и степени усиления, класса бетона, наличия и количества стальной поперечной арматуры и др.) не выявлено.

References

1. Bokarev S.A., Smerdov D.N. The nonlinear analysis of the steel concrete bent designs strengthened by composite materials. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2010. No. 2, pp. 113–125. (In Russian).
2. Rubin O.D., Lisichkin S.E., Aleksandrov A.V., Simakov O.A. Development of a method of calculation of durability of steel concrete designs of the hydraulic engineering constructions strengthened by means of external reinforcing on the basis of kompozitnykh material in case of action of cross forces. *Stroitel'naja mehanika inzhenernykh konstrukcij i sooruzhenij*. 2016. No. 3, pp. 68–74. (In Russian).
3. Yushin A.V., Morozov V.I. The analysis of the intense deformed condition of the two-flying steel concrete beams strengthened by composite materials on inclined section taking into account nonlinearity. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2014. No. 5, pp. 273. (In Russian).
4. Smerdov D.N., Smerdov M.N., Selivanova E.O. To a question of durability of the bent steel concrete elements strengthened by polymeric composite materials. *Modernizacija i nauchnye issledovanija v transportnom komplekse*. 2015. No. 1, pp. 490–493. (In Russian).
5. Mailyan D.R., Mikhub A., Polskoy P.P. Questions of a research of the bent steel concrete elements strengthened by different types of composite materials. *Inzhenernyj vestnik Dona*. 2013. P. 25. No. 2 (25), pp. 99. (In Russian).
6. Smerdov D.N., Nerovnyh A.A. Metodika of conducting pilot studies of the bent steel concrete elements strengthened by composite materials. *Vestnik sibirskogo gosudarstvennogo universiteta putej soobshhenija*. 2009. No. 21, pp. 146–155. (In Russian).
7. Bokarev S.A., Smerdov D.N., Nerovnyh A.A. A calculation procedure on durability of sections of the operated steel concrete flying structures strengthened by composite materials. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitel'stvo*. 2010. No. 10, pp. 63–68. (In Russian).

- высших учебных заведений. *Строительство*. 2010. № 10. С. 63–68.
8. Меркулов С.И. Анализ и перспективы развития усиления бетонных конструкций композитной арматурой // *Безопасность строительного фонда России. Проблемы и решения: Материалы международных академических чтений: Сборник трудов*. Курск: Курский государственный университет. 2015. С. 167–171.
 9. Куанышев Б.М., Квашнин М.Я. Оценка эффективности усиления конструкций железнодорожных мостов композитным материалом // *Вестник КГУСТА*. 2016. № 1 (51). С. 238–244.
 10. Мухамедиев Т.А. Проектирование усиления железобетонных конструкций внешним армированием композиционными материалами // *Бетон и железобетон – взгляд в будущее. Научные труды III Всероссийской (II Международной) конференции по бетону и железобетону*. 2014. С. 34–44.
 11. Щербенкова В.В. Применение композитных материалов при восстановлении, реконструкции, реставрации зданий и сооружений. Экономическое сравнение различных вариантов усиления // *Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых*. Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2015. С. 1311–1313.
 12. Бокарев С.А., Смердов Д.Н. Экспериментальные исследования изгибаемых железобетонных элементов, усиленных композитными материалами // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2010. № 2. С. 112–124.
 13. Ключев С.В., Лесовик Р.В., Рубанов В.Г. Расчет изгибаемых конструкций, усиленных композитами на основе углеродного волокна // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2011. № 4. С. 55–58.
 8. Merkulov S.I. Analysis and prospects of development of strengthening of concrete designs by a composite armature. *Safety of construction fund of Russia. Problems and decisions materials of the international academic readings. Papers of works*. Kursk: Kursk state university. 2015, pp. 167–171. (In Russian).
 9. Kuanyshev B.M., Kvashnin M.Ya. Efficiency evaluation of strengthening of structures of railway bridges composite material. *Vestnik KGUSTA*. 2016. No. 1 (51), pp. 238–244. (In Russian).
 10. Mukhamediyev T.A. Designing of strengthening of steel concrete designs external reinforcing by composite materials. *Concrete and steel concrete – a prospection. Scientific works of the III All-Russian (the II international) conferences on concrete and steel concrete*. 2014, pp. 34–44. (In Russian).
 11. Shcherbenkova V.V. Use of composite materials in case of a voostanovleniye, reconstruction, restorations of buildings and constructions. Economic comparison of various options of strengthening. *Prospects of development of fundamental sciences. Collection of scientific works the XII international conference of students and young scientists*. Tomsk: National research Tomsk polytechnical university. 2015, pp. 1311–1313. (In Russian).
 12. Bokarev S.A., Smerdov D.N. Pilot studies of the bent reinforced concrete elements strengthened by composite materials. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitel'stvo*. 2010. No. 2, pp. 112–124. (In Russian).
 13. Klyuev S.V., Lesovik R.V., Rubanov V.G. Calculation of the bent designs strengthened by composites on the basis of carbon fiber. *Vestnik belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova*. 2011. No. 4, pp. 55–58. (In Russian).



МИНСТРОЙ
РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО СТРОИТЕЛЬСТВА И ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА РФ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ СТРОИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ
ФОНД ПОДДЕРЖКИ И РАЗВИТИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ А. РОЗЕНФЕЛЬДА

4–6 июля 2017 года состоится Международная научная конференция

VIII Академические чтения, посвященные памяти академика РААСН Г.Л. Осипова

«АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СТРОИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ. ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ НАДЕЖНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ»
Тематика конференции:

- Энергосбережение в строительстве
 - Строительная теплофизика
- Строительная и архитектурная акустика
 - Строительная светотехника
 - Экология в строительстве
- Долговечность и прочность строительных конструкций зданий и сооружений
 - Проблемы технического регулирования
- Ремонт и эксплуатация объектов коммунального хозяйства
 - Высотное строительство
 - Научная школа для молодежи

В рамках конференции будет проводиться КОНКУРС, на котором молодые ученые, аспиранты и студенты смогут представить свои проекты и разработки:

1. На лучший дипломный проект, включающий раздел «Строительная физика»;
 2. На лучшую работу по направлению «Строительная и архитектурная акустика»;
 3. На лучший доклад в рамках научной школы для молодежи «Строительная физика, энергосбережение и экологическая безопасность».
- Победителям присуждается премия имени академика РААСН Г.Л. Осипова.

4. На лучшее решение задачи в области энергоэффективности и энергосбережения. Победителям вручается медаль и премия имени лауреата международной энергетической премии «Глобальная энергия» 2011 г. – Артура Розенфельда.

5. На самое оригинальное и талантливое решение акустической задачи. Призы от Генерального спонсора конференции – компании «Brüel & Kjær» (Дания).

6. За оригинальный подход к решению задачи энергосбережения в зданиях. Призы от Генерального спонсора конференции – компании «Сен-Гобен Строительная Продукция Рус».

7. Специальный приз Ассоциации производителей керамических стеновых материалов.

8. За значительный вклад в развитие строительной физики ведущим ученым и специалистам вручается Золотая медаль имени академика РААСН Г.Л. Осипова и памятный знак.

Для участия в конференции необходимо в срок до 1 июня 2017 г. отправить ЗАЯВКУ на участие по адресу: org.com@list.ru или факсу +7(495) 482-40-60.

БОЛЕЕ ПОДРОБНУЮ ИНФОРМАЦИЮ О КОНФЕРЕНЦИИ И ФОРМУ ЗАЯВКИ МОЖНО ПОСМОТРЕТЬ НА САЙТЕ: niisf.ru

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Тел.: +7 (499) 488-70-05 Факс: +7 (495) 482-40-60 E-mail: org.com@list.ru Сайт: www.niisf.ru

Адрес: 127238, Москва, Локомотивный проезд, д.21, Светотехнический корпус, НИИСФ РААСН

Г.А. КОРАБЛЁВА, канд. техн. наук, С.В. ВАВРЕНЮК, член-корр. РААСН, д-р техн. наук (info@dalniis.ru)

Филиал ФГБУ «ЦНИИП Минстроя России» Дальневосточный научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт по строительству (филиал ФГБУ «ЦНИИП Минстроя России» ДальНИИС, Владивосток) (690033, г. Владивосток, ул. Бородинская, 14)

Отвальная порода угледобычи с высокой потенциальной реакционной способностью в легких растворах и бетонах

Приведены результаты определения пригодности отхода – отвальной термоизмененной породы угледобычи с высокой потенциальной реакционной способностью (ПРС) для получения заполнителя цементных легких бетонов и растворов – методами измерений относительных деформаций образцов по ГОСТ 8269.0–97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний». В качестве заполнителя в растворных образцах-балочках использовались в одном случае дробленая до песка порода одного цвета, в другом – рассеянная на фракции 0–5; 5–10; 10–20 мм рядовая смесь, отобранная из отвала (соотношение фракций по ГОСТ 8269.0–97). Для ускорения проявления возможной коррозии образцы растворов (бетонов) твердели в различных средах, а деформации замерялись в течение длительного времени (до 710 сут).

Ключевые слова: термоизмененная порода, отход угледобычи, щелочная коррозия, химический состав, минералогический состав, относительная деформация, среда, длительность твердения.

Для цитирования: Кораблёва Г.А., Вавренюк С.В. Отвальная порода угледобычи с высокой потенциальной реакционной способностью в легких растворах и бетонах // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 78–81.

G.A. KORABLEVA, Candidate of Sciences (Engineering), S.V. VAVRENYUK, Corresponding Member of RAACS, Doctor of Sciences (Engineering) Far Eastern Research, Design and Technological Institute of Construction, Branch of Federal State Budgetary Institution «Central Research and Design Institute of the Ministry of Construction, Housing and Utilities» of the Russian Federation (14, Borodinskaya Street, Vladivostok, 690033, Russian Federation)

Rock Refuse of Coal Mining with a High Potential Reaction Capability in Light Mortars and Concretes

Results of the determination of suitability of waste, thermally changed rock refuse of coal mining with a high potential reaction capability (PRC) for producing a filler of cement light concretes and mortars, by methods of measuring relative deformation of samples according to GOST 8269.0–97 «Crushed Stone and Gravel from Dense Rocks and Waste of Industrial Production for Construction Works. Methods of Physical-Mechanical Tests» are presented. As a filler in mortar bar specimens, a rock of the same color crushed till sand was used in one case, an ordinary mixture selected from the rock refuse (the ratio of fractions according to GOST 8269.0–97) and dissipated at fractions of 0–5, 5–10, 10–20 mm – in another case. To accelerate the appearance of possible corrosion, the samples of mortars (concretes) were hardened in different media and deformations were measured during the long time (up to 710 days).

Keywords: thermal changed rock, rock refuse of coal mining, alkaline corrosion, chemical composition, mineralogical composition, relative deformation, duration of hardening.

For citation: Korableva G.A., Vavrenyuk S.V. Rock refuse of coal mining with a high potential reaction capability in light mortars and concretes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 78–81. (In Russian).

В работах многих ученых обращается пристальное внимание на связь долговечности бетона и используемого реакционноспособного заполнителя, в частности заполнителя, содержащего растворимый в щелочах диоксид кремния в повышенных количествах [1–4]. Доказано, что развивающаяся внутренняя щелочная коррозия в результате взаимодействия щелочей цемента с растворимым в щелочах диоксидом кремния может привести к необратимому снижению качества бетона в процессе эксплуатации [5–15].

Исследования с целью определить и предотвратить опасную ситуацию в будущем ведутся в основном для тяжелого бетона. В то же время из легкого бетона различной прочности построено много ответственных объектов в расчете на длительный срок службы. Появляющиеся разрушения легкобетонных конструкций объясняются только воздействием агрессивной внешней среды.

Исследованы отходы угледобычи – термоизмененная отвальная порода террикона (так называемая горелая) закрытых Артемовских шахт Приморского края, которая использовалась при получении заполнителя для легких бетонов В3,5–В20.

Термоизмененная порода в отвале имеет различный цвет, пестрый состав и представлена песчаной фракцией и кусками (щебнем) разного цвета, размера и массы. Цвет отвальной породы отражает изначальный мине-

ральный и химический состав вмещающих пород, зависит от температуры и продолжительности самообжига.

Характеристика отвальной породы по генетическому типу: осадочные – глинистые и кремнистые сланцы, аргиллиты, алевролиты, кремни, песчаник; метаморфические – кристаллические и хлоритовые сланцы, кварциты.

Песчаная составляющая породы террикона представлена: 63–68% осадочные, 25–30% шлаки, до 3% уголь, остальное – кремни, кварц и метаморфические (последних – ед.). Щебеночная составляющая: 90–96% осадочные, 2–9% метаморфические, 1–2% шлаки; уголь, как правило, отсутствует. Таким образом, исследуемая порода состоит из потенциально опасных составляющих (кремни, сланцы, аргиллиты, алевролиты и др.) с точки зрения развития коррозионных процессов в цементном бетоне.

Отвальная порода была условно разделена по цвету на пять основных представительных разновидностей по номерам (1 – светло-бежевый, 2 – темно-бежевый, 3 – кирпичный, 4 – сиреневый, 5 – почти черный); исследовали каждую в отдельности, а также заполнитель из рядовой, отобранной на отвале и раздробленной пробы породы.

В табл. 1 приводятся результаты определения основных оксидов, реакционноспособного кремнезема и минералогический состав каждой разновидности породы по цвету по данным химического, рентгенофазового анализа и ДТГА.

Таблица 1

Показатель	Номер породы по цвету				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	65,66	69,52	69,33	–	27,03
Al ₂ O ₃	24,36	21,24	16,75	–	10,82
Fe ₂ O ₃	2,09	2,38	7,16	–	56,18
MgO	0,83	0,95	1,11	–	1,28
CaO	0,3	0,29	0,39	–	1,1
Na ₂ O	0,41	0,95	1,1	–	0,68
K ₂ O	2,78	2,69	2,65	–	1,05
ППП	2,18	0,64	0,29	–	0,14
SiO ₂ реакц., ммоль/л	314,2	429	345,8	305,8	275,3
Минералогический состав	α-кварц альбит глаукоцит галлуазит бентонит флогопит парагонит аморфизованная фаза	α-кварц анортит парагонит опал следы гематита аморфизованная фаза	α-кварц альбит флогопит анортоклаз опал парагонит следы гематита (магнетита) аморфизованная фаза	–	следы α-кварца анортит гематит (магнетит)

Насколько эта порода опасна для цементных бетонов, определялось замером относительных деформаций образцов раствора и бетона в ускоренных и длительных испытаниях, по методике ГОСТ 8269.0–97. При этом для ускорения проявления коррозии образцы растворов и бетона твердели в различных условиях, а деформации замерялись в течение длительного периода — до 710 сут.

В качестве заполнителя в растворных образцах-балочках использовались в одном случае дробленая до песка порода одного цвета, в другом — рассеянная на фракции 0–5; 5–10; 10–20 мм рядовая смесь, отобранная из отвала (соотношение фракций по ГОСТ 8269.0–7).

Результаты определения активного диоксида кремния заполнителей из термоизмененной породы приведены в табл. 2.

В качестве вяжущего использовался портландцемент южнокорейского производства марки ПЦ 500 Д0 с содержанием щелочей 0,9%. Рас-

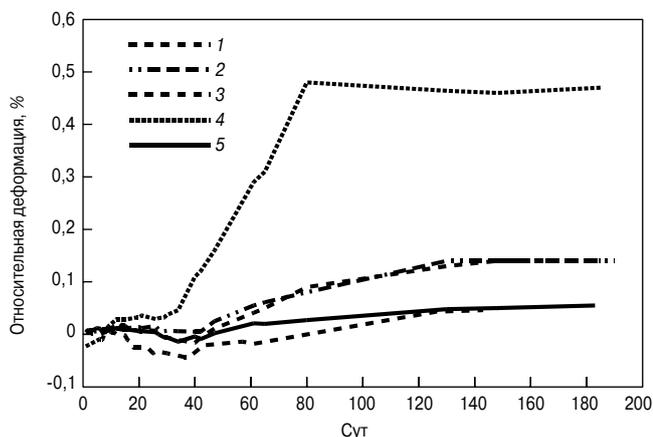


Рис. 1. Кинетика относительных деформаций растворных образцов с заполнителем из отдельных разностей термоизмененной породы при твердении в 1М растворе NaOH: 80 сут — температура раствора 80°C; далее до 180 сут — температура раствора 23–25°C. Обозначения в соответствии с табл. 1

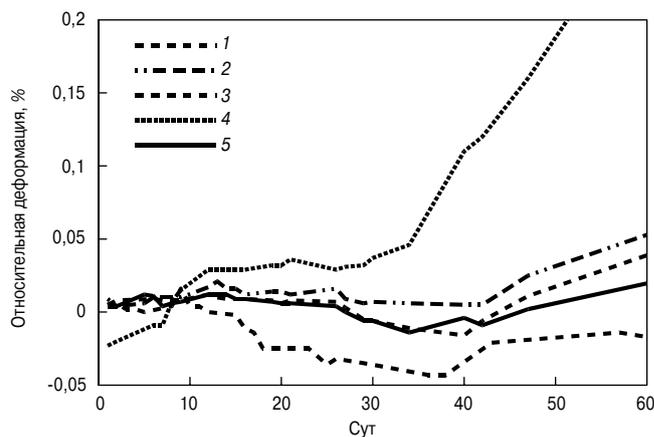


Рис. 2. Кинетика относительных деформаций растворных образцов с заполнителем из термоизмененной породы отдельных разностей при твердении в 1М растворе NaOH при 80°C в течение 60 сут. Обозначения в соответствии с табл. 1

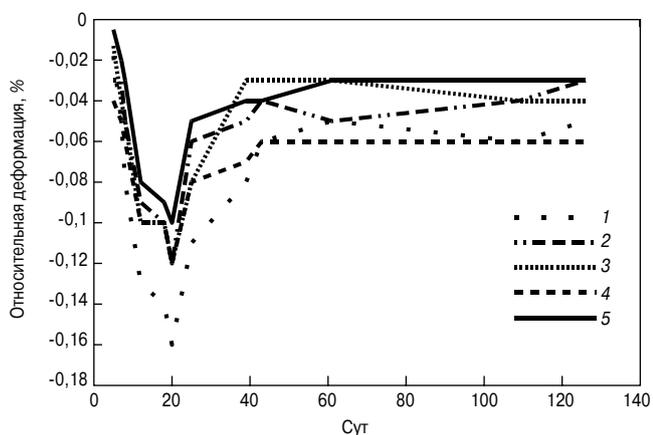


Рис. 3. Кинетика относительных деформаций растворных образцов, содержащих термоизмененную породу разной активности, в зависимости от условий твердения: 20 сут в помещении (20–27°C, относительная влажность воздуха 60–80%), далее 110 сут твердение в воде. Обозначения в соответствии с табл. 1

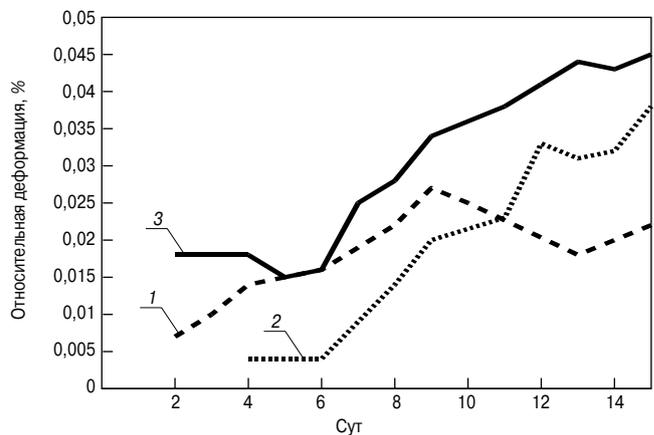


Рис. 4. Кинетика относительных деформаций растворных образцов с заполнителем из термоизмененной породы при твердении в 1М растворе NaOH при 80°C: 1 — щебень 5–10 мм; 2 — щебень 10–20 мм; 3 — песок 0–5 мм

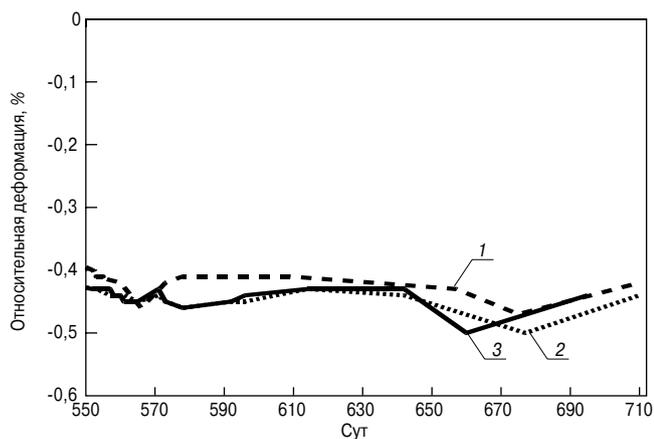


Рис. 5. Кинетика относительных деформаций растворов образцов с заполнителем из термоизмененной породы при твердении с 550 до 595 сут в нормальных условиях; с 595 до 710 сут — в термошкафу ($t=38,1^{\circ}\text{C}$, над водой); 1 – щебень 5–10 мм; 2 – щебень 10–20 мм; 3 – песок 0–5 мм

ход цемента во всех случаях принимался по ГОСТ 8269.0–97.

Результаты определения относительных деформаций образцов во времени и в разных средах твердения представлены на рис. 1–7.

Судя по одиннадцатому и последующим в течение месяца результатам измерения относительных деформаций образцов (рис. 1–2), твердеющих в 1М растворе NaOH при температуре среды 80°C и далее при комнатной температуре, исследованные разности породы с высоким содержанием реакционного SiO_2 можно считать безопасными (по ГОСТ 8269.0–97) для бетонов, так как деформации не превышают допустимой 0,1%. Однако при дальнейшем твердении в этих же условиях в период 40–100 сут величины деформаций начинают изменяться. У некоторых образцов они достигают (или превышают) критическое значение, у других нет (№ 1, 5). Следовательно, повышенные относительные деформации начались в уже затвердевшем растворе, что могло привести к разрушению. Однако это не привело к появлению каких-либо внешних дефектов или к разрушению образцов.

Подобные образцы при твердении в помещении в течение 20 сут, а затем до 130 сут в воде комнатной температуры показали отрицательные значения относительной деформации за весь период твердения (рис. 3).

Определялись относительные деформации растворов образцов с заполнителем из термоизмененной породы фракций 0–5; 5–10; 10–20 мм, отсеянных из пробы, отобранной на отвале. При этом порода фракций 5–10 и 10–20 мм предварительно дробилась. Соотношение фракций для экспериментов принималось по ГОСТ 8269.0–97 (рис. 4–5).

За период 15 сут относительные деформации расширения образцов не достигли критического значения 0,1%. Однако в ГОСТ 8269.0–97 есть условие: одиннадцатый результат испытания не должен отличаться от трех предыдущих более чем на 15%. И с учетом этого условия заполнитель попадает в группу потенциально реакционноспособных. Далее эти образцы до возраста 550 сут твердели в нормальных условиях. В возрасте 50 сут относительные деформации образцов уже фиксировались в пределах 0,001–0,007%. Относительные деформации до 550 сут твердения не замерялись. От 550 до 710 сут твердения (и при смене условий твердения) фиксировались только отрицательные относительные деформации (усадка).

Наиболее объективной считается оценка породы заполнителя замером относительных деформаций бетонных образцов-призм в течение года [8, 10].

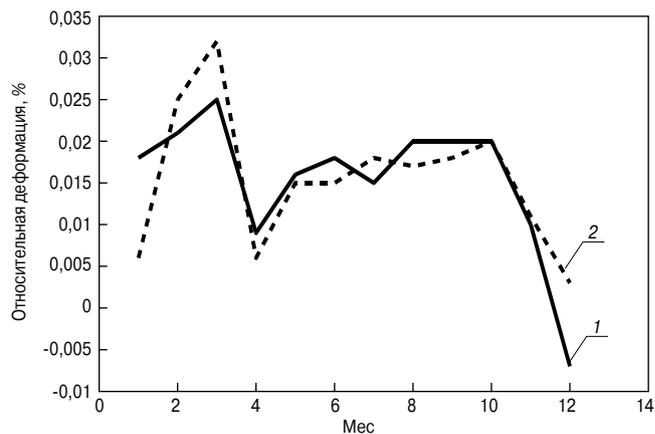


Рис. 6. Кинетика относительных деформаций бетонных призм, изготовленных на заполнителе из термоизмененной породы, при твердении 12 мес в термошкафу ($t=38,1^{\circ}\text{C}$, над водой); 1 – фр. 10–20 мм; 2 – фр. 20–40 мм

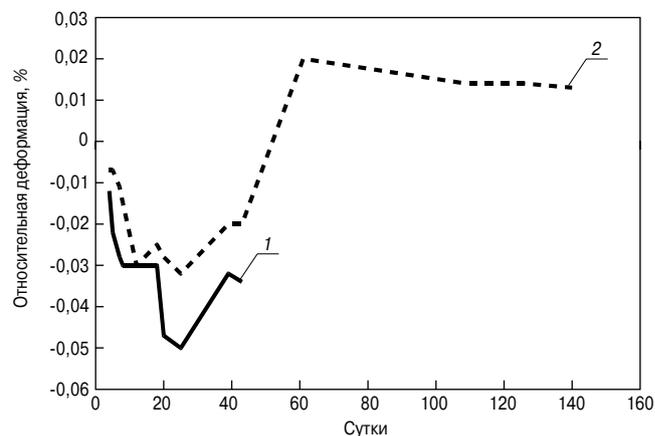


Рис. 7. Кинетика относительных деформаций бетонных призм, изготовленных на заполнителе из термоизмененной породы, при твердении 60 сут в помещении при $20-27^{\circ}\text{C}$ (90 сут — в воде); 1 – фр. 10–20 мм; 2 – фр. 20–40 мм

Таблица 2

Фракция заполнителя, мм	SiO_2 аморфн., %	SiO_2 реакц., ммоль/л
0–5	0,84	88,2
5–0	1,56	102,5
10–20	1,63	307,5
20–40	2,2	117

В качестве крупного заполнителя бетона использовался щебень, отсеянный из отобранной из отвала породы на фракции 10–20 мм (кривая 1) и 20–40 мм (кривая 2) на рис. 6 и 7. Каждая фракция дополнительно дробилась с целью получения необходимых фракций по ГОСТ 8269.0–97. Соотношение фракций щебня принималось по указанному стандарту. Результаты определения SiO_2 реакц. заполнителя каждой фракции приведены в табл. 2.

Максимальные величины относительных деформаций бетонных образцов зафиксированы через 3 мес: 0,024 и 0,032 % (заполнитель из фракций 10–20 и 20–40 мм соответственно). До конца года деформации снижались и переходили в отрицательные. При погружении образцов в воду относительные деформации продолжали снижаться до 30 сут, затем увеличивались, однако критического значения (0,04%) не достигли и через 60 сут твердения стали снижаться.

Фазовый состав бетона в возрасте 30, 90, 360 и 610 сут твердения во влажной среде (определен канд. техн. наук

Ю.В. Ефименко), в воде, по данным ДТГА, характерен для зрелых цементных материалов и представлен обычными новообразованиями в форме гидросиликатов, этрингита, моносульфата, гидроалюмината, портландита и его устойчивой формы кальцита. В горячем растворе 1М NaOH к 70-суточному возрасту происходит изменение фазового состава цементной матрицы — он уже представлен в основном гидросиликатом кальция.

Результаты исследования структуры цементных композитов с заполнителем высокой ПРС до возраста

710 сут, твердевших в различных средах, не выявили никаких коррозионных процессов.

Таким образом, легкий заполнитель из термоизменной (горелой) породы с высокой ПРС (активностью по реакционному кремнезему в шесть раз выше допускаемого отечественными стандартами) может считаться безопасным для цементных бетонов и растворов, твердеющих при положительной температуре в относительно сухих, влажных условиях и в пресной воде.

Список литературы

1. Брайтенбюхер Р., Пшондзионо Р. Взаимодействие щелочей с кремнеземом в бетонных дорожных покрытиях // *Цемент и его применение*. 2015. № 4. С. 95–101.
2. Степанова В., Розенталь Н., Чехний Г., Любарская Г. Заполнители из горных пород для бетона // *Строительство*. 2008. № 7–8. С. 172–177.
3. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., Тымчук Е.И. Оценка риска щелочной коррозии геополимерного бетона // *Современные научные исследования и инновации*. 2015. № 3. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/03/50853> (дата обращения 15.06.2015).
4. Рояк Г.С., Грановская И.В., Стржалковская Н.В., Миленин Д.А. Зола-унос в бетоне для уменьшения последствий реакции щелочи цемента с кремнеземом заполнителей // *Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2014. № 4–5 (36). С. 80–90.
5. Виноградов Б.Н. Влияние заполнителей на свойства бетона. М.: Стройиздат, 1979. 224 с.
6. Рояк Г.С. Внутренняя коррозия бетона. М.: ЦНИИС. 2002. 156 с.
7. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона. Пер. с нем. / Под ред. П. Кривенко. Киев: Оранта, 2004. 301 с.
8. Розенталь Н.К., Степанова В.Ф., Любарская Г.В. Требования к заполнителю будущего // *Строительные материалы*. 2006. № 8. С. 14–15.
9. Розенталь Н.К., Розенталь А.Н., Любарская Г.В. Коррозия бетона при взаимодействии щелочей с диоксидом кремния заполнителя // *Бетон и железобетон*. 2012. № 1. С. 50–60.
10. Сафаров К.Б. Применение реакционноспособных заполнителей для получения бетонов, стойких в агрессивных средах // *Строительные материалы*. 2015. № 7. С. 17–20.
11. Lindgard Jan, Thomas Michael D. A., Sellevold Erik J. Pedersen Bard, Andic-Cakir Ozge, Justnes Harald, Ronning Terhe F. Alkali-silica reaction (ASR) – performance testing: Influence of specimen pretreatment, exposure conditions and prism size on alkali leaching and prism expansion // *Cement and Concrete Research*. 2013. No. 53, pp. 68–90.
12. Rossella Pignatelli, Claudia Comi, Paulo J.M. Monteiro. A coupled mechanical and chemical damage model for concrete affected by alkali-silica reaction // *Cement and Concrete Research*. 2013. No. 53, pp. 196–210.
13. Thomas M.D.A. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction // *Cement and Concrete Research*. 2011. No. 41, pp. 1224–1231.
14. Pan J.W., Feng Y.T., Wang J.T., Sun Q.C., Zhang C.H., Owen D.R.J. Modeling of alkali-silica reaction in concrete // *Frontier of Structural Civil Engineering*. 2012. No. 6, pp. 1–18.
15. Lindgard Jan, Thomas Michael D.A., Sellevold Erik J. Pedersen Bard, Andic-Cakir Ozge, Justnes Harald, Ronning Terhe F. Alkali-silica reaction (ASR) – performance testing: Influence of specimen pretreatment, exposure conditions and prism size on concrete porosity, moisture state and transport properties // *Cement and Concrete Research*. 2013. No. 53, pp. 145–167.

References

1. Braytenbyukher R., Pshondziono R. Interaction of alkalis with silicon dioxide in concrete road carpets. *Tsement i ego primenenie*. 2015. No. 4, pp. 95–101. (In Russian).
2. Stepanova V., Rozenthal N., Chekhny G., Lyubarskaya G. Fillers from rocks for concrete. *Stroitel'stvo*. 2008. No. 7–8, pp. 172–177. (In Russian).
3. Eroshkina N.A., Korovkin M.O., Timchuk E.I. Risk assessment of alkaline corrosion of geopolymer concrete. *Sovromenniye nauchniye issledovaniya i innovacii*. 2015. No. 3. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2015/03/50853> (date of access 15.06.15). (In Russian).
4. Royak G.S., Granovskaya I.V., Strzhalkovskaya N.V., Milenin D.A. Fly ash in concrete for mitigating the consequences of the reaction of cement alkalis with silica in aggregates. *Cement. Beton. Suhie smesi*. 2014. No. 4–5 (36), pp. 80–90. (In Russian).
5. Vinogradov B.N. Vliyanie zapolnitelei na svoistva betona [Influence of fillers on properties of concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1979. 224 p.
6. Royak G.S. Vnutrennyaya korroziya betona [Internal corrosion of concrete]. Moscow: TsNIIS. 2002. 156 p.
7. Shtark I., Vikht B. Dolgovechnost' betona. Pod red. P. Krivenko [The durability of concrete (trans. From German.). Ed. A.P. Krivenko]. Kiev: Oranta. 2004. 301 p.
8. Rozenthal N.K., Stepanova V.F., Lyubarskaya G.V. Requirements to future fillers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2006. No. 8, pp. 14–15. (In Russian).
9. Rozental N.K., Rozental A.H., Lyubarskaya G.V. Corrosion of concrete by reacting alkalis with silica aggregates. *Beton i zhelezobeton*. 2012. No. 1, pp. 50–60. (In Russian).
10. Safarov K.B. Use of reactive fillers for receiving the concrete permanent in hostile environment. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2015. No. 7, pp. 17–20. (In Russian).
11. Lindgard Jan, Thomas Michael D. A., Sellevold Erik J. Pedersen Bard, Andic-Cakir Ozge, Justnes Harald, Ronning Terhe F. Alkali-silica reaction (ASR) – performance testing: Influence of specimen pretreatment, exposure conditions and prism size on alkali leaching and prism expansion. *Cement and Concrete Research*. 2013. No. 53, pp. 68–90.
12. Rossella Pignatelli, Claudia Comi, Paulo J.M. Monteiro. A coupled mechanical and chemical damage model for concrete affected by alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*. 2013. No. 53, pp. 196–210.
13. Thomas M.D.A. The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*. 2011. No. 41, pp. 1224–1231.
14. Pan J.W., Feng Y.T., Wang J.T., Sun Q.C., Zhang C.H., Owen D.R.J. Modeling of alkali-silica reaction in concrete. *Frontier of Structural Civil Engineering*. 2012. No. 6, pp. 1–18.
15. Lindgard Jan, Thomas Michael D.A., Sellevold Erik J. Pedersen Bard, Andic-Cakir Ozge, Justnes Harald, Ronning Terhe F. Alkali-silica reaction (ASR) – performance testing: Influence of specimen pretreatment, exposure conditions and prism size on concrete porosity, moisture state and transport properties. *Cement and Concrete Research*. 2013. No. 53, pp. 145–167.

Н.К. РОЗЕНТАЛЬ, д-р техн. наук (rosental08@mail.ru),

В.Ф. СТЕПАНОВА, д-р техн. наук; Г.В. ЧЕХНИЙ, канд. техн. наук

АО «Научно-исследовательский центр «Строительство» (АО «НИЦ «Строительство») (109428, г. Москва, 2-я Институтская ул., 6)

О максимально допустимом содержании хлоридов в бетоне

Дан краткий обзор нормативных документов, посвященных допустимому содержанию хлоридов в бетоне. Приведен расчет количества хлоридов в бетоне при максимально допустимом количестве хлоридов в исходных материалах. Расчет выполнен для двух составов бетона – с низким и высоким содержанием цемента. Показано, что критическое содержание хлоридов, выше которого возникает опасность коррозии стальной арматуры, зависит от большого числа факторов, в том числе от содержания хлоридов, минералогического состава клинкера, содержания щелочей, наличия минеральных добавок, водоцементного отношения, условий твердения бетона. Ввиду трудности определения количества несвязанных хлоридов в бетоне предлагается сочетать определение содержания хлоридов с электрохимическими и коррозионными испытаниями стальной арматуры в бетоне.

Ключевые слова: бетон, хлориды, щелочь, минеральная добавка, депассивация стальной арматуры, коррозионная активность хлоридов.

Для цитирования: Розенталь Н.К., Степанова В.Ф., Чехний Г.В. О максимально допустимом содержании хлоридов в бетоне // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 82–85.

N.K. ROZENTAL, Doctor of Sciences (Engineering) (rosental08@mail.ru), V.F. STEPANOVA, Doctor of Sciences (Engineering),

G.V. CHEKHNY, Candidate of Sciences (Engineering)

JSC Research Center of Construction (6, 2nd Institutskaya Street, Moscow, 109428, Russian Federation)

About Maximum Admissible Content of Chlorides in Concrete

A brief review of regulating documents devoted to the maximum admissible content of chlorides in the concrete is presented. The calculation of chlorides quantity in the concrete at the maximum admissible content of chlorides in the initial materials is given. The calculation is made for two compositions of the concrete: with a low and high content of cement. It is shown that the critical content of chlorides, higher of which there is a danger of corrosion, depends on a large number of factors including the content of chlorides, mineralogical composition of a clinker, content of alkalines, presence of mineral additives, water-cement ratio, conditions of concrete hardening. Due to the difficulty of determining the amount of free chlorides in the concrete, it is proposed to combine the determination of chlorides content with electro-chemical and corrosion tests of steel reinforcement in the concrete.

Keywords: concrete, chlorides, alkaline, mineral additive, depassivation of steel reinforcement, corrosion activity of chlorides.

For citation: Rozental N.K., Stepanova V.F., Chekhny G.V. About maximum admissible content of chlorides in concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 82–85. (In Russian).

Вопросу агрессивного воздействия солей хлоридов на стальную арматуру в отечественных и зарубежных публикациях посвящено весьма большое число работ [1–7]. Тем не менее следует вновь вернуться к этому вопросу. Необходимость этого связана со следующими обстоятельствами.

Согласно СП 28.13330.2012 «Защита строительных конструкций от коррозии» и европейским нормам EN 206. «Concrete – Part 1: Specification, performance, production and conformity» максимально допустимое количество хлоридов в расчете на ионы Cl^- не должно превышать 0,4% массы цемента в бетоне железобетонных конструкций и 0,1% в бетоне предварительно напряженных железобетонных конструкций. Действующими в РФ стандартами установлено следующее максимально допустимое содержание хлоридов в исходных материалах для приготовления бетона:

– в цементе – 0,1%* (ГОСТ 31108–2003 «Цементы общестроительные. Технические условия» и

ГОСТ 22266–2013 «Цементы сульфатостойкие. Технические условия»);

– в песке – 0,15% (ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ. Технические условия»);

– в щебне и гравии – 0,10% (ГОСТ 8267–93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия»);

– в воде – 0,05–0,12%** (ГОСТ 23732–2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия»).

Рассчитаем количество хлоридов в бетоне при максимально допустимом количестве хлоридов в исходных материалах. Расчет выполним для двух составов бетона – с низким и высоким содержанием цемента (табл. 1, 2).

При содержании максимально допустимого количества хлоридов в исходных материалах их общее содержание в бетоне превышает нормированное количество в бетоне железобетонных конструкций предварительно напряженных и без предварительного напряжения, рав-

Таблица 1

Состав бетона и количество хлоридов, вносимое в бетон при максимально допустимом количестве хлоридов в исходных материалах

Материал	Цемент, кг/м ³	Песок, кг/м ³	Щебень, кг/м ³	Вода, л/м ³	В/Ц
Бетон № 1	287	725	1106	172	0,6
Бетон № 2	464	811	938	186	0,41
Количество хлоридов, кг/м ³ , в бетоне № 1	0,287	1,087	1,106	0,206	
в бетоне № 2	0,464	1,216	0,938	0,223	

* В ГОСТ 31108–2003 в цементах ЦЕМ III допускается более 0,1% Cl^- .

** В ГОСТ 23732–2011 в бетоне предварительно напряженных железобетонных конструкций допускается 0,05% Cl^- ; в бетоне железобетонных конструкций – 0,12% Cl^- .

Таблица 2
Общее содержание хлоридов в бетоне

	Общее содержание хлоридов	
	кг/м ³	% массы цемента
В бетоне № 1	2,686	0,94
В бетоне № 2	2,841	0,61

Таблица 3
Минералогический состав портландцемента

№ цемента	Тип цемента	Содержание минералов, %			
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1	Белитовый низкоалюминатный	3,72	73,16	5,25	15,14
2	Белитовый высокоалюминатный	12,78	64,54	9,96	9,91
3	Алитовый высокоалюминатный	73,76	5,7	10,3	7,6
4	Алитовый низкоалюминатный	66,29	9,24	4,8	17,94

ное соответственно 0,1 и 0,4% массы цемента. Однако практика эксплуатации железобетонных конструкций показывает, что в отсутствие карбонизации защитного слоя стальная арматура в плотном бетоне, изготовленном без добавок хлоридов, не подвергается коррозии. Коррозия начинается в случае карбонизации защитного слоя или при проникновении в бетон дополнительного количества хлоридов из окружающей среды. Частично это объясняется тем, что реальное содержание хлоридов в материалах для приготовления бетона существенно ниже максимально допустимого. Анализ портландцементов 18 российских заводов показал, что содержание хлоридов в цементах 16 заводов составляет 0,001–0,05% и лишь у двух заводов количество хлоридов в цементах приближается к 0,1%. Повышенное содержание хлоридов в заполнителях обнаруживается в материалах, добытых из моря и из карьеров, находящихся на территории ныне не существующих древних морей.

Другой требующий объяснения факт – депассивация стальной арматуры при низком содержании хлоридов в насыщенном растворе гидроксида кальция и в жидкости, отжатой из бетона. Ранее выполненный анализ отечественных и зарубежных материалов [8, 9] показал следующие результаты. В насыщенном растворе Са(ОН)₂ коррозию стали вызывали хлориды при концентрации 0,002–0,0035% Cl⁻. В вытяжке из портландцемента пассивность стали нарушалась при содержании NaCl 4–6 мг/л.

Отсутствие коррозии стальной арматуры в бетоне, содержащем ограниченное количество хлоридов, объясняют связыванием части хлоридов продуктами гидратации цемента – алюминатами, ферроалюминатами, гидроксидом кальция – в малорастворимые соединения. Хлориды могут связываться продуктами гидратации трехкальциевого силиката [10]. При этом в воде, находящейся в контакте с содержащими хлориды минералами цементного камня, образуется раствор, концентрация которого находится в определенной зависимости от вида минерала.

Наши исследования коррозии стальной арматуры в бетонах на цементах различного минералогического состава (табл. 3) показали следующее.

Таблица 4
Наличие свободных хлоридов и состояние арматуры в зависимости от количества хлоридов и состава цемента

Добавка, % массы цемента CaCl ₂ /Cl ⁻	Наличие свободных хлоридов в образцах на цементах №			
	1	2	3	4
0/0	-/-	-/-	-/-	-/-
0,5/0,32	-/-	-/-	-/-	-/-
1/0,64	-/+	-/-	-/-	-/-
1,5/0,96	+/+	-/-	-/-	-/+
2/1,28	+/+	-/-	-/-	+/+
2,5/1,6	+/+	+/+	+/-нет данных	+/+
3/1,92	+/+	+/+	-/-	+/+
Наличие продуктов коррозии на стальной арматуре				
0/0	-/-	-/-	-/-	-/-
0,5/0,32	-/+	-/-	-/-	-/-
1/0,64	+/+	-/+	-/-	-/-
1,5/0,96	+/+	+/+	-/+	-/-
2/1,28	+/+	+/+	-/+	-/-
2,5/1,6	+/+	+/+	+/+	-/+
3/1,92	+/+	+/+	+/+	-/+

Примечание. Перед чертой – образцы с В/Ц=0,5, за чертой – с В/Ц=0,6; «+» – хлориды или продукты коррозии стальной арматуры имеются; «-» – хлориды или продукты коррозии стали не обнаружены.

Образцы готовили из цементно-песчаных растворов состава 1:2 с В/Ц=0,5 и 1:3 с В/Ц=0,6. Добавку СаCl₂ вводили в количестве от 0,5 до 3% от массы цемента. Образцы испытывали во влажной среде в возрасте 180 сут. Наличие свободных хлоридов определяли качественно – раствором азотнокислого серебра (метод позволяет определять наличие хлоридов около 0,4% и более); состояние стальной арматуры оценивали в зависимости от наличия продуктов коррозии на поверхности стальной арматуры после вскрытия образцов. Результаты приведены в табл. 4.

Наибольшее содержание хлоридов – 1,28% Cl⁻, не вызвавшее коррозии стальной арматуры, показали образцы, изготовленные на алитовом цементе с высоким содержанием C₄AF. Наименьшее количество хлоридов, при котором развивался процесс коррозии стали, показали образцы на белитовых цементах с низким содержанием C₃A. Коррозия начиналась уже при содержании Cl⁻ 0,32% от массы цемента. Испытания показали, что все основные минералы цементного клинкера оказывают влияние на коррозионную активность ионов Cl⁻ в бетоне.

В выполненных испытаниях количество хлоридов, вызывающих коррозию стальной арматуры, зависело от минералогического состава цемента, количества цемента в бетоне, величины водоцементного отношения. В плотных бетонах на алитовых цементах с учетом высокого и низкого содержания алюминатов опасность коррозии стальной арматуры возникла при содержании ионов Cl⁻ более 1% массы цемента, в бетонах на белитовых цементах – более 0,3–0,6%.

Коррозионные испытания стальной арматуры [8] армированных образцов в морской среде показали:

– в бетоне с расходом цемента 450 кг/м³ в морской атмосфере через 3,2 года арматура подвергалась коррозии при содержании ионов Cl⁻ 1% массы цемента;

– в бетоне с $V/C=0,5$ с воздухововлекающей добавкой в зоне переменного уровня моря при толщине защитного слоя 30 мм после 30 мес испытаний арматура корродировала при содержании ионов Cl^- 1,2% массы цемента.

В публикациях о влиянии хлоридов на коррозию стали в бетоне, помимо химического связывания хлоридов в малорастворимые соединения, отмечается влияние сорбции хлоридов гидратированными соединениями портландцементного клинкера, роль отношения Cl^-/OH^- . Указано, что на связывание хлоридов влияют: минералогический состав цемента; количество щелочей в цементе; количество введенного в состав бетона хлорида; вид катиона, связанного с ионом Cl^- ; водоцементное отношение бетонной смеси; температурные условия твердения бетона; условия эксплуатации бетона (выщелачивание, карбонизация). В различных источниках сообщается о связывании от 30 до 95% введенных хлоридов, в основном 60–85%. При этом результаты получены на образцах из бетона разного состава, на различных цементах разными методами – от анализа цементного камня до анализа вытяжек и жидкой фазы, отжатой при высоком давлении из бетона. Сказанное не позволяет сделать однозначных выводов о критическом содержании хлоридов в бетоне, а существующие критерии можно принять как ориентировочные.

В России отсутствует стандарт на метод определения хлоридов в бетоне. В ГОСТ 5382–91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа» даны методы определения общего содержания хлоридов и количества растворимых хлоридов в цементе. В ГОСТ 8269.1–97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы химического анализа» приведены методы определения общего содержания и количества растворимых хлоридов в заполнителях. В обоих случаях (экстракция водой и растворением в азотной кислоте) анализ выполняется на тонкоразмолотых пробах, просеянных через сито № 008 по ГОСТ 6613–86 «Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия» с ячейками 0,08 мм в свету. Водная вытяжка готовится при соотношении 1:10 массы сухой пробы и дистиллированной, не содержащей углекислоты воды перемешиванием в течение 10 мин.

В работе [11] показано, что при экстракции этанолом из бетона извлекали 7,5–9,4% введенных хлоридов, а водой – 65,5–74,9%, считая, что в первом случае извлекаются свободные хлориды, а во втором – свободные и слабосвязанные.

Для анализа бетона приемлем метод определения общего содержания хлоридов в бетоне с растворением тонкоразмолотой пробы в азотной кислоте с последующим титрованием. Однако разделить эти хлориды на связанные и несвязанные не представляется возможным. Причины этого в том, что при экстракции водой в раствор могут переходить сорбированные цементным

камнем хлориды и неопределенная часть хлоридов, химически связанных с соединениями цементного камня.

Отмечается зависимость критического содержания хлоридов от содержания щелочей. По данным [12], с увеличением pH раствора, например 11,6; 12,6; 13,2, критическая концентрация хлоридов увеличивается соответственно 72, 710, 890 мг/л. В качестве критерия им предложено отношение Cl^-/OH^- , которое не должно быть более 0,60. Объясняется это конкурирующей сорбцией на поверхности стальной арматуры ионов Cl^- и OH^- .

Количество ионов OH^- зависит от содержания щелочей Na^+ и K^+ в цементе, т. е. в бетонах на цементах с высоким содержанием щелочей опасность хлоридной коррозии стальной арматуры ниже.

Минеральные добавки, связывающие гидроксид кальция и отчасти щелочи, понижают значение pH бетона и тем способствуют развитию хлоридной коррозии стальной арматуры. В то же время минеральные добавки могут уменьшать диффузионную проницаемость бетона и замедлять поступление хлоридов в бетон из окружающей среды [9].

Определение содержания хлоридов в бетоне имеет целью оценить защитное действие бетона на стальную арматуру. Однако для этой цели можно использовать прямой метод определения пассивирующего действия бетона электрохимическими методами. В России указанные методы приведены в ГОСТ 31383–2008 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний».

Следует обратить внимание еще на одну особенность воздействия хлоридов на коррозионное состояние арматуры в бетоне. При обследовании железобетонных конструкций, находившихся в хлоридной среде, с помощью индикатора – азотнокислого серебра в образовавшихся коррозионных язвах на поверхности арматуры под слоем продуктов коррозии обнаруживается накопление хлоридов, которые хорошо фиксируются названным индикатором в виде образования белых пятен осадка хлорида серебра. Причина концентрации хлоридов в коррозионных язвах очевидна – перемещение анионов Cl^- в анодные зоны гальванических пар на поверхности корродирующей стали в бетоне.

Таким образом, коррозионная активность хлоридов по отношению к стальной арматуре зависит от большого числа факторов, в том числе от содержания хлоридов, минералогического состава клинкера, содержания щелочей, условий твердения бетона и других факторов. Определение количества сорбированных и химически связанных хлоридов и соответственно свободных хлоридов в бетоне представляет собой достаточно сложную задачу. Для выявления агрессивности хлоридов, внесенных в бетон с исходными материалами, представляется целесообразным дополнять результаты химических анализов коррозионными, в том числе электрохимическими, испытаниями стальной арматуры в бетоне.

Список литературы

1. Смоляго Г.А., Крючков А.А., Дрокин С.В., Дронов А.В. Исследование аспектов хлоридной коррозии железобетонных конструкций // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2014. № 2. С. 22–24.
2. Больцони Ф., Бренна А., Фумагалли Г., Гойданич С., Лазари Л., Ормеллезе М., Педеферри М. Ингибиторы коррозии для железобетонных конструкций // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. № 2. С. 14–27.
3. Леонович С.Н., Степанова А.В. Моделирование хлоридной агрессии на высококачественный бетон для

References

1. Smolyago G.A., Kryuchkov A.A., Drokin S.V., Dronov A.V. Research of aspects of chloride corrosion of steel concrete designs. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2014. No. 2, pp. 22–24. (In Russian).
2. Boltsoni F., Brenna A., Fumagalli G., Goydanich S., Lazzari L., Ormellez M., Pedeferrri M. Corrosion inhibitors for steel concrete designs. *Korroziya: materialy, zashchita*. 2015. No. 2, pp. 14–27. (In Russian).
3. Leonovich S.N., Stepanova A.V. Modeling of chloride aggression on high-quality concrete for providing esti-

- обеспечения расчетного срока эксплуатации // *Системные технологии*. 2016. № 2 (19). С. 75–85.
4. Иванников В.В., Николаев А.Г., Шварц В.М., Рябов О.Б., Степанов В.Н. Коррозия арматуры в железобетонных изделиях // *Химическая техника*. 2015. № 1. С. 10.
 5. Раткин В.В., Кокодеев А.В. Модель воздействия хлоридсодержащей среды на железобетонную балку пролетного строения моста // *Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона*. 2015. Т. 2. № 6. С. 103–106.
 6. Морозов Н.М., Красиникова Н.М., Боровских И.В. Факторы, влияющие на разрушение бетона дорожных плит // *Инженерно-строительный журнал*. 2015. № 7 (59). С. 30–38.
 7. Овчинников И.И., Чэнь Т., Овчинников И.Г. Вероятностное моделирование железобетонной сваи при совместном действии нагрузки и хлоридсодержащей среды // *Региональная архитектура и строительство*. 2016. № 4 (29). С. 55–61.
 8. Алексеев С.Н., Ратинов В.Б., Розенталь Н.К., Кашурников Н.М. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях. М.: Стройиздат, 1985. 272 с.
 9. Розенталь Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости. М.: ФГУП ЦПП, 2006. 520 с.
 10. Richartz W. Die Bindung von Chlorid bei der Zementhärtung // *Zement-Kalk-Gips*. 1979. Vol. 22, pp. 10–12.
 11. Gouda K., Mourad H. Galvanic cells encountered in the corrosion of steel reinforcement. Differential salt concentration cells // *Corrosion Science*. 1975. V. 15, pp. 112–115.
 12. Hausman D.A. Corrosion of steel in concrete // *Materials protection*. 1967. V. 6. № 19, pp. 370.
4. Ivannikov V.V., Nikolaev A.G., Schwartz V.M., Ryabov O.B., Stepanov V.N. Corrosion of an armature in concrete goods. *Khimicheskaya tekhnika*. 2015. No. 1, pp. 10. (In Russian).
 5. Ratkin V.V., Kokodeev A.V. Model of impact of the hloridsoderzhashchy environment on a steel concrete beam of a flying structure of the bridge. *Resursoenergoeffektivnye tekhnologii v stroitel'nom komplekse regiona*. 2015. T. 2. No. 6, pp. 103–106. (In Russian).
 6. Morozov N.M., Krasinikova N.M., Borovskikh I.V. The factors influencing destruction of concrete of road plates. *Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal*. 2015. No. 7 (59), pp. 30–38. (In Russian).
 7. Ovchinnikov I.I., Chen T., Ovchinnikov I.G. Probabilistic modeling of a steel concrete pile in case of combined action of loading and the hloridsoderzhashchy environment. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo*. 2016. No. 4 (29), pp. 55–61. (In Russian).
 8. Alekseev S.N., Ratinov V.B., Rosenthal N.K., Kashurnikov N.M. Ingibitory korrozii stali v zhelezobetonnykh konstruksiyakh [Inhibitors of corrosion became in steel concrete designs]. Moscow: Sroyizdat, 1985. 272 p.
 9. Rosenthal N.K. Korrozionnaya stoikost' tsementnykh betonov nizkoi i osobo nizkoi pronitsaemosti [Corrosion resistance of cement concrete of low and especially low permeability]. Moscow: FGUP TsPP, 2006. 520 p.
 10. Richartz W. Die Bindung von Chlorid bei der Zementhärtung. *Zement-Kalk-Gips*. 1979. Vol. 22, pp. 10–12.
 11. Gouda K., Mourad H. Galvanic cells encountered in the corrosion of steel reinforcement. Differential salt concentration cells. *Corrosion Science*. 1975. V. 15, pp. 112–115.
 12. Hausman D.A. Corrosion of steel in concrete. *Materials protection*. 1967. V.6 No. 19, pp. 370.

БЕЛГОРОДСКАЯ ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА
 БЕЛЭКСПОЦЕНТР

15 - 17 марта 2017

Межрегиональные
 специализированные выставки

БЕЛЭКСПОСТРОЙ
ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ И
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА. ЖКХ

Т./ф.: (4722) 58-29-40, 58-29-48, 58-29-65, 58-29-68, 58-29-41
 E-mail: belexpo@mail.ru; www.belexpocentr.ru; г. Белгород, ул. Победы, 147а

В.Н. ВЕРНИГОРОВА, д-р хим. наук, С.М. САДЕНКО, канд. техн. наук (sadenko@mail.ru)
 Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28)

О нестационарности физико-химических процессов, протекающих в бетонной смеси

Представлены характеристики бетонной смеси и ее подсистемы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Приводятся теплоты адсорбции и сродство к электрону основных промежуточных частиц: H^+ , OH^- , $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{O}}\text{H}$. Показан механизм взаимодействия CaO с водой и причины многовалентности атома кальция. Рассмотрены гидросиликаты кальция как твердые растворы внедрения CaO и H_2O в гель поликремниевой кислоты $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ с широкими областями гомогенности. Приведены экспериментальные данные по кинетике поглощения катионов кальция поликремниевой кислотой и кинетике растворения SiO_2 . Установлены автоколебания этих процессов с добавкой ЛСТ. Подсистема $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и бетонная смесь полистационарны. Автоколебания концентраций CaO и SiO_2 в жидкой фазе подсистемы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ указывают на нестационарный нелинейный характер этих процессов. Химические процессы взаимодействия минералов $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_3S с водой с образованием гидросиликатов кальция следует рассматривать не с позиций классической химической кинетики, а методом компьютерного математического моделирования.

Ключевые слова: нестационарность, бетонная смесь, гидросиликаты кальция, промежуточные частицы, автоколебания концентраций, полистационарность, компьютерное математическое моделирование.

Для цитирования: Вернигорова В.Н., Саденко С.М. О нестационарности физико-химических процессов, протекающих в бетонной смеси // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 86–89.

V.N. VERNIGOROVA, Doctor of Sciences (Chemistry), S.M. SADENKO, Candidate of Sciences (Engineering) (sadenko@mail.ru)
 Penza State University of Architecture and Civil Engineering (28, Germana Titova Street, Penza, 440028, Russian Federation)

About Nonstationarity of Physical-Chemical Processes Occurring in Concrete Mix

Characteristics of a concrete mix and its sub-system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ are presented. Adsorption heats and the affinity of main intermediate particles H^+ , OH^- , $\dot{\text{H}}$ and $\dot{\text{O}}\text{H}$ to the electron are given. The mechanism of interaction of CaO with water and reasons for multivalency of the calcium atom are shown. Calcium hydrosilicates as solid solutions of the introduction of CaO and H_2O into the gel of the polysilicic acid $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ with wide spheres of homogeneity are considered. Experimental data on the kinetics of calcium cations uptake by the polysilicic acid and the kinetics of SiO_2 dissolution are presented. Self-oscillations of these processes have been established with addition of LST. The subsystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and the concrete mix are polystationary. Self-oscillations of concentrations of CaO and SiO_2 in the liquid phase of the subsystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ indicate the non-stationary, non-linear character of these processes. Chemical processes of the interaction of minerals $\beta\text{-C}_2\text{S}$ and C_3S with water with formation of calcium hydro-silicates are necessary to analyze not from the positions of classical chemical kinetics but with the method of computer mathematical simulation

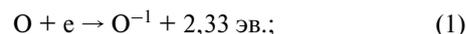
Keywords: nonstationarity, concrete mix, calcium hydrosilicates, intermediate particles, self-oscillations of concentrations, polystationarity, computer mathematical simulation.

For citation: Vernigorova V.N., Sadenko S.M. About nonstationarity of physical-chemical processes occurring in concrete mix. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 86–89. (In Russian).

Бетонная смесь — это коллоидно-химическая дисперсная система, обладающая всеми свойствами этого рода систем. Бетонная смесь обладает вязкостью, и по этому признаку ее можно отнести к твердому телу. Однако присутствие воды делает ее промежуточным материалом между жидкостью и твердым телом. Бетонная смесь — это упруговязкая неоднородная система с постоянно протекающими в ней физическими, физико-химическими и химическими процессами. После замешивания исходных компонентов сразу начинается взаимодействие их с водой, при этом в бетонной смеси формируется несколько подсистем, главной из которых является подсистема $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Химические реакции взаимодействия минералов этой подсистемы $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) и $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) с водой являются главными. Источником энергии является экзотермическая реакция диссоциации молекул воды H_2O на ионы H^+ и OH^- и радикалы $\dot{\text{H}}$ и $\dot{\text{O}}\text{H}$, которая необратима. Диссоциация молекул воды требует затраты энергии 485 кДж/моль, что на 25 кДж/моль больше среднего значения энергии связи O-H в воде. При реакции рекомбинации молекул получаем выигрыш энергии, равный 25 кДж/моль. Главным фактором самопроизвольного протекания реакции гидролиза силикатного минерала C_3S является нестехиометричность соединения. C_3S — это твердый пересыщенный раствор CaO в $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Растворителем является $\beta\text{-C}_2\text{S}$, имеющий моноклинную кристаллическую решетку. Практически эту же кристаллическую решетку имеет и трехкальцие-

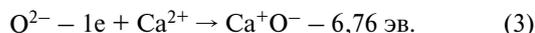
вый силикат C_3S . В C_3S растворен не только CaO , но и MgO и Al_2O_3 , и такой твердый раствор называется алитом. Минерал $\beta\text{-C}_2\text{S}$ — стехиометрическое соединение, имеющее дефектную структуру и существующее в нескольких полиморфных модификациях; $\beta\text{-C}_2\text{S}$ образован очень слабой кислотой H_2SO_3 и более сильным основанием CaO . Не менее важным фактором самопроизвольного структурообразования является наличие свободного несвязанного оксида кальция CaO в клинкере в количестве, не превышающем 0,75–1% [1]. Это свидетельствует о неполноте протекания реакций образования силикатов кальция в клинкере. Неустойчивым является и трехкальциевый алюминат C_3A , реакция которого с водой является источником энергии и неустойчивости.

При взаимодействии минерала C_3S с водой происходит мгновенный распад минерала на CaO и $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (в виде геля): CaO активно взаимодействует с водой с выделением энергии, равной 65,2 кДж/моль. Как полагает В.В. Капранов [2], процесс взаимодействия CaO с водой обусловлен неустойчивостью двухзарядного иона кислорода. Так, сродство атома кислорода к электрону равно:



Как видно, сродство атома кислорода ко второму электрону является отрицательной величиной и про-

цесс $O^{2-} - 1e \rightarrow O^{-1}$ сопровождается выделением энергии 9,09 эв., или 873,62 кДж/моль. В объеме кристалла ионная пара Ca^+O^- устойчива. На поверхности эта ионная пара неустойчива, и для нее характерен электронный переход:



Электронный переход (3) изменяет состояние ионов на поверхности и снижает энергию их связи с кристаллом CaO ввиду уменьшения величины заряда. Однако энергии, выделяемой при адсорбции воды, недостаточно для преодоления энергетического барьера электронного перехода (3). Минералы $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_3S являются ортосиликатами, в структуре которых тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ связаны между собой атомами кальция [3].

В результате гидролиза и гидратации этих минералов образуются гидросиликаты кальция (ГСК), имеющие волокнистую слоистую структуру, в которой тетраэдры конденсированы и связаны через атомы кислорода с кальциевыми октаэдрами CaO_6 . Таким образом, в процессах гидролиза и гидратации происходит фазовое превращение.

Бетонная смесь представляет собой сложную, многокомпонентную, неоднородную дисперсную систему, поверхности частиц которой насыщены как кислотными, так и основными адсорбционными центрами. Молекулы воды могут адсорбироваться как на кислотных центрах Si^{4+} , так и на основных центрах O^{2-} . С кислотными центрами молекулы воды образуют донорно-акцепторные связи, а с основными – водородные связи. В любом случае происходит диссоциация молекул воды на ионы водорода H^+ и ионы гидроксидов OH^- . Теплота хемосорбции иона водорода (протона) H^+ на атомах кислорода равна +2156,88 кДж/моль, а энергия, выделяющаяся при присоединении иона H^+ к молекуле воды, равна +760,76 кДж/моль. Сродство к электрону ионов H^+ равно +1308,34 кДж/моль. Теплота адсорбции ионов H^+ на поверхности частиц оксида кальция CaO составляет +1128,6 кДж/моль. Теплота адсорбции ионов гидроксида OH^- на поверхности частиц CaO составляет +472,34 кДж/моль. Сродство к электрону радикала OH^\cdot составляет +163,1 кДж/моль. Теплота адсорбции молекул воды H_2O на поверхности CaO составляет +74,4 кДж/моль. Сродство к электрону ионов Ca^{2+} величина переменная и составляет +389,57 кДж/моль; +341,92 кДж/моль; 216,52 кДж/моль; 576 кДж/моль; +138,77 кДж/моль; +667,96 кДж/моль.

Приведенные величины по хемосорбции и сродству к электрону показывают, что самыми реакционноспособными частицами являются протоны H^+ и свободные атомы водорода H , источником которых является вода.

Таким образом, реакции гидролиза и гидратации в подсистеме $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ бетонной смеси протекают с участием промежуточных активных частиц H^+ и OH^- . В результате реакций гидролиза и гидратации образуются гидросиликаты кальция, химия которых сложна, а кристаллизация необычна и сопровождается процессами схватывания и твердения. ГСК нерастворимы в воде, неустойчивы даже в такой слабой кислоте, как угольная; устойчивы только в щелочной среде и содержат повышенное количество воды. ГСК имеют другой тип кристаллической решетки и состав их по Боггу $(0,8-1,5)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot(0,5-2)\text{H}_2\text{O}$, которые обозначают CSH(B).

При избытке извести в бетонной смеси образуются ГСК состава $(1,7-2)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot(2-4)\text{H}_2\text{O}$. По Боггу это $\text{C}_2\text{S-H}_2$. В настоящее время в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ получено и изучено не менее 24 индивидуальных ГСК, из которых около 15 встречаются в виде природных минералов. Почти каждой индивидуальной фазе соответствует несколько разновидностей. Все они отличаются

друг от друга химическим составом, степенью конденсации кремнекислородного мотива и степенью обогащения его оксидом кальция и водой. Например, ГСК ксонотлит – $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; ГСК тоберморит – $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$. В основе кремнекислородного мотива ксонотлита лежит радикал $(\text{Si}_6\text{O}_{17})_\infty$, а в основе тоберморита – $(\text{Si}_6\text{O}_{13})_\infty$ [4, 5]. Приведенные выше формулы указывают на то, что ГСК – это твердые растворы внедрения CaO и H_2O в геле SiO_2 , образовавшегося в результате гидролиза минералов $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и C_3S . Тоберморитоподобные ГСК тоберморитоподобной группы имеют отличную от CaO и SiO_2 орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами элементарной ячейки: $a=1,12$ нм; $b=0,73$ нм; параметр C^+ у ГСК разный. Из приведенных формул ГСК видно, что их твердые растворы имеют широкие области гомогенности. Атомы Si, Ca, O, H неважнозаменимы, так как имеют разные размеры, валентности и энергетические характеристики. Твердые растворы ГСК представляют собой непрерывный набор сходных химических соединений с нерациональной формулой, лежащих в границах областей гомогенности, которые определяются валентными отношениями компонентов. Области гомогенности в твердых растворах внедрения – это границы валентных насыщений. Величина области гомогенности в первую очередь определяется электронным фактором, связанным с числом электронов каждого атома, участвующих в образовании химических связей. Электронный фактор определяется только структурой компонентов, образующих ГСК.

Гидросиликаты кальция – это нестехиометрические химические соединения, фазы переменного состава, образованные тремя оксидами: SiO_2 , CaO, H_2O , структура которых нерегулярна, так как дефектна. Нерегулярность структуры является причиной того, что расстояния между атомами Si–O; O–O; Si–Si; Ca–O; H–OH; O–H имеют переменное значение. От межатомных расстояний зависят координационные числа, т. е. число химических связей, образуемых атомами Si, Ca, O, H. Большое значение имеет структура электронной оболочки атома. Катионы кальция, находящиеся в возбужденном состоянии, имеют повышенные координационные числа. В таких ионах Ca^{2+} после отрыва внешних s-электронов увеличен эффективный заряд ядра, а поэтому облегчено заполнение 3d-орбиталей, прижимаемых к ядру. С.А. Шукарев показал это количественно [6]. При переходе от Ca^0 к Ca^{II} терм 3d опускается от значения 3,59 эв. до 10,18 эв., т. е. на 5,76 эв. В атоме Ca термы 3d и 4s не сильно сближены, поэтому при натекании электронной плотности от лигандов терм 3d играет некоторую роль в конфигурационном взаимодействии свободного иона кальция. При переходе от Ca^{1+} к Ca^{2+} терм 3d опускается от 10,18 до 25,94 эв., т. е. на 9,25 эв. В результате терм 3d в ионе Ca^{2+} лежит на 4,82 эв. глубже терма 4s и является первым над заполненным термом 3p. При перетекании электронной плотности от лигандов заселению подвергается в первую очередь терм 3d, поэтому ион Ca^{2+} способен образовывать с кислородом прочные октаэдры, в которых связь Ca–O прочнее связи Si–O. Участие 3d-орбиталей в образовании химических связей является причиной того, что координационное число и валентность атомов кальция в структурах твердых веществ способны изменяться в широких пределах. Например, в минерале порландцемента белите кальций находится в двух валентных состояниях. Немаловажное значение имеет вид пустот оксида-хозяина, которые могут быть заняты атомами кальция и молекулами воды. Пустоты могут быть клеточного типа, т. е. закрытыми, неограниченно протяженными в одном направлении – туннельного типа и неограниченно протяженными в двух направлениях – слоистого типа. Все

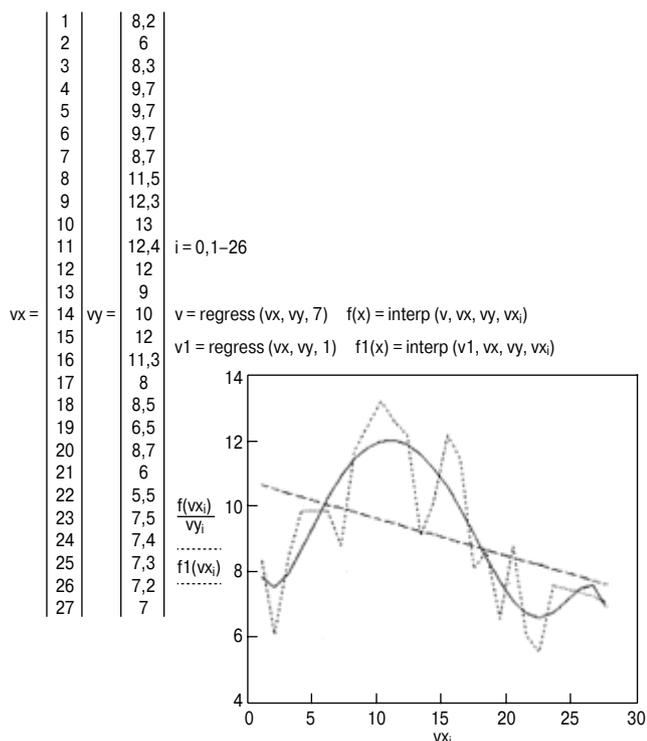


Рис. 1. Кинетика сорбции катионов Ca^{2+} в присутствии СП ЛСТ (50 мг/дм^3) при 20°C

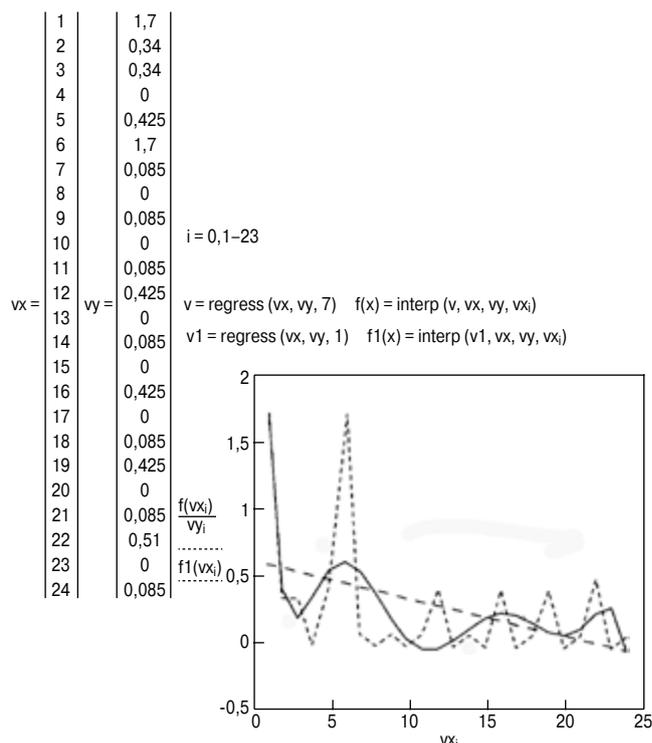


Рис. 2. Кинетика растворения SiO_2 в присутствии СП ЛСТ (50 мг/дм^3) при 20°C

эти факторы влияют на ширину области гомогенности твердых растворов ГСК в совокупности. Была исследована кинетика поглощения катионов кальция Ca^{2+} гелем поликремниевой кислоты $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и кинетика растворения поликремниевой кислоты в модельной системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 20°C и водотвердом отношении $\text{В/Т}=60$. На рис. 1 представлена кинетика сорбции катионов Ca^{2+} с добавкой СП ЛСТ при концентрации 50 мг/дм^3 , а на рис. 2 представлена кинетика растворения SiO_2 с добавкой ЛСТ, взятой с концентрацией 50 мг/дм^3 . С помощью компьютера было произведено сглаживание кривых поглощения катионов кальция поликремниевой кислотой по методу наименьших квадратов, а также в приближении к стационарному состоянию. Это показано на рис. 1, 2.

Тангенсы углов наклона регрессионных прямых к оси абсцисс отражают скорость затухания колебаний концентрации CaO в жидкой фазе системы, а также скорость развития неустойчивого состояния в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, приводящего к схватыванию. Отрезки, отсекаемые регрессионными прямыми на оси ординат, представляют собой обобщенные константы скоростей реакции взаимодействия CaO , SiO_2 , H_2O . Из рис. 1 и 2 следует, что процессы взаимодействия CaO , SiO_2 с H_2O носят нелинейный характер и что в подсистеме $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ протекают автоколебательные процессы концентраций CaO и SiO_2 . Автоколебания концентраций CaO и SiO_2 показаны авторами ранее в работах [7–9]. Автоколебательные процессы – это процессы периодические, которые характеризуются единством места протекания отдельных его стадий и неустановившимся состоянием во времени таких параметров, как температура, концентрация компонентов, особенно активных промежуточных частиц H^+ , OH^- и радикалов $\dot{\text{H}}$ и OH . Которые принимают участие в гидролизе и гидратации всех минералов портландцемента. В одних процессах эти частицы расходуются, в других процессах эти частицы генерируются, и эти процессы не совпадают по времени [10, 11].

Портландцемент имеет сложный химический и минералогический состав, и все минералы бетонной смеси взаимодействуют с водой с разными скоростями и в разное время. При этом выделяется колоссальное количество энергии, как было показано ранее. Попав в сильно энергетическое поле, молекулы H_2O распадаются не только на ионы, но и на радикалы. Все периодические процессы, протекающие в бетонной смеси, являются нестационарными. Поскольку в бетонной смеси кроме химических процессов протекают процессы другой природы, а именно гидромеханические процессы (транспортировка жидкой бетонной смеси), тепловые, массообменные (диффузия), механические процессы (перемешивание, уплотнение) и др., которые никогда не будут работать с одинаковыми скоростями, бетонная смесь есть открытая полистационарная система.

Исследовать закономерности протекания химических процессов в нестационарной бетонной смеси, используя представления формальной химической кинетики, не представляется возможным. Исследовать колебательное состояние системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в бетонной смеси возможно только методом математического моделирования с использованием компьютерных технологий. Математическое моделирование должно раскрыть механизм взаимодействия компонентов системы на ионном уровне, определить условия возникновения колебаний и ответить на вопрос, устойчива ли подсистема $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в бетонной смеси. Это показано в работе [12].

Список литературы

1. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. М.: Стройиздат, 1981. 279 с.
2. Капранов В.В. Процесс гидратации минеральных вяжущих как процесс взаимодействия частиц: Сб. трудов Челябинского политехнического института. Челябинск, 1965. С. 10.

3. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент. М.: Стройиздат, 1974. 328 с.
 4. Тейлор Х. Химия цемента / Пер. с англ. М.: Мир, 1996. 560 с.
 5. Химия цемента / Под ред. Х. Тейлора. / Пер. с англ. М.: Стройиздат, 1969. 504 с.
 6. Шукарев С.А. Неорганическая химия. Т. 2. М.: Химия, 1974. 384 с.
 7. Вернигорова В.Н., Таубе П.Р. Концентрационные колебания в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ // *Актуальные вопросы технологии строительных материалов: Сборник трудов*. Л.: ЛИСИ, 1978. С. 11.
 8. Вернигорова В.Н., Таубе П.Р. Концентрационные автоколебания в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии добавок // *ЖФХ*. 1979. Т. 53. № 4. С. 966–969.
 9. Вернигорова В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Пенза: ЦНТИ, 2001. 394 с.
 10. Жаботинский А.М. Концентрационные колебания. М.: Наука, 1974. 179 с.
 11. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ. Ч. 1. М.: Изд-во Московского ун-та, 2004. 42 с.
 12. Вернигорова В.Н. Математическое моделирование колебательных процессов в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ // *ЖФХ*. 1983. Т. 57. № 9. С. 257–259.
- References**
1. Royak S.M., Royak G.S. Spetsial'nye tsementy [Special cements]. Moscow: Stroyizdat. 1981. 279 p.
 2. Kapranov V.V. The process of mineral binding hydration as a process of particles interaction. *Collection of proceedings of Chelyabinsk Polytechnic institute*. Chelyabinsk, 1966, p. 10. (In Russian).
 3. Butt. Y.M., Timashev V.V. Portlandtsement [Portland-cement] Moscow: Stroyizdat. 1974. 328 p.
 4. Tailor H. Khimiya tsementa. Per. s angl. [Chemistry of cement. Transl. from Eng.]. Moscow: Mir. 1996. 560 p.
 5. Tailor H. Khimiya tsementa. Per. s angl. [Chemistry of cement. Transl. from Eng.]. Moscow: Stroyizdat. 1969. 504 p.
 6. Shukariov S.A. Neorganicheskaya khimiya. Tom 2. [Nonorganic chemistry. Vol. 2]. Moscow: Khimiya. 1974. 384 p.
 7. Vernigorova V.N., Taube P.R. Concentrational oscillations in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Collection of proceedings "Actual questions of building materials technology"*. Leningrad. 1978, p. 11.
 8. Vernigorova V.N., Taube P.R. Concentrational autoscillations in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in the presence of additives. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1979. Vol. 53. No. 4, pp. 966–969. (In Russian).
 9. Vernigorova V.N. Fiziko-khimicheskie osnovy obrazovaniya modifitsirovannykh gidrosilikatov kal'tsiya v kompozitsionnykh materialakh na osnove sistemy $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. [Physical and chemical basis of modified calcium hydrosilicates formation in composite materials on the basis of system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$] Penza: CSTI. 2001. 394 p.
 10. Zhabotinsky A.M. Kонтсентрационныe kolebaniya [Concentration fluctuations]. Moscow: Nauka. 1974. 179 p.
 11. Kubasov A. A. Khimicheskaya kinetika i kataliz. Ch. 1. [Chemical kinetics and catalysis. Part 1]. Moscow: Moscow University Publishing. 2004. 42 p.
 12. Vernigorova V.N., Zhilitskaya O.M. Mathematical modeling of oscillation processes in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1983. Vol. 57. No. 9, pp. 257–259. (In Russian).

Крым Стройиндустрия Энергосбережение

2017
Весна

30 марта
– 1 апреля

г. Симферополь,
ул. Киевская, 115,
ДКП

МЕЖРЕГИОНАЛЬНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА

- Современные строительные материалы и технологии. Краски, лаки.
- Строительные машины и механизмы. ● Окна, двери.
- Сантехника. ● Экология. Системы очистки воды.
- Системы отопления, вентиляции и кондиционирования.
- Электротехническое и осветительное оборудование.
- Энергосбережение и использование нетрадиционных экологически чистых источников энергии.
- Системы автоматизации. Программное обеспечение предприятий строительной, энергетической, электротехнической отраслей промышленности.



ФОРУМ
КРЫМСКИЕ
ВЫСТАВКИ

Оргкомитет: г. Симферополь, ул. Горького, 8, оф. 27,
моб.: +7 978 78 178 83, т./ф.: +7(3652) 54-60-66, 54-67-46,
E-mail: marketing@expoforum.biz, <http://expoforum.biz/>



К 60-летию

Владимира Михайловича Горина,
кандидата технических наук, генерального директора НИИКерамзит,
председателя Союза производителей керамзита и керамзитобетона,
почетного строителя России

Владимир Михайлович Горин родился 21 января 1957 г. в городе Куйбышеве (ныне Самара). Середина 1970-х гг. в стране была ознаменована расцветом строительной отрасли, и это повлияло на выбор профессии: Владимир Михайлович поступил на факультет ПГС Куйбышевского инженерно-строительного института им. А.И. Микояна, по окончании которого был направлен на работу в Научно-исследовательский институт по изучению керамзита (НИИКерамзит).

С тех пор уже без малого 40 лет трудовая деятельность Владимира Михайловича связана с одной из важнейших подотраслей промышленности строительных материалов – производством базового легкого заполнителя бетона – керамзита. В институте В.М. Горин последовательно прошел путь от инженера до генерального директора. Во многом его усилиями в сложные годы перестройки институт был сохранен как отраслевой НИИ.

Научные интересы Владимира Михайловича связаны с созданием жаростойких пористых материалов, огнезащитных покрытий, легких жаростойких бетонов и высокоточных огнеупоров, а также с разработкой новых строительных материалов, технологией их производства и внедрением в промышленное и гражданское строительство.

В.М. Горин является автором более 45 научных публикаций, 12 авторских свидетельств и патентов на изобретения, награжден серебряной медалью ВДНХ СССР. Его работы внедрены на ряде предприятий отрасли.

В.М. Горин является членом научно-технического совета при Министерстве строительства Самарской области. Он был одним из инициаторов создания в 2005 г. Союза производителей керамзита и керамзитобетона, который объединил керамзитовые предприятия России и ближнего зарубежья. Вот уже более 10 лет заводчане доверяют Владимиру Михайловичу возглавлять отраслевое объединение. СПКиК ведет активную работу по актуализации нормативно-технической базы отрасли, внедрению на предприятиях новых технологий и современного высокоэффективного оборудования, по защите интересов производителей керамзита на рынке и продвижению его в новые области применения.

Многие годы Владимир Михайлович Горин является членом редакционного совета журнала «Строительные материалы»[®], научным консультантом и рецензентом по направлению производства и применения керамзита и других пористых заполнителей.

От души поздравляем коллегу с 60-летием и желаем здоровья, благополучия и успехов во всех начинаниях.

удк 624

М.К. КАБАНОВА¹, канд. техн. наук, С.А. ТОКАРЕВА¹, директор (keramzit_union@mail.ru);
П.П. УВАРОВ², советник

¹ АО «НИИКерамзит» (443086, г. Самара, ул. Ерошевского, 3а)

² Российская инженерная академия (125009, г. Москва, Газетный пер., 9, стр. 4)

Основные критерии – безопасность, экологичность и долговечность строительных материалов

Приведены примеры негативного опыта применения неопробованных теплоизоляционных материалов, вредных для здоровья и жизни людей, для тепловой защиты зданий. Указывается отставание и несовершенство технического регулирования в строительном комплексе, в разработке и утверждении технического регламента о безопасности строительных материалов и изделий. Предлагается выработать государственную техническую политику по производству безопасных и экологических строительных материалов, в частности долговечных, энергоэффективных, пожаробезопасных, экологически чистых, доступных по цене и надежных в эксплуатации керамзита и керамзитобетонных изделий и конструкций на его основе. Современные проблемы безопасности и экологии жилища должны решаться комплексно и системно на научной основе. Строительство безопасного и экологически чистого жилья должно стать составной частью комплексной государственной программы народосбережения России.

Ключевые слова: энергосбережение, жилищное строительство, безопасность зданий, экологичные материалы, техническое регулирование в строительном комплексе, тепловая защита зданий, керамзит, керамзитобетонные изделия.

Для цитирования: Кабанова М.К., Токарева С.А., Уваров П.П. Основные критерии – безопасность, экологичность и долговечность строительных материалов // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 90–93.

M.K. KABANOVA¹, Candidate of Sciences (Engineering), S.A. TOKAREVA¹, Director (keramzit_union@mail.ru); P.P. UVAROV², Counselor

¹ АО «KERAMZIT» (3a, Eroshevskogo Street, 443086, Samara, Russian Federation)

² Russian Academy of Engineering (9, bldg. 4, Gazetny Pereulok, Moscow, Russian Federation, 125009)

Main Criteria are Safety, Ecological Compatibility and Durability of Building Materials

Examples of negative experience in the use of non-tested heat insulation materials harmful to health and life of people, thermal protection of buildings are presented. The lag and shortcomings of technical regulation in the construction industry, in the development and approval of technical rules for safety of building materials and products are indicated. It is proposed to develop the state technical policy aimed at producing safe and ecological building materials, especially durable, energy efficient, fire safe, ecologically clean, affordable and operation-

ally reliable expanded clay and expanded clay products and structures on its base. Present problems of safety and ecology of housing should be solved complexly and systematically on the science base. The construction of safe and environmentally friendly housing should be an integral part of the complex state program of people preservation of Russia.

Keywords: housing construction, safety of buildings, eco-friendly materials, technical regulation in construction complex, heat protection of buildings, expanded clay, expanded clay-concrete products.

For citation: Kabanova M.K., Tokareva S.A., Uvarov P.P. Main criteria are safety, ecological compatibility and durability of building materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 90–93. (In Russian).

Россия вступила в ВТО без соответствующего технического регулирования безопасности строительных материалов и изделий. До настоящего времени не принят Федеральный закон «Технический регламент о безопасности строительных материалов и изделий». С 2011 г. ведется разработка и согласование технического регламента ЕАЭС «О безопасности зданий и сооружений, строительных материалов и изделий», принятие которого откладывается на неопределенный срок.

Неразбериха в техническом регулировании в строительном комплексе, либерализация сертификации и подтверждения пригодности материалов для применения их в строительстве открывают недобросовестным производителям строительных материалов возможность выпуска некачественной продукции, некорректного ее применения в строительных конструкциях, позволяют дезинформировать потребителя о ее свойствах.

В этих условиях проектировщикам, строителям, заказчикам и экспертам трудно определить пригодность материалов и изделий для применения в строительстве в соответствии с нормативными требованиями технического регламента безопасности зданий и сооружений, пожарной и санитарной безопасности.

Согласно ст. 10 Федерального закона № 384-ФЗ от 30 декабря 2009 г. «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений» здания и сооружения должны быть спроектированы и построены таким образом, чтобы при проживании и пребывании в них человека не возникло вредного воздействия в результате физических, биологических, химических, радиационных и иных воздействий и чтобы в процессе эксплуатации обеспечивались безопасные условия для проживания и пребывания людей [1]. К сожалению, на практике это не всегда выполняется. В нашей стране был негативный опыт применения в жилищном строительстве непроверенных, пожароопасных и вредных для здоровья и жизни людей строительных материалов и изделий. Специалисты старшего поколения, конечно, вспомнят так называемые «фенольные» дома – панельные многоэтажки серии П-49П, построенные в 1970–1980-х гг. в Москве; «формальдегидные» коттеджи в микрорайоне «Усолье-2» в г. Березники (Пермский край), признанные Роспотребнадзором непригодными для проживания людей из-за превышения допустимых нормативных значений концентрации формальдегида в 5 раз; двухэтажные 8–12-квартирные деревянные панельные жилые дома, утепленные фенолрезольным пенопластом, построенные в Якутии по типовым проектам серии 111-139-1м, разработанным проектным институтом ЦНИИЭП граждансельстрой Госстроя СССР, впоследствии запрещенных Санэпиднадзором РФ.

Настоящей проблемой являются длительные последствия негативного влияния некачественных строительных материалов на здоровье людей. Например, в Якутии у жителей домов, утепленных фенолрезольным пенопластом, были выявлены аллергические, онкологические и другие хронические заболевания.

Директор Федерального научного центра гигиены Роспотребнадзора академик РАМН, профессор А.И. Потапов в письме № 63-В/28 от 13.07.2011 г. отметил, что применение фенольно-резольного пенопласта в строительных конструкциях жилых и общественных зданий не допускается, так как он выделяет ряд вредных для здоровья человека веществ – фенол, формальдегид, ам-

миак и др., а при сгорании фенольно-резольного пенопласта, пенополиуретана, пенополистирола в воздушную среду выделяются формальдегид, аммиак, оксид углерода, непредельные углеводороды, которые оказывают неблагоприятное влияние на функциональное состояние органов и систем человека, в первую очередь на печень.

В условиях всемерной борьбы за энергосбережение и повышение энергетической эффективности проектировщики и строители до сих пор допускают применение в зданиях жилищно-гражданского назначения утеплителей и облицовочных материалов высокой горючести. А ведь одним из самых опасных факторов пожара является токсичность продуктов горения строительных материалов. Инструментальными исследованиями ученых Пермского национального исследовательского политехнического университета Б.С. Баталина, В.В. Карманова, А.А. Кетова установлено, что при пиролизе в воздушной атмосфере самозатухающего пенополистирола, содержащего хлорорганические антипирены, происходит образование в продуктах горения высокотоксичных хлорсодержащих соединений, в том числе фосгена. Концентрация только фосгена, образующегося из образца ППС-С при окислительном пиролизе, даже без учета иных продуктов может быть достаточной для локального достижения смертельной концентрации [2].

Примеров крупных пожаров с трагическими последствиями и большим материальным ущербом в последние годы имеется немало. Никогда не забудется пожар, произошедший 9 декабря 2009 г. в ночном клубе «Хромая лошадь» в Перми, крупнейший по числу жертв в постсоветской России, где погибло 156 человек, причиной смерти большей части которых было именно отравление продуктами горения [3]. 21 сентября 2014 г. загорелся 25-этажный дом в Красноярске, сгорела вся фасадная облицовка и 90 квартир из 145.

Эти и многие другие пожары наглядно показывают, какую опасность для здоровья и жизни людей представляют горючие материалы, какой экономический и материальный ущерб наносит их использование.

В 2016 г. в России был разработан и принят к реализации ряд важных стратегических документов инновационного и научно-технологического развития страны, касающихся строительного комплекса: Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации; Стратегия инновационного развития строительной отрасли Российской Федерации на период до 2030 г. [4]; Стратегия развития промышленности строительных материалов Российской Федерации на период до 2020 г. и дальнейшую перспективу до 2030 г. [5].

24 июня 2015 г. Президент РФ В.В. Путин на заседании Госсовета по науке и образованию обратил особое внимание, что надо заниматься вопросами качества жизни человека, а это передовые медицинские технологии, производство здоровых продуктов питания, экология, безопасные материалы для жилищного строительства. Словом, это все то, что обеспечивает человеку долгую, комфортную, активную жизнь [6].

17 мая 2016 г. В.В. Путин поручил активно заняться внедрением современных, в том числе энергосберегающих, технологий и безопасных, экологичных материалов, повышением требований по обеспечению безопасности эксплуатации зданий и сооружений (заседание Госсовета РФ по вопросам развития строительного

комплекса и совершенствования градостроительной деятельности в Москве) [7].

Президент страны указал, что разрабатываемая стратегия научно-технического развития России на долгосрочный период должна базироваться на отечественных существующих заделах, но при этом, безусловно, ориентированных в будущее. К сожалению, разработчики Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 г. и дальнейшую перспективу до 2030 г. к рекомендации Президента не прислушались.

Основной целью Стратегии инновационного развития строительной отрасли на период до 2030 г., разработанной Минстроем РФ, является создание конкурентоспособной строительной отрасли, формирующей безопасную и комфортную среду жизни и деятельности людей. Однако в Стратегии развития промышленности строительных материалов Российской Федерации на период до 2020 г. и дальнейшую перспективу до 2030 г. (документ разработан Минпромторгом РФ и утвержден распоряжением правительства № 868-р от 10 мая 2016 г.) нет четкой концепции приоритетного направления развития производства безопасных и экологических строительных материалов и изделий для жилищного строительства. В настоящее время в документах, разработанных двумя федеральными министерствами, нет единой согласованной концепции расширения производства и применения в жилищном строительстве безопасных и экологических строительных материалов.

Проведение государственной политики в области инновационного и научно-технологического развития строительного комплекса страны будет зависеть от конкретных мер по реализации приоритетных направлений развития отрасли, эффективной координации деятельности научно-проектно-строительного и предпринимательского сообществ и соответствующего их мониторинга со стороны федеральных и региональных органов государственной власти.

Иначе говоря, этим стратегическим документам скорее всего уготована судьба, постигшая Стратегию развития промышленности строительных материалов и индустриального домостроения на период до 2020 г., разработанную Минрегионразвития РФ и утвержденную приказом № 262 от 30 мая 2011 г., которая носила декларативный характер, была дважды актуализирована и не обеспечила реализации поставленных целей и задач по развитию промышленности строительных материалов и индустриального домостроения.

Отметим, что в России есть эффективные и долговечные экологически безопасные строительные материалы. Одним из них является доступный, надежный в эксплуатации керамзит, обладающий пожарной, химической и биологической безопасностью, что подтверждено многочисленными исследованиями, а главное, многолетней практикой применения. За счет применения керамзита и керамзитобетонных изделий и конструкций в советское время в основном была решена острая жилищная проблема страны, возникшая в результате тяжелых военных и послевоенных лет. В сравнительно короткие сроки в СССР удалось решить эту сложную социально-экономическую проблему благодаря индустриализации строительства быстровозводимого экономичного жилья. Была создана мощная производственная база по выпуску керамзита и керамзитобетонных изделий. Выпуск керамзита в 1964 г. составил 5,3 млн м³, а к 1989 г. достиг максимального объема — 39–40,2 млн м³. В результате были достигнуты рекордные показатели: объем вводимого жилья в 1988 г. составил 76 млн. м² (80% общего объема было обеспечено за счет применения керамзитобетона).

Эти успехи явились результатом созданной в стране хорошо организованной, отлаженной системы индустриального домостроения.

В перестроечные годы был нанесен большой ущерб промышленности строительных материалов, в частности, производству керамзитового гравия и керамзитобетонных изделий и конструкций.

В 1990 г. в России работали 338 предприятий по производству керамзитового гравия с объемом выпуска 36,9 млн м³ в год (данные Госкомстата СССР) [8]. В настоящее время их численность сократилась более чем в два раза, а объем производства — почти в пять раз.

Большой ошибкой в техническом регулировании в строительстве было скоропалительное принятие научно необоснованных, заведомо завышенных требований по тепловой защите зданий введением изменений № 3 к СНиП II-3-79* «Строительная теплотехника».

В постперестроечный период в некоторых регионах без учета местных климатических особенностей, без научного и технико-экономического обоснования стали повсеместно переходить на так называемые «передовые» западные технологии по тепловой защите зданий, например на многослойные утепленные ограждающие конструкции с вентилируемой фасадной системой.

Фактически многослойные ограждающие конструкции, утепленные и облицованные горючими и недолговечными строительными материалами и изделиями, не отвечают техническим требованиям по долговечности, пожарной и экологической безопасности зданий. Это также связано с несовершенством технического регулирования в строительстве, отсутствием должного строительного, пожарного и санитарного надзора и контроля, отсутствием соответствующей координации разработки, согласования и утверждения нормативно-технической документации.

Долговечность строительных материалов — один из важнейших критериев их технико-экономической эффективности. Высокая эксплуатационная надежность и долговечность керамзитобетонных изделий подтверждается многолетними наблюдениями, проводившимися в нашей стране (ЦНИИЭП жилища, ВНИИСтром, НИИКерамзит), более того, об этом свидетельствует обширный практический опыт использования керамзитобетона в США и Канаде (свыше 100 лет).

Гарантированный срок эксплуатации керамзитобетона соответствует нормативному сроку эксплуатации капитальных зданий — порядка 100 лет. Искусственные органические материалы, используемые для теплоизоляционных изделий, материалы с применением синтетических связующих, как показывает практика, со временем теряют свои теплозащитные свойства, разрушаясь от резких смен температуры, окисления, действия воды и мороза. Это результат присущего таким материалам естественного процесса старения в течение 10–15 (20) лет [9, 10]. После завершения срока эксплуатации требуются затраты на ремонтно-восстановительные работы, а также на утилизацию обработанных материалов.

Долговечность, а также высокая экологичность и пожаробезопасность являются существенными аргументами в пользу керамзита и керамзитобетона. Эти материалы не горят и не выделяют токсичных газов в условиях пожара, а также в течение всего периода эксплуатации зданий. Это обусловлено самой технологией получения — высокотемпературным обжигом. По огнестойкости они значительно превышают пенобетоны и даже конструкции из тяжелых бетонов, поскольку в условиях пожара не разрушаются более длительное время. Испытания огнестойкости, выполненные по стандартным методикам, показали: предел огнестойкости стены из керамзитобетонных блоков при температуре T=1050°C составляет RE180; реакция на огонь — класс А1 (негорюч).

Керамзит и керамзитобетон обеспечивают длительный срок службы без ухудшения эксплуатационных характеристик.

Многолетний практический опыт, исследования и новые разработки последних лет убедительно свиде-

тельствуют об эффективности легких бетонов на основе керамзита: они обеспечивают широкий спектр применения в строительных изделиях и конструкциях в качестве теплоизоляционного, конструкционно-теплоизоляционного и конструкционного материалов для малоэтажного, крупнопанельного, сборно-монолитного и высотного домостроения [11, 12, 13].

Комплексное использование керамзитобетонных изделий и конструкций в жилищном строительстве дает большой технико-экономический эффект: снижение материалоемкости (уменьшение массы зданий до 35%), снижение расхода стальной арматуры до 20%, значительное уменьшение теплотерь, в том числе через несущие элементы за счет керамзитобетонных конструкций; снижение стоимости 1 м² жилья до 20%.

Для обеспечения потребностей страны в эффективных легкбетонных материалах необходимо провести модернизацию действующих и простаивающих предприятий по производству керамзита и керамзитобетона

Список литературы

- 1 Федеральный закон от 30.12.2009 г. №384-ФЗ «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений». <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=LAW&n=148719&fld=134&dst=1000000001,0&rnd=0.965915005502173#0>. (дата обращения 22.12.2016).
- 2 Баталин Б.С., Карманов В.В., Кетов А.А. Пожарная опасность пенополистирола самозатухающего // *Строительные материалы*. 2012. № 8. С. 69–71.
- 3 Кетов А.А., Красновских М.П., Максимович Н.Г. К вопросу пожарной опасности пенополистирола, самозатухающего в условиях окислительного пиролиза // *Экология и промышленность России*. 2013. № 9. С. 41–45.
- 4 Стратегия инновационного развития строительной отрасли Российской Федерации на период до 2030 г. <http://www.minstroyrf.ru/> (дата обращения 22.12.2016).
- 5 Распоряжение Правительства РФ от 10.05.2016 г. № 868-р «О Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 г. <http://government.ru/media/files/RnBfAw072e3tmmykU2lrlh1LI1HaHeG0q.pdf> (дата обращения 22.12.2016)
- 6 Информационные материалы заседания Госсовета РФ по науке и образованию от 24.06.2015 г. <http://www.kremlin.ru/events/president/news/49755> (дата обращения 22.12.2016)
- 7 Информационные материалы заседания Госсовета РФ по вопросам развития строительного комплекса и совершенствования градостроительной деятельности от 17.05.2016 г. <http://www.kremlin.ru/events/president/news/51926> (дата обращения 22.12.2016)
- 8 Экономическая информация о работе промышленности пористых заполнителей СССР за 1986–1990 годы. СТРОМИННОЦЕТР. Самара, 1992 г.
- 9 Лотов В.А. Перспективные теплоизоляционные материалы жесткой структуры // *Строительные материалы*. 2004. № 11. С. 8–10.
- 10 Казанцева Л.К., Стороженко Г.И., Никитин А.И., Киселев Г.А. Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья // *Строительные материалы*. 2013. № 5. С. 85–88.
- 11 Как обеспечивать создание долговечных, энергоэффективных, противопожарных, экологических объектов // *Строительная газета*. 2014. № 22.
- 12 Новые возможности энергоэффективного керамзитобетона // *Строительная газета*. 2013. № 34.
- 13 Ярмаковский В.Н., Семенюк П.Н., Родевич В.В., Юдин И.В. Полифункциональные легкие бетоны для ресурсоэнергосберегающего промышленного домостроения // *Строительные материалы*. 2012. № 4. С. 4–11.

на инновационной, энергоресурсосберегающей основе. Страна имеет богатую сырьевую базу для производства керамзита (глины, диатомиты, трепелы, техногенное сырье – золы, шлаки) и обладает значительным научно-техническим и промышленным потенциалом, который необходимо использовать в полной мере.

Развитие керамзитового производства на новом качественном уровне и широкое применение керамзитобетона, этого долговечного, энергоэффективного, пожаробезопасного, экологически чистого, надежного в эксплуатации и доступного по цене строительного материала в жилищном строительстве – это одно из приоритетных направлений для реализации государственной программы «Доступное и комфортное жилье – гражданам России». Современные проблемы безопасности и экологии жилищ должны решаться комплексно и системно на научной основе. Строительство безопасного и экологически чистого жилья должно стать составной частью комплексной программы народосбережения России.

References

1. Federal Law RF of 30.12.2009 №384-FZ «Technical Regulations on safety of buildings and structures». <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=LAW&n=148719&fld=134&dst=1000000001,0&rnd=0.965915005502173#0>. (Date of access 22.12.2016). (In Russian).
2. Batalin B.S., Karmanov V.V., Ketov A.A. Fire hazard of self-extinguishing polystyrene foam. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 8, pp. 69–71. (In Russian).
3. Ketov A.A., Krasnovskikh M.P., Maksimovich N.G. On the issue of fire hazard polystyrene, self-extinguishing under oxidative pyrolysis. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2013. No. 9, pp. 41–45. (In Russian).
4. Strategy of the Russian Federation of innovative development of the construction industry for the period up to 2030. <http://www.minstroyrf.ru/> (Date of access 22.12.2016). (In Russian).
5. Russian Federation Government Decree of 10.05.2016 № 868-p «On Industry Development Strategy of building materials for the period up to 2020 and beyond to 2030. <http://government.ru/media/files/RnBfAw072e3tmmykU2lrlh1LI1HaHeG0q.pdf> (Date of access 22.12.2016). (In Russian).
6. Information materials of the State Council meeting on science and education from 24.06.2015. <http://www.kremlin.ru/events/president/news/49755> (Date of access 22.12.2016). (In Russian).
7. Materials of Russian State Council meeting on development of the construction sector and improving urban development activities on 05.17.2016. <http://www.kremlin.ru/events/president/news/51926> (Date of access 22.12.2016). (In Russian).
8. Ekonomicheskaya informatsiya o rabote promyshlennosti poristykh zapolnitelei SSSR za 1986–1990 gody [Economic data about the industry porous aggregates for the USSR, 1986–1990.]. STROMINNOTSETR. Samara, 1992.
9. Lotov V.A. Advanced insulation materials rigid structure. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2004. No. 11, pp. 8–10. (In Russian).
10. Kazantseva L.K., Storozhenko G.I., Nikitin A.I., Kiselev G.A. Heat insulators based on silica clay raw materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 5, pp. 85–88. (In Russian).
11. How to ensure the creation of long-lasting, energy-efficient, fire, environmental facilities. *Stroitel'naya gazeta*. 2014. No. 22. (In Russian).
12. New features energy-efficient haydite concrete. *Stroitel'naya gazeta*. 2013. No. 34. (In Russian).
13. Yarmakovskiy V.N., Semenyuk P.N., Rodevich V.V., Yudin I.V. Multifunctional lightweight concrete for resource-energy-saving industrial housing. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 4, pp. 4–11. (In Russian).

А.А. КУСТОВ, инженер (alexeykustov@outlook.com), А.М. ИБРАГИМОВ, д-р тех. наук (lgasu_alex@mail.ru)
Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Математические модели технических тканей с покрытием

В последнее время интерес к мягким оболочечным конструкциям вновь возрос. Материалом, из которых выполнены подобные сооружения, является техническая ткань с покрытием. Важным аспектом при проектировании мягких оболочечных конструкций является исследование поведения технических тканей с покрытием при различных внешних воздействиях. В статье представлены наиболее распространенные и верифицированные с натурными испытаниями математические (численные) модели материала. Обычно, они делятся на две основные группы, учитывающие отдельно геометрическую и физическую нелинейность, которые характерны для технических тканей с покрытием. В основном, акцент в работе сделан на зарубежные модели, в связи с небольшим количеством отечественных разработок в области математических (численных) моделей материала.

Ключевые слова: техническая ткань с покрытием, численное моделирование, мягкие оболочечные конструкции.

Для цитирования: Кустов А.А., Ибрагимов А.М. Математические модели технических тканей с покрытием // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 94–98.

A.A. KUSTOV, Engineer (alexeykustov@outlook.com), A.M. IBRAGIMOV, Doctor of Sciences (Engineering) (lgasu_alex@mail.ru)
National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

Mathematical Models of Technical Fabrics with Coating

Recently, the interest in soft shell structures increased again. The material from which these structures are made is a technical fabric with coating. An important aspect, when designing soft shell structures, is the study of the behavior of technical fabrics with coating under various external impacts. The article presents the most distributed mathematical (numerical) models of the material verified with field tests. Usually, they are divided into two main groups taking into account the geometric and physical non-linearity separately which are typical for technical coated fabrics. Mainly, the emphasis in the work is placed on foreign models, due to the small number of domestic developments in the field of mathematical (numerical) models of the material.

Keywords: technical fabric with coating, numerical simulation, soft shell structures.

For citation: Kustov A.A., Ibragimov A.M. Mathematical models of technical fabrics with coating. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 94–98. (In Russian).

В настоящее время вновь обретают популярность мягкие оболочечные конструкции (рис. 1–4). Уникальность свойств подобных сооружений заключается в их многофункциональности, достаточной простоте производства и относительно небольшой стоимости, малой массе и низкой материалоемкости, скорости монтажа и демонтажа, многократной оборачиваемости, возможности полной заводской готовности, высокой стойкости к динамическим и сейсмическим нагрузкам, малом объеме в транспортном состоянии и возможности их доставки любым видом транспорта на любые расстояния.

Поведение технической ткани с покрытием под нагрузкой является сложным. Она представляет собой композитный материал, состоящий из двух разных материалов (нитей и покрытия), которые имеют отличия в своих физических свойствах. Более того, во время деформации нити могут изменять свое направление (угол между основой и утком). Техническим тканям с покрытием свойственна геометрическая нелинейность, в свою очередь нити и покрытие являются физически нелинейным материалом.

Конструктивные модели технических тканей с покрытием

Выбор конструктивной модели для описания нелинейного поведения технической ткани с покрытием является одной из важнейших составляющих при моделировании материала. Множество различных трудностей свойственны данному материалу, таких как нелинейные соотношения между напряжениями и деформациями, дискретная микроструктура, сложность во взаимодействии нитей и покрытия, большие деформации и т. п.; они усложняют создание и выбор конструктивной модели. Выделяют две основные группы конструктивных

моделей для моделирования технических тканей с покрытием:

- сплошная, непрерывная (continuum);
- дискретная, отдельная (discrete).

В непрерывной (continuum) модели техническая ткань с покрытием представляется сплошной средой без разделения на микроструктуру. Такое представление материала часто называют моделированием материала на мезоуровне (mesolevel). Достигается за счет осреднения (homogenization) микроуровня технической ткани с покрытием до однородной среды (рис. 5). В конечном итоге непрерывные модели более просты в моделировании и имеют меньшее количество необходимых параметров для создания модели, чем дискретные.

В дискретной (discrete) модели материал моделируется на микроуровне с учетом различных факторов: типа ткацкого переплетения, геометрических параметров нитей и покрытия, взаимодействия нитей между собой и с покрытием и т. п. Сложность дискретных моделей заключается в большом наборе параметров материала, которые необходимо определить для каждой технической ткани с покрытием индивидуально не только с помощью натурных испытаний, но и других исследований материала на микроуровне. Однако при моделировании технических тканей с покрытием на микроуровне появляется возможность учесть особенности структуры материала и решить ряд важных задач (рис. 6, 7).

В отечественной научной литературе математическими (численными) моделями технических тканей с покрытиями занимались авторы В.П. Багмутов, Н.Н. Берендеев, Р.А. Каюмов, Д.А. Кожанов, А.М. Сулейманов и другие. В основном модели представляли собой структурно-имитационную модель в виде представительной ячейки пленочно-тканевого



Рис. 1. Воздухоопорные сооружения



Рис. 2. Тканевая плотина



Рис. 3. Мембранная конструкция



Рис. 4. Конструкция системы Tensairity

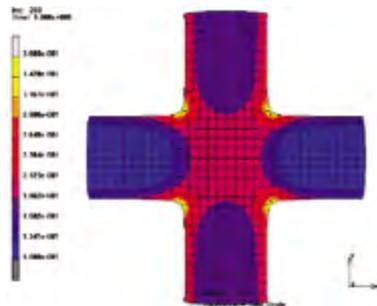


Рис. 5. Моделирование материала на мезоуровне (эквивалентные деформации)

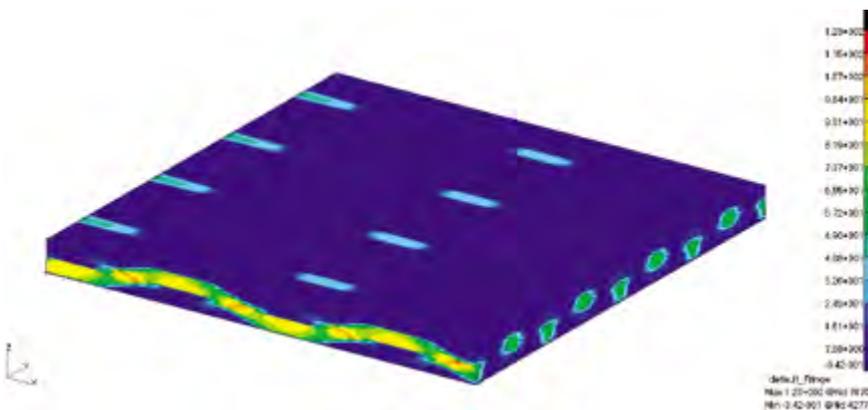


Рис. 6. Моделирование материала на микроуровне (напряжения в МПа)

(слоисто-волокнистого) композита с учетом геометрической нелинейности и накопления повреждений в материале. Например, в работе [1] было выполнено моделирование элементарной периодической ячейки тканого композита в программном комплексе ANSYS. Уруго-пластические свойства материала выражаются через теорию течения с линейным кинематическим упругованием. При моделировании поведения композита под действием нагрузок учтена возможность возникновения повреждений в его структуре. Построены поля напряжений, деформаций и показаны зоны внутренних повреждений материала при одноосном деформировании.

**Непрерывные модели (continuum models).
Nonlinear elastic constitutive model**

В работе [2] предложена нелинейно-упругая конструктивная модель для описания поведения технических тканей с покрытием. В представленной модели учитываются: основные механизмы вращения волокон, удлинение нитей и покрытия, которые получены путем выражения уравнений равновесия для элементарной ячейки материала. Математическая модель материала построена на уравнениях равновесия для дискретной (discrete) модели, затем результаты были модифицированы в эффективные напряжения и деформации для непрерывной модели.

Fabric lattice model. Конструктивная модель, представленная в статье [3], описывает нелинейное поведение технической ткани с покрытием при рассмотрении материала на мезоуровне. В данной модели материал ткани заменен эквивалентной структурой, состоящей из ферменных элементов (стержней), пред-



Рис. 7. Конечно-элементное моделирование нити материала с учетом крутки

ставляющих нити и покрытие данного материала. Уравнения, представленные в fabric lattice model, рассматривают геометрическую нелинейность технической ткани с покрытием и учитывают контактные задачи («обжимные» взаимодействия), возникающие между нитями основы и утка. В статье [4] показана реализация конструктивной модели fabric lattice model на e-тканях («электронная ткань» или «умная ткань»). Представлены результаты сравнения численного моделирования и натуральных испытаний.

A non-orthogonal constitutive model. В работах [5, 6] представлена конструктивная модель, описывающая анизотропное поведение композитных тканей с большими деформациями. Основная концепция модели — на основе анализа напряжений и деформаций в ортогональных и неортогональных координатных системах и матрицы вращения твердого тела получить соотношения между напряжениями и деформациями в глобальных координатах.

Pseudo-continuum model. В работе [7], состоящей из двух частей, представлена конструктивная модель в задачах плоского напряженно-деформированного состояния технической ткани с покрытием. Деформации материала полотняного переплетения классифицируются по трем типам деформаций нитей: угловое смещение, выпрямление, удлинение. Данная модель преобразует деформации ткани в осевые растягивающие и поперечно-сжимающие деформации отдельно для основы и утка.

A continuum constitutive model. В статье [8] предлагается новая конструктивная модель, в которой структурная конфигурация ткани связана с макроскопическими деформациями через метод минимизации энергии и используется для вычисления внутренних сил в направлениях основы и утка. Макроскопические напряжения определяются с помощью внутренних сил, для нахождения которых используют уравнения равновесия. Главным предположением этой модели является то, что проскальзывание нитей должно происходить таким образом, чтобы точки подвергались деформированию в схожей манере со сплошной средой.

A simple model. Модель, предложенная в статье [9], основывается на экспериментальных наблюдениях за нитями при двухосном растяжении технической ткани с покрытием. Линейная зависимость между модулем упругости и соотношением нагрузок при двухосных испытаниях найдена экспериментально. Предполагается, что материал является ортотропным и находится в плоском напряженно-деформированном состоянии, в то время как упругие свойства могут меняться в зависимости от соотношения нагрузок. Это сделано для представления сложного взаимодействия между нитями основы и утка. Также были проведены численное моделирование материала в программном комплексе ANSYS, в который была интегрирована представленная модель.

Kinematic model. В работе [10] развита новая конструктивная модель технической ткани с покрытием, представленная для трех различных арамидных тканых материалов. Основная идея предложенной модели состоит в том, чтобы связать эффективную деформацию градиента F непрерывного элемента с деформацией кинематической модели, представленной тканью на мезоуровне, и определить эффективное напряжение Коши.

The dense net model. Большой популярностью в Европе пользуется the dense net model. Этой моделью были решены многие практические задачи, например в работе [11], в том числе данная модель была использована при проектировании новой крыши площадью 4000 м² для открытой площадки театра в Польше (Forest Opera

in Sopot, Poland) [12]. The dense net model является легко применимым в собственных или коммерческих программах, базирующихся на методе конечных элементов. Он может быть использован для описания поведения материала в различных видах технических тканей (с разными типами нитей и покрытия).

Основная идея модели заключается в том, что напряжения, возникающие в семействах нитей основы или утка, зависят от осевых деформаций только в направлениях аналогичных семейств нитей основы или утка. В the dense net model можно правильно выразить сдвиговые и анизотропные свойства технической ткани с покрытием. Хорошая сходимость численных и натуральных испытаний подтверждена многочисленными научными работами и статьями.

Во многих работах, например в [13], коллектива авторов P. Klosowski и A. Ambroziak представлено описание нелинейного поведения технической ткани, описанного с помощью the dense net model. Нелинейные соотношения между напряжениями и деформациями при испытаниях на растяжение в технических тканях с покрытием можно аппроксимировать как кусочно-линейные с помощью метода piece-wise linear. Для определения этих соотношений обычно пользуются методом наименьших квадратов в варианте Marquard-Levensberg.

Дискретные модели (discrete models). **Micro/macro-mechanical model.** В статье [14] была разработана комплексная микро-/макроконструктивная модель, основанная на микроструктуре материале, в которую входит ряд параметров: геометрические размеры волокон, нитей и ячейки, свойства материала, составляющих композит, ориентация нитей и т. п. Модель прогнозирует нелинейное поведение технических тканей с покрытием во время больших деформаций. Моделирование начинается с геометрического описания нити и ячейки (unit cell) во время деформации сдвига. Далее проводится механический анализ ячейки для определения свойств эквивалентного сдвига в технических тканях с покрытием, с помощью неортогональной конструктивной модели. Предложенная модель показывает хорошую сходимость с экспериментальными данными испытаний и результатами 3D-моделирования конечными элементами. Численные испытания были проведены в программном комплексе ABAQUS.

Multiscale modeling techniques. Целью работы [15] являлось описание метода многоуровневого моделирования для представления гибкой технической ткани с покрытием. Данная модель включает в себя моделирование материала с использованием структуры на уровне нити вокруг области воздействия нагрузок и осредненный или мембранный тип структуры в отдаленных от воздействия областях. Уровень «разрешения» моделирования материала на микроуровне уменьшается с увеличением расстояния от зоны воздействия нагрузок. Это приводит к гораздо меньшим вычислительным потребностям в конечно-элементных моделях. Нити моделируются с помощью двух конечных элементов — твердого тела и оболочки.

В работах [16–20] представлены другие дискретные модели для моделирования технической ткани с покрытием на микроуровне.

Модели материала, описывающие свойства технических тканей с покрытием

Выбор модели для описания свойств технической ткани с покрытием зависит не только от типа материала, но и от вида воздействий (кратковременные или длительные загрузки). Выбор модели, описывающей свойства материала в целом, всегда является сложным и

спорным вопросом. Для описания свойств технической ткани с покрытием чаще всего применяют следующие модели: нелинейно-упругую, вязкоупругую, вязкопластическую и упруговязкопластическую.

Применение нелинейно-упругой модели справедливо лишь при воздействиях, которые не вызывают реологические процессы в материале (ползучесть, релаксацию), т. е. при кратковременных нагрузках. Данная модель для технической ткани с покрытием использована в работе [21].

Далее представлены распространенные модели для описания свойств материала. Все модели, приведенные ниже, уже были применены к техническим тканям с покрытием.

A simple continuum elastic-plastic model. В работе [22] представлена простая модель материала для прогнозирования упругопластического поведения композитных тканей. Модель использует скалярный параметр упрочнения (вместо эффективного соотношения напряжений-деформаций) для определения приращений пластических деформаций. Для двух различных композитных материалов с использованием экспериментальных данных доказано, что модель хорошо описывает нелинейные упругопластические свойства материала в задачах плоского напряженно-деформированного состояния. Модель подходит для жестких тканых композитных материалов с небольшими относительными деформациями (нити – стекловолокно/графит, матрица – полиэстер/полиамид).

A new elasto-plastic material model. В статье [23] представлена новая упругопластическая модель материала. Она основана на данных одноосных и двухосных испытаний на растяжение. Предложенная модель может учитывать нелинейность, эффект ортотропности и остаточные деформации в конструктивной модели поведения материала. Одиннадцать параметров входит в данную модель, восемь из которых определены из одноосных испытаний, остальные – из двухосных. Численное моделирование проводилось в программном комплексе ABAQUS с использованием пользовательских подпрограмм для описания модели материала. Показана хорошая сходимость между результатами численных и натуральных испытаний. Также данная модель материала была применена в работе [24], где был представлен нелинейный конечно-элементный анализ мембранных конструкций, использованных в архитектурных решениях складных сооружений.

Unit cell approach. В работе [25] предложена модель материала, которая включает в себя серию нелинейно-упругих элементов, элементов трения и жестких связей для моделирования нитей, а также изотропную пластину для моделирования покрытия. Высокая степень точности и достоверности доказана сравнением с результатами натуральных экспериментов. Главное различие между представленной моделью и другими существующими моделями заключается в том, как смоделированы нити. Модель нити состоит из четырех элементов – волокон, которые идут вдоль длины нити, а также присутствует «разрушающийся» элемент (crushing element) в точке перегиба нитей и жестких связей. В точке перегиба нитей и на границе элементарной ячейки четыре элемента волокна связаны между собой посредством жестких связей, что моделирует расстояние между нитями. В статье [26] предложена упрощенная модель, основанная на вышеизложенной. Модель устраняет избыточность элементов, что обеспечивает вычислительную эффективность и более ясное понимание представленной модели. Точность и достоверность новой модели материала в сравнении с результатами натуральных испытаний остается на том же высоком уровне.

Murnaghan model. В работах [27, 28] применено два метода для описания нелинейного поведения материала: *piece-wise linear* для представления нелинейных соотношений между напряжениями и деформациями, а также Murnaghan model для описания нелинейных свойств материала. Параметры материала были найдены в ходе проведения одноосных испытаний технической ткани с покрытием на растяжение в направлении основы и утка. Конструктивная модель *the dense net model* использована для создания непрерывной модели технической ткани с покрытием. Показана хорошая сходимость между численным моделированием и натурными испытаниями материала. Также в работе [29] успешно применена конструктивная модель *the dense net model* совместно с моделью Murnaghan model.

Bodner-Partom u Chaboche model (with damage). В статье [30] был применен *the dense net model* для численного моделирования технической ткани совместно с вязкопластическими моделями Bodner-Partom и Chaboche для описания свойств. Параметры технической ткани с покрытием были определены на основании одноосных испытаний при растяжении в направлении основы и утка. Показана хорошая сходимость между численным моделированием и результатами натуральных испытаний. Также упруговязкопластическая Bodner-Partom модель была успешно применена в работах [31–33] для описания нелинейных свойств материала. В статьях [34, 35] показана возможность применения Chaboche model with damage для описания упруговязкопластических свойств. Показана возможность разработки собственной подпрограммы (user-defined subroutine UVSCPL) для описания данных моделей в программном комплексе MSC Marc.

Schaperly model. Целью работы [36] являлось предложить модель для описания нелинейного вязкоупругого поведения технической ткани с покрытием. Были выполнены в пяти различных напряженно-деформированных состояниях материала (10, 20, 30, 40 и 50% от разрушающей нагрузки) длительные одноосные испытания с учетом ползучести. Показано, что нелинейная вязкоупругая модель материала Schaperly совместно с конструктивной моделью *the dense net model* достаточно точно описывает поведение материала при длительных воздействиях.

Заключение. Выбор модели материала для численного моделирования технической ткани с покрытием является важной составляющей в проектировании мягких оболочечных конструкций. Подводя итог обзора математических моделей материала, приведенных выше, следует отметить следующее:

- целесообразность выбора конструктивной модели (continuum или discrete) и моделей, описывающих свойства материала, зависит не только от поставленной задачи, но и от конечных результатов, которые необходимо получить;
- моделирование материала на микроуровне не всегда является эффективной задачей из-за трудностей, возникающих при создании модели;
- немалое количество предложенных математических (численных) моделей материала показывает существующую сложность в описании поведения технических тканей с покрытием;
- представленные современные научные исследования в данной области доказывают актуальность изучения и моделирования поведения материала.

Список литературы / References

1. Кожанов Д.А. Особенности конечно-элементного моделирования вида структурного элемента гибких тканых композитов // *Научно-технические ведомо-*

- сти СПбГПУ. Физико-математические науки. 2016. Vol. 237. No. 1, pp. 7–15.
1. Kozhanov D.A. Features of the finite element modeling of the form of the structural element of flexible woven composites. *Nauchno-tehnicheskie vedomosti SPbGPU. Fiziko-matematicheskie nauki*. 2016. Vol. 237. No. 1, pp. 7–15. (In Russian).
 2. Stubbs N., Thomas S. A nonlinear elastic constitutive model for coated fabrics. *Mechanics of Materials*. 1984. Vol. 3. No. 2, pp. 157–168.
 3. Kato S., Yoshino T., Minami H. Formulation of constitutive equations for fabric membranes based on the concept of fabric lattice model. *Engineering Structures*. 1999. Vol. 21. No. 8, pp. 691–708.
 4. Beex L.A.A., Verberne C.W., Peerlings R.H.J. Experimental identification of a lattice model for woven fabrics: Application to electronic textile. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2013. Vol. 48. No. 1, pp. 82–92.
 5. Xue P., Peng X., Cao J. A non-orthogonal constitutive model for characterizing woven composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2003. Vol. 34. No. 2, pp. 183–193.
 6. Peng X.Q., Cao J. A continuum mechanics-based non-orthogonal constitutive model for woven composite fabrics. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005. Vol. 36. No. 6, pp. 859–874.
 7. Kuwazuru O., Yoshikawa N. Theory of elasticity for plain-weave fabrics. *JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering*. 2004. Vol. 47. No. 1, pp. 17–25.
 8. King M.J., Jearanaisilawong P., Socrate S. A continuum constitutive model for the mechanical behavior of woven fabrics. *International Journal of Solids and Structures*. 2005. Vol. 42. No. 13, pp. 3867–3896.
 9. Galliot C., Luchsinger R.H. A simple model describing the non-linear biaxial tensile behaviour of PVC-coated polyester fabrics for use in finite element analysis. *Composite Structures*. 2009. Vol. 90. No. 4, pp. 438–447.
 10. Boljen M., Hiermaier S. Continuum constitutive modeling of woven fabrics. *The European Physical Journal Special Topics*. 2012. Vol. 206. No. 1, pp. 149–161.
 11. Ambroziak A., Woznica K. On finite element modelling of architectural fabrics for hanging roofs. *Machine Dynamics Problems*. 2006. Vol. 30. No. 2, pp. 7–17.
 12. Klosowski P., Ambroziak A., Zagubie A. Technical fabrics in construction of large scale roofs - numerical and experimental aspects. *Vilnius: VGTU leidykla Technique*. 2007, pp. 1–7.
 13. Ambroziak A., Klosowski P. Mechanical properties for preliminary design of structures made from PVC coated fabric. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 50, pp. 74–81.
 14. Xue P., Cao J., Chen J. Integrated micro/macro-mechanical model of woven fabric composites under large deformation. *Composite Structures*. 2005. Vol. 70. No. 1, pp. 69–80.
 15. Nilakantan G. et al. On the finite element analysis of woven fabric impact using multiscale modeling techniques. *International Journal of Solids and Structures*. 2010. Vol. 47. No. 17, pp. 2300–2315.
 16. Ben Boubaker B., Haussy B., Ganghoffer J.F. Discrete models of woven structures. Macroscopic approach. *Composites Part B: Engineering*. 2007. Vol. 38. No. 4, pp. 498–505.
 17. Tabiei A., Jiang Y. Woven fabric composite material model with material nonlinearity for nonlinear finite element simulation. *International Journal of Solids and Structures*. 1999. Vol. 36. No. 18, pp. 2757–2771.
 18. Argyris J., St. Doltsinis I., da Silva V.D. Constitutive modelling and computation of non-linear viscoelastic solids. Part I: Rheological models and numerical integration techniques. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 1991. Vol. 88. No. 2, pp. 135–163.
 19. Argyris J., Doltsinis I.S., da Silva V.D. Constitutive modelling and computation of non-linear viscoelastic solids. Part II: Application to orthotropic PVC-coated fabrics. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 1992. Vol. 98. No. 2, pp. 159–226.
 20. Onate E., Kreplin B. *Textile Composites and Inflatable Structures II*. Dordrecht: Springer. 2008. 270 p.
 21. Ambroziak A. Analysis of non-linear elastic material properties of PVC-coated Panama fabric. *Task Quarterly*. 2005. Vol. 9. No. 2, pp. 167–178.
 22. Odegard G., Searles K., Kumosa M. A continuum elastic-plastic model for woven-fabric/polymer-matrix composite materials under biaxial stresses. *Composites Science and Technology*. 2001. Vol. 61. No. 16, pp. 2501–2510.
 23. Dinh T.D. et al. A new elasto-plastic material model for coated fabric. *Engineering Structures*. 2014. Vol. 71, pp. 222–233.
 24. Dinh T.D. et al. A study of tension fabric membrane structures under in-plane loading: Nonlinear finite element analysis and validation. *Composite Structures*. 2015. Vol. 128, pp. 10–20.
 25. Pargana J.B., Lloyd-Smith D., Izzuddin B.A. Advanced material model for coated fabrics used in tensioned fabric. *Engineering Structures*. 2007. Vol. 29. No. 7, pp. 1323–1336.
 26. Pargana J.B., Leita V.M.A. A simplified stress-strain model for coated plain-weave fabrics used in tensioned fabric structures. *Engineering Structures*. 2015. Vol. 84, pp. 439–450.
 27. Ambroziak A., Klosowski P. Example of Tension Fabric Structure Analysis. *Task Quarterly*. 2010. No. 1–2, pp. 5–14.
 28. Ambroziak A. Application of Murhagam model in analysis of nonlinear elastic properties of PVC-coated fabric. *Task Quarterly*. 2006. Vol. 10. No. 3, pp. 253–265.
 29. Ambroziak A., Klosowski P. Influence of thermal effects on mechanical properties of PVDF-coated fabric. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2014. Vol. 33. No. 7, pp. 663–673.
 30. Klosowski P., Zagubien A., Woznica K. Investigation on rheological properties of technical fabric Panama. *Archive of Applied Mechanics (Ingenieur Archiv)*. 2004. Vol. 73. Iss. 9–10, pp. 661–681.
 31. Ambroziak A. Modelling of continuum damage for application elasto-viscoplastic Bodner-Partom constitutive equations. *Engineering Transactions*. 2007. Vol. 55. No. 2, pp. 115–128.
 32. Ambroziak A., Klosowski P. Determining the viscoplastic parameters of rubber-toughened plastics. *Task Quarterly*. 2007. Vol. 12. No. 1, pp. 1001–1009.
 33. Ambroziak A. Elasto-viscoplastic properties of AA2017 aluminium alloy. *Task Quarterly*. 2011. Vol. 15. No. 1, pp. 1001–1016.
 34. Ambroziak A. Numerical modeling of elasto-viscoplastic chaboche constitutive equations using Msc.Marc. *Task Quarterly*. 2005. Vol. 9. No. 2, pp. 157–166.
 35. Ambroziak A. Identification and validation of damage parameters for elasto-viscoplastic chaboche model. *Engineering Transactions*. Vol. 55. No. 1, pp. 3–28.
 36. Klosowski P., Komar W., Woznica K. Finite element description of nonlinear viscoelastic behaviour of technical fabric. *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23. No. 2, pp. 1133–1140.

УДК 622

В.Г. КУЗНЕЦОВ¹, президент, генеральный директор (ppfp_astiki@mail.ru);
 [Н.Н. КИСЕЛЕВ]², д-р техн. наук, заведующий отраслевой научно-исследовательской лабораторией
 мощных экскаваторов, лауреат Ленинской и Государственной премий СССР,
 Е.В. КОЧЕТОВ², канд. техн. наук (sdm@mgsu.ru); И.П. КУЗНЕЦОВ¹, коммерческий директор (astik_kp@mail.ru)

¹ ООО «Ас-Тик КП» (109004, г. Москва, Тетеринский пер., 16)

² Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Снижение влияния липкости горных пород и сырьевых материалов на работоспособность оборудования за счет применения ППФП-Астики

Важным свойством увлажненных глинистых грунтов является их способность проявлять липкость, т. е. прилипать к поверхностям, контактирующим с ними в процессе разработки и последующей транспортировки. Количественные значения липкости разрабатываемых грунтов находятся в широком диапазоне (от 0,5 до 50 КПа и более). Отмечено, что объем налипшей породы в ковшах экскаваторов составляет 15–35% от их расчетной вместимости, пропускная способность бункеров уменьшается на 20–50%, грузоподъемность автосамосвалов снижается на 16–22%, а думпкаров на 15–20%. Применение противоналипающих пластин ППФП-Астики позволяет существенно уменьшить (до 2 КПа), а зачастую и полностью устранить липкость увлажненных горных пород и сырьевых материалов, ее влияние на резкое снижение работоспособности оборудования и позволяет увеличить: пропускную способность пересыпных устройств и бункеров в 1,4–1,8 раза; производительность экскаваторной техники на 12%; грузоподъемность автосамосвалов и думпкаров на 15–18%. Одновременно ликвидируется тяжелый физический труд, применяемый, как правило, при расчистке залипших устройств оборудования.

Ключевые слова: противоналипающие пластины, горная порода, сырьевые материалы, налипание, работоспособность, ППФП-Астики.

Для цитирования: Кузнецов В.Г., Киселев Н.Н., Кочетов Е.В., Кузнецов И.П. Снижение влияния липкости горных пород и сырьевых материалов на работоспособность оборудования за счет применения ППФП-Астики // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 99–103.

V.G. KUZNETSOV¹, President, General Director (ppfp_astiki@mail.ru); [N.N. KISELEV]², Doctor of Sciences (Engineering),
 Head of Branch Research Laboratory of Powerful Excavators, Laureate of Lenin and USSR State Prizes,
 E.V. KOCHETOV², Candidate of Sciences (Engineering), (sdm@mgsu.ru); I.P. KUZNETSOV¹, Commercial Director (astik_kp@mail.ru).

¹ ООО «Ас-Тик КП» (16, Teterinsky pereulok, 109004, Moscow, Russian Federation)

² Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoye Highway, 129337, Moscow, Russian Federation)

Reducing the Influence of Stickiness of Rocks and Raw Materials on Working Efficiency of Equipment Due To Application of PPFP-Astiki

An important property of moistened clay soils is their stickiness, their ability to stick to surfaces which contact with them in the process of earthwork and following transportation. Quantitative values of stickiness of excavated soils are in a wide range (from 0.5 to 50 KPa and more). It is noted that the volume of stuck rock in excavator buckets is 15–35% of their estimated capacity, discharge capacity of bunkers is reduced by 20–50%, load capacity of a dump truck is reduced by 16–22%, dump cars – by 15–20%. The use of anti-sticking plates PPFP-Astiki makes it possible to significantly reduce (up to 2 KPa) and often completely eliminate the stickiness of moistened rocks and raw materials, its impact on the discharge capacity of lifters and bunkers by 1.4–1.8 times, performance of excavator equipment by 12%, load capacity of dump trucks and dump cars by 15–18%. Simultaneously, the heavy physical work which is used, as a rule, for cleaning of stuck devices of equipment is liquidated.

Keywords: anti-sticking plates, rocks, raw materials, stickiness, working capacity, PPFP-Astiki.

For citation: Kuznetsov V.G., Kiselev N.N., Kochetov E.V., Kuznetsov I.P. Reducing the influence of stickiness of rocks and raw materials on working efficiency of equipment due to application of PPFP-Astiki. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 99–103. (In Russian).

Важным свойством глинистых грунтов является их способность проявлять при определенном содержании воды липкость (адгезию), т. е. прилипать к поверхностям, контактирующим с ними в процессе разработки и последующей транспортировки. Существует несколько теорий, объясняющих механизм действия адгезии: адсорбционная, электрическая, диффузионная, общая. По мнению авторов, наиболее полно отражает накопленный фактический материал гипотеза Е.М. Сергеева, разработанная на кафедре инженерной геологии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, учитывающая энергетическое состояние жидкой фазы влажных грунтов. Она объясняет липкость балансом сил молекулярного и электростатического притяжения-отталкивания, развивающихся между адсорбционными центрами частиц грунта, парового раствора и поверхностью соприкасающихся с грунтом тел. Причем решающим фактором в проявлении липкости глинистых грунтов является наличие в них воды переходного энергетического типа. Эта гипотеза подтверждается экстре-

мальным характером зависимости липкости глин от их влажности (рис. 1). Таким образом, липкость грунтов обуславливается силами взаимодействия, возникающими между молекулами связанной воды и частицами грунта, с одной стороны, и молекулами воды и поверхностью соприкасающегося с грунтом предмета – с другой. Основными показателями, характеризующими липкость глинистых грунтов, являются ее максимальная величина и влажность максимальной липкости при данном назначении внешнего давления. Липкость наиболее характерна для глинистых грунтов. Выполненными исследованиями установлено, что наибольшей прочностью налипания (липкость до 0,08 МПа) обладают глины влажностью 25–70%. Важнейшими факторами, определяющими липкость грунтов, являются величина внешнего давления и время его действия, температура грунта, скорость отрыва грунта или рабочего органа, вид материала и состояние его поверхности. Известно, что около 30% тер-

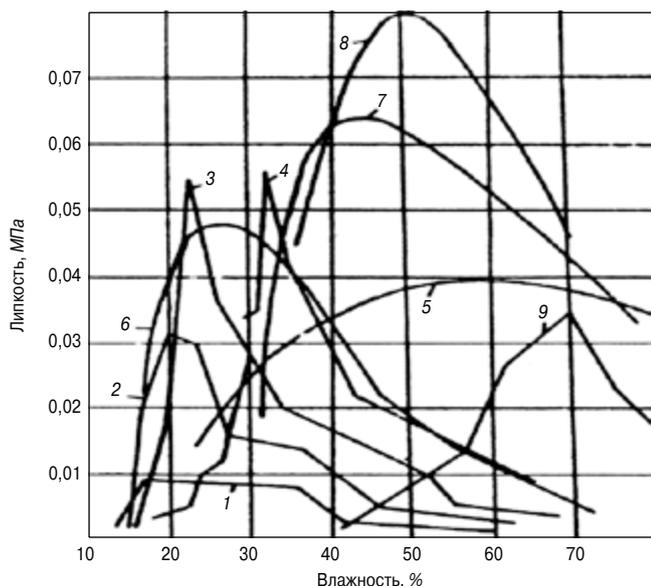


Рис. 1. Зависимость липкости пород от влажности: 1, 2, 3, 4 – грунт с содержанием глинистых частиц соответственно 10, 40, 60, 100%; 5 – желтая глина; 6 – зеленая глина; 7 – серо-зеленая глина; 8 – черно-серая глина; 9 – серая глина

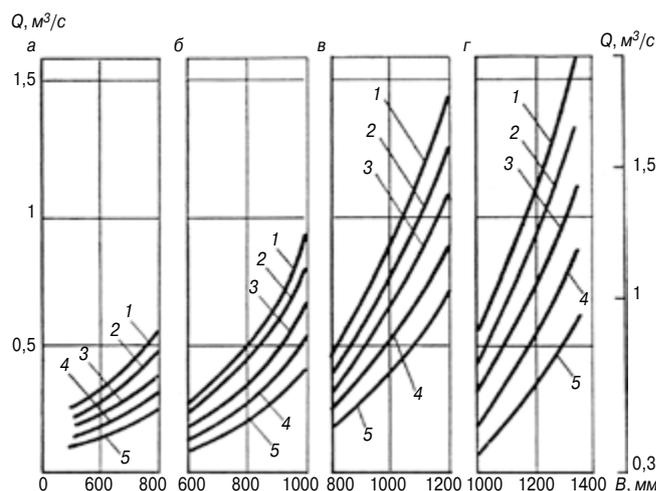


Рис. 2. Типовой график зависимости пропускной способности перегрузочного устройства от уменьшения ширины воронки или приемного бункера за счет налипания на их стенки грунта при высоте перегрузки 1,27 м, коэффициенте внутреннего трения грунта 0,7 и ширине конвейерной ленты, равной соответственно: а – 1200; б – 1600; в – 1800; г – 2000 мм; 1, 2, 3, 4, 5 – при угле наклона приемного конвейера, равном соответственно 0, 5, 10, 15, 20°

Виды грунтов	Влажность максимальной липкости, %, при внешней нагрузке		Липкость, кПа		Название грунта по липкости
	Менее 0,1 МПа	0,1–1 МПа	Минимальная	Максимальная	
Супеси легкие, суглинки полутвердой консистенции ненарушенного сложения	17–19	12–13	0,5	2	Очень слабо липкие
Супеси тяжелые, суглинки легкие, илы ненарушенного сложения	19–22	14–15	1	5	Слабо липкие
Суглинки средние и тяжелые, глины легкие ненарушенного сложения	22–25	16–17	2	10	Липкие
Глины легкие нарушенного сложения, глины тяжелые ненарушенного сложения	25–30	19–20	4	20	Средней липкости
Глины тяжелые (каолинитгидрослюдистые) нарушенного сложения	30–35	22–25	6	50	Сильно липкие
Глины тяжелые (монтмориллонитовые) нарушенного сложения	50–65	35–45	8	Более 50	Очень сильно липкие

ритории России занимает зона грунтов повышенной увлажненности, а половина разрабатываемых грунтов состоит из суглинков и глин. Повышенная влажность грунтов особенно проявляется в осенне-весенний период. В таблице [1] представлена классификация грунтов по липкости. При этом количественные значения липкости разрабатываемых грунтов находятся в широком диапазоне (от 0,5 до 50 КПа и более), что требует поиска эффективных и универсальных решений, направленных на уменьшение или полное устранение их налипания на рабочие поверхности оборудования.

Многолетние теоретические и экспериментальные исследования, начатые в отраслевой научно-исследовательской лаборатории мощных экскаваторов (ОНИЛ МЭ) кафедры «Строительные и подъемно-транспортные машины» Московского государственного строительного университета, являющейся головной организацией бывшего Минтяжмаша СССР, а впоследствии продолженные в компании ООО «Ас-Тик КП» в содружестве с рядом предприятий промышленности строительных материалов горнодобывающего комплекса России и стран СНГ, позволили установить основные факторы, характеризующие процесс налипания, разработать математические модели оценки производительности оборудования с учетом динамики налипания ма-

териалов, а также дать конкретные предложения по борьбе с указанным явлением.

Опыт эксплуатации шагающих экскаваторов драглайнов на карьерах и разрезах горнодобывающих предприятий свидетельствует о том, что их цикловая техническая производительность существенно уменьшается за счет интенсивного налипания вскрывных горных пород на внутреннюю рабочую поверхность ковша. С каждым последующим циклом транспортируемая горная порода нарастает на ранее налипшую, в результате чего уменьшается вместимость ковша, увеличивается время его встряхивания и существенно снижается его выносная способность. С учетом налипания горных пород в ковше и времени его встряхивания общая формула определения технической производительности P_T экскаватора имеет вид:

$$P_T = 60(Q - \int_1^N Q_n dN) \frac{N_T}{1 + \frac{T_B}{T_{Ц}}} K_p^{-1} K_n, \quad (1)$$

где Q – геометрическая вместимость ковша, m^3 ; Q_n – объем налипшего грунта в ковше за определенный цикл работы драглайна, m^3 ; N_T – число циклов, $мин^{-1}$; $T_{Ц}$ – продолжительность цикла, $с$; T_B – продолжительность встряхивания ковша для удаления налипшего

грунта, с; K_p — коэффициент разрыхления грунта; K_n — коэффициент наполнения ковша.

Многочисленными исследованиями, выполненными специалистами ОНИЛ МЭ и ООО «Ас-Тик КП» на действующих экскаваторах в различных горно-геологических условиях, установлено, что максимальный слой налипших пород (250–300 мм) имеет место в основном на задней стенке ковша, а объем налипшей породы составляет 15–35% от его расчетной вместимости. Время очистки, осуществляемой, как правило, вручную, составляет 1,5–3 ч в смену. Ковш с налипшей породой значительно усложняет дальнейший процесс ее экскавации из забоя, что требует поиска эффективных путей решения проблемы.

На вскрышных роторных комплексах непрерывного действия толщина налипшего слоя породы на рабочие поверхности приемно-питающих и перегрузочных устройств составляет 50–300 мм, в результате чего пропускная способность устройств уменьшается на 20–50% и соответственно более чем в два раза их производительность. Пропускная способность бункера зависит от площади его проходного сечения и скорости движения материала. При пропускной способности бункера с налипшим слоем материала Q_2 и чистого бункера Q_1 имеет выражение:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{B_2}{B_1}, \quad (2)$$

где B — ширина воронки или бункера.

Толщину слоя t материала, налипшего на одну из металлических стенок бункера, можно выразить через значение B и соответствующий коэффициент пропорциональности K , т. е. $t = K \times B$.

При сравнении пропускной способности бункера с налипшим слоем материала Q_2 и чистого бункера Q_1 получим:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{(B_1 - 2KB_1)}{B_1} = (1 - 2K)^2. \quad (3)$$

Установлено существенное влияние толщины налипшего слоя материала на пропускную способность бункера. Так, при толщине слоя 300 мм пропускная способность бункера снижается примерно в два раза по сравнению с пропускной способностью чистой конструкции, а при толщине слоя 800 мм соответственно в десять раз. На рис. 2 приведены зависимости пропускной способности перегрузочных устройств от изменения ширины воронки приемного бункера за счет налипания слоя материала на его рабочие стенки. Транспортирование горных пород повышенной влажности думпками и самосвалами сопровождается их интенсивным прилипанием, а в период отрицательной температуры — примерзанием к металлическим рабочим поверхностям кузовов и железнодорожных платформ. При эксплуатации карьерного автотранспорта на липких породах его фактическая грузоподъемность значительно ниже паспортной из-за интенсивного налипания транспортируемых пород на стенки и днище кузовов автосамосвалов.

Техническая производительность Q_T карьерного автотранспорта с учетом налипания горной породы на стенки и днище кузова определяется как:

$$Q_T = Q_n \frac{T_{см}}{T_p} \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{Q_{\Phi i}}{Q_a} K_p^{-1} K_n, \text{ т/смена} \quad (4)$$

где Q_n — паспортная грузоподъемность автосамосвала, т; $T_{см}$ — длительность смены, ч; T_p — длительность рейса автосамосвала, ч; n — число рейсов автосамосвала за время рабочей смены; $Q_{\Phi i}$ — фактическая грузоподъемность автосамосвала во время i -го рейса, т; Q_a — максимальная грузоподъемность автосамосвала, т; K_p — ко-

эффициент разрыхления грунта; K_n — коэффициент наполнения кузова.

Исследованиями, выполненными НИИОГР, установлено, что из-за налипания пород грузоподъемность железнодорожных думпков снижается на 15–20%, а автосамосвалов на 16–22% [2]. Одновременно обследования ряда карьеров с преобладанием рыхлых вскрышных пород показали, что из-за интенсивного налипания к стенкам и днищу кузовов карьерных автосамосвалов коэффициент использования их грузоподъемности слишком низок и составляет 0,74–0,88. Установлено, что при транспортировании вскрышных пород с повышенным содержанием глинистых включений уже после первого рейса 75- и 110-тонных карьерных автосамосвалов БелАЗ в их кузовах остается значительный объем невыгруженной породы (около 20% от объема кузова), а с увеличением числа рейсов количество невыгруженной породы, особенно в зимний период работы, возрастает до 40–50% от объема кузова.

В результате проведенных лабораторных и натурных исследований, а также анализа зарубежного опыта в ОНИЛ МЭ был предложен эффективный способ борьбы с налипанием влажных пород и сырьевых материалов, базирующийся на гидрофобизации рабочих поверхностей оборудования путем применения легко монтируемых и заменяемых при изнашивании полимерных противоналипающих футеровочных пластин со специально подобранными свойствами [3–9]. Применение таких противоналипающих пластин позволяет существенно уменьшить — до 2 КПа, а зачастую и полностью устранить цифровые значения липкости увлажненных горных пород и сырьевых материалов и ее влияние на резкое снижение работоспособности оборудования.

Указанные работы составили научную основу и были в дальнейшем использованы и расширены специалистами ООО «Ас-Тик КП», образованного в 1992 г. и отмечающего в 2017 г. свое 25-летие. За этот период были разработаны методики подбора ППФП-Астики в зависимости от крепости материалов и определения толщины пластины в зависимости от горно-геологических и горнотехнических условий эксплуатации оборудования [10–12].

Основным видом экономической деятельности ООО «Ас-Тик КП» является выпуск полимерных противоналипающих футеровочных пластин-Астики (ППФП-Астики) по ТУ2246-001-22711279-2008 под конкретные горно-геологические и горнотехнические условия эксплуатации экскаваторного, транспортного и технологического оборудования, работающего на горнодобывающих и перерабатывающих предприятиях промышленности строительных материалов, черной и цветной металлургии, топливной промышленности России и стран СНГ [13–22]. Внедрение продукции ППФП-Астики на рабочих поверхностях оборудования, работающего на увлажненных породах и сырьевых материалах, позволяет увеличить:

- пропускную способность бункеров и перегрузочных устройств в 1,4–1,8 раза;
- производительность экскаваторной техники на 12%;
- грузоподъемность автосамосвалов и думпков на 15–18%;
- производительность конвейерного транспорта на 18–29%;
- точность весового дозирования воды на $\pm 2\%$, заполнителей на $\pm 3\%$ и качество шихты в целом.

Одновременно ликвидируется тяжелый, небезопасный физический труд, применяемый, как правило, при расчистке залипших узлов и значительно улучшаются технико-экономические показатели использования экскаваторного, технологического и транспортного оборудования. →

Список литературы

1. Рекомендации по определению липкости грунтов в стационарных лабораторных и полевых условиях. М.: Стройиздат, 1983. 32 с.
2. Парунакян В.Э., Синянская Р.И. Борьба с прилипанием и примерзанием горной массы к рабочим поверхностям транспортного оборудования на карьерах. М.: Недра, 1975. 144 с.
3. Ави́гдор Г.А., Ковригин В.А., Кузнецов В.Г., Шендеров А.И. и др. Определение пропускной способности приемной части узла перегрузки. Добыча угля открытым способом: *Сб. ЦНИЭИуголь*. 1978. № 11. С. 16–18.
4. Киселев Н.Н., Ави́гдор Г.А., Кузнецов В.Г., Тютиков А.В. и др. Устранение налипания горной массы в узлах перегрузки вскрышных комплексов непрерывного действия. *Горный журнал*. 1983. № 9. С. 47–48.
5. Кузнецов В.Г., Кочетов Е.В., Мордухович И.Л. Увеличение технической производительности шагающих драглайнов за счет уменьшения налипания грунта в ковшах. *Уголь*. 1989. № 11. С. 31–32.
6. Кузнецов В.Г., Кисанова Н.Н., Ковтун В.Н. и др. Увеличение пропускной способности перегрузочных устройств роторных комплексов. *Уголь Украины*. 1989. № 3. С. 13–14.
7. Жуков В.П., Кузнецов В.Г., Ильченко С.В. и др. Пути повышения грузоподъемности карьерного автотранспорта за счет уменьшения налипания грунта. *Промышленность строительных материалов г. Москвы*. 1992. № 2. С. 4–8.
8. Кузнецов В.Г., Петров И.В., Киселев Н.Н., Рубин С.М. Снижение налипания горных пород на рабочие поверхности горного и обогащательного оборудования. *Горный журнал*. 1999. № 2. С. 60–63.
9. Кузнецов В.Г., Старовойтов В.М., Суворец В.М., Сусев С.В. Снижение налипания сырья на рабочие поверхности технологического оборудования. *Цемент и его применение*. 2000. № 3. С. 43–44.
10. Кузнецов В.Г., Кузнецов И.П., Алексеенко И.П. Снижение прилипания и примерзания влажных углей Черемховского и Кузнецкого месторождений на металлические стенки бункеров. *Уголь*. 2004. № 5. С. 48–50.
11. Малинов А.В., Полухин В.Н., Хмелев Ю.В., Кузнецов В.Г., Кузнецов И.П. Повышение точности дозирования весовых бункеров-дозаторов и устранение налипания материалов на рабочие поверхности технологического оборудования. *Стекло и керамика*. 2006. № 11. С. 21–23.
12. Кузнецов В.Г., Кузнецов И.П. Определение толщины полимерной противоналипающей футеровочной пластины для различных условий эксплуатации оборудования. *Строительные материалы*. 2007. № 5. С. 13–14.
13. Кузнецов В.Г., Кочетов Е.В., Кузнецов И.П. Оценка снижения производственных возможностей оборудования из-за налипания грунтов на рабочие поверхности. *Механизация строительства*. 2012. № 3. С. 33–35.
14. Кузнецов В.Г., Кочетов Е.В., Кузнецов И.П. Повышение эффективности использования строительной техники на увлажненных грунтах. *Строительные и дорожные машины*. 2012. № 4. С. 2–4.
15. Кузнецов В.Г., Новикова Т.Н., Кочетов Е.В., Кузнецов И.П. Повышение эффективности использования горнотранспортного оборудования тяжелого машиностроения при работе на увлажненных липких породах. *Тяжелое машиностроение*. 2012. № 4. С. 36–38.
16. Кузнецов В.Г., Кузнецов И.П. Повышение качества выпускаемой готовой продукции. *Стандарты и качество*. 2012. № 8. С. 92–93.

References

1. Rekomendatsii po opredeleniyu lipkosti gruntov v statSIONARNYKH laboratornykh i polevykh usloviyakh [Guidelines for determining the stickiness of the soil in the stationary laboratory and field conditions]. Moscow: Stroyizdat. 1983. 32 p.
2. Parunakyan V.E., Sinyanskaya R.I. Bor'ba s prilipaniem i primerzaniem gornoj massy k rabochim poverkhnostyam transportnogo oborudovaniya na kar'erakh [Fight with adhesion and freezing of the rock mass in the working surfaces of transport equipment in the quarries]. Moscow: Nedra. 1975. 144 p.
3. Avigdor G.A., Kovrigin V.A., Kuznetsov V.G., Shenderov A.I. and other. Determination bandwidth overload assembly receiving part. Coal mining open pit. *Sb. TsNIEUgol'*. 1978. No. 11, pp. 16–18. (In Russian).
4. Kiselev N.N., Avigdor G.A., Kuznetsov V.G., Tyutikov A.V. and other. Eliminating sticking the rock mass at the nodes overload overburden continuous systems. *Gornyi zhurnal*. 1983. No. 9, pp. 47–48. (In Russian).
5. Kuznetsov V.G., Kochetov E.V., Mordukhovich I.L. Increased technical capacity of walking draglines by reducing the build-up of soil in buckets. *Ugol'*. 1989. No. 11, pp. 31–32. (In Russian).
6. Kuznetsov V.G., Kisanova N.N., Kovtun V.N. and other. Increasing the capacity of the rotary transfer device systems. *Ugol' Ukrainy*. 1989. No. 3, pp. 13–14. (In Russian).
7. Zhukov V.P., Kuznetsov V.G., Il'chenko S.V. and other. Ways to improve career-duty vehicles by reducing the buildup of soil. *Promyshlennost' stroitel'nykh materialov Moskvy*. 1992. No. 2, pp. 4–8. (In Russian).
8. Kuznetsov V.G., Petrov I.V., Kiselev N.N., Rubin S.M. Reducing the buildup of rocks on the working surfaces of mining and mineral processing equipment. *Gornyi zhurnal*. 1999. No. 2, pp. 60–63. (In Russian).
9. Kuznetsov V.G., Starovoitov V.M., Surovets V.M., Susev S.V. Reduced raw material buildup on the working surfaces of the process equipment. *Tsement i ego primenenie*. 2000. No. 3, pp. 43–44. (In Russian).
10. Kuznetsov V.G., Kuznetsov I.P., Alekseenko I.P. Reduced sticking and freezing of wet coal Cheremkhovo and Kuznetsk metal deposits on the walls of the bunkers. *Ugol'*. 2004. No. 5, pp. 48–50. (In Russian).
11. Malinov A.V., Polukhin V.N., Khmelev Yu.V., Kuznetsov V.G., Kuznetsov I.P. Improving the accuracy of dosing weighing hoppers and the elimination of sticking materials on work surfaces of process equipment. *Steklo i keramika*. 2006. No. 11, pp. 21–23. (In Russian).
12. Kuznetsov V.G., Kuznetsov I.P. Determination of anti adhering polymer lining plate thickness for different operating conditions of the equipment. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2007. No. 5, pp. 13–14. (In Russian).
13. Kuznetsov V.G., Kochetov E.V., Kuznetsov I.P. Evaluation of lower production capacity of equipment due to the buildup of soil on the working surface. *Mekhanizatsiya stroitel'stva*. 2012. No. 3, pp. 33–35. (In Russian).
14. Kuznetsov V.G., Kochetov E.V., Kuznetsov I.P. More efficient use of construction machinery on moist soils. *Stroitel'nye i dorozhnye mashiny*. 2012. No. 4, pp. 2–4. (In Russian).
15. Kuznetsov V.G., Novikova T.N., Kochetov E.V., Kuznetsov I.P. More efficient use of mining and transport of heavy engineering equipment when working on moist sticky rocks. *Tyazheloe mashinostroenie*. 2012. No. 4, pp. 36–38. (In Russian).

17. Кузнецов В.Г., Новикова Т.Н., Кузнецов И.П., Кочетов Е.В. Эффективная эксплуатация технологического оборудования на фабрике окомкования ОАО «Михайловский ГОК» при работе на увлажненных сырьевых материалах. *Горный журнал*. 2013. № 12. С. 71–73.
18. Кузнецов В.Г., Кузнецов И.П., Бородин А.А., Иванников Д.И. и др. Заводской выпуск бункеров, оборудованных эффективным средством борьбы с налипанием материалов – ППФП-Астики. *Строительные материалы*. 2013. № 5. С. 54–56.
19. Кузнецов В.Г., Новикова Т.Н., Кузнецов И.П., Кочетов Е.В. Повышение эффективности использования горнотранспортного и технологического оборудования предприятий цветной металлургии на увлажненных липких материалах. *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 84–87.
20. Кузнецов В.Г., Кочетов Е.В., Кузнецов И.П. Повышение эффективности использования совместной системы «карьерный экскаватор-автосамосвал» при работе на увлажненных рыхлых вскрышных породах. *Уголь*. 2015. № 2. С. 4–5.
21. Кузнецов В.Г., Кочетов Е.В., Кузнецов И.П. Повышение качества рабочих поверхностей технологического оборудования на стадиях проектирования и изготовления за счет применения эффективного средства борьбы с налипанием сырьевых материалов ППФП-Астики. *Механизация строительства*. 2015. № 1. С. 29–31.
22. Кузнецов В.Г., Кузнецов И.П., Ляпунов А.В., Блюденев А.П., Гонтаренко Б.Ю. Применение полимерных материалов для устранения налипания влажного магнетитового концентрата на рабочие поверхности технологического оборудования цеха обогащения АО «ЕВРАЗ КГОК». *Строительные материалы*. 2016. № 6. С. 59–60.
16. Kuznetsov V.G., Kuznetsov I.P. Improving the quality of the finished product. *Standarty i kachestvo*. 2012. No. 8, pp. 92–93. (In Russian).
17. Kuznetsov V.G., Novikova T.N., Kuznetsov I.P., Kochetov E.V. Efficient operation of process equipment in the factory pelletizing JSC «Mikhailovsky GOK» when working on moist raw materials. *Gornyi zhurnal*. 2013. No. 12, pp. 71–73. (In Russian).
18. Kuznetsov V.G., Kuznetsov I.P., Borodin A.A., Ivannikov D.I. and other. Factory production of bunkers equipped with efficient means of struggle with adhering of materials – PPFP-Astiki. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 5, pp. 54–56. (In Russian).
19. Kuznetsov V.G., Novikova T.N., Kuznetsov I.P., Kochetov E.V. Enhancement of efficiency of using mountain-transport and technological equipment of non-ferrous metallurgy enterprises on wetted sticky materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 84–87. (In Russian).
20. Kuznetsov V.G., Kochetov E.V., Kuznetsov I.P. Improved utilization of the joint system “career backhoe–dump” when working on moist loose overburden. *Ugol'*. 2015. No. 2, pp. 4–5. (In Russian).
21. Kuznetsov V.G., Kochetov E.V., Kuznetsov I.P. Improving the quality of the working surfaces of the process equipment at the design stage and manufacturing through the use of effective means of combating the build-up of raw materials PPFP-astika. *Mekhanizatsiya stroitel'stva*. 2015. No. 1, pp. 29–31. (In Russian).
22. Kuznetsov V.G., Kuznetsov I.P., Lyapunov A.V., Blyudenev A.P., Gontarenko B.Yu. The use of polymeric materials to eliminate the buildup of wet magnetitic concentrate on work surfaces of equipment on enrichment plant AO «EVRAZ KGOK». *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 6, pp. 59–60. (In Russian).

При поддержке:

АРСС Ассоциация развития сталей и изделий из стали

РОССТАЛЬ Российский союз поставщиков металлопродукции

Организатор: МЕТАЛЛО ЭКСПО

2-я международная специализированная выставка

Металло Конструкции 2017

5-8 июня 2017

Москва ЦВК «Экспоцентр» Павильон 8

Генеральный информационный партнер: МС «Металлоснабжение и сбыт»

Оргкомитет выставки: +7 (495) 734-99-66

www.mc-expo.ru

Е.В. КОРОЛЕВ, д-р техн. наук (korolev@nocnt.ru),
А.Н. ГРИШИНА, канд. техн. наук (grishinaAN@mgsu.ru),
А.П. ПУСТОВГАР, канд. техн. наук

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
(129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Поверхностное натяжение в структурообразовании материалов. Значение, расчет и применение

Рассмотрено поверхностное натяжение – важнейшая термодинамическая величина, оказывающая влияние на многие физико-химические процессы, протекающие в веществе, – от размера критического зародыша при гомогенной нуклеации до капиллярных явлений при поглощении жидкости пористо-капиллярным телом. Исследована размерная зависимость поверхностного натяжения, устанавливающая его снижение при уменьшении размера частиц. Показано, что наиболее существенное влияние поверхностное натяжение оказывает на этапе раннего структурообразования вещества композита при агрегировании структурных элементов вещества в структуры более высокого иерархического уровня, особенно в присутствии поверхностно-активных веществ с высоким уровнем латерального взаимодействия. Проведение экспериментальных исследований в указанном направлении позволит ответить на весьма важные для современных строительных композитов материаловедческие задачи, а именно: преобладающая роль размеров дефектов; рациональные направления применения приемов нанотехнологии, а также выявить рациональные группы модификаторов для управления параметрами структуры и свойств строительных композитов.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, дисперсность, поверхностная энергия, дефекты, структурообразование.

Для цитирования: Королев Е.В., Гришина А.Н., Пустовгар А.П. Поверхностное натяжение в структурообразовании материалов. Значение, расчет и применение // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 104–108.

E.V. KOROLEV, Doctor of Sciences (Engineering) (korolev@nocnt.ru),
A.N. GRISHINA, Candidate of Sciences (Engineering) (grishinaAN@mgsu.ru), A.P. PUSTOVGAR, Candidate of Sciences (Engineering)
National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl'skoe Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

Surface Tension in Structure Formation of Materials. Significance, Calculation, and Application

Surface tension, the most important thermodynamic value influencing on many physical-chemical processes occurring in the substance – from a critical nucleus at homogeneous nucleation to capillary phenomena at water absorption by a porous-capillary body – is considered. The size dependence of surface tension establishing its reduction with decreasing particle sizes has been studied. It is shown that the surface tension most significantly influences at the stage of early structure formation of a composite substance in the course of aggregation of structural elements of the substance in structures of a higher hierarchical level, at the presence of surfactants with a high level of lateral interaction especially. Experimental research in this direction will make it possible to answer very important material science issues for current building composites, namely the dominant role of defect sizes, rational directions of application of nano-technology methods as well as to reveal the rational groups of modifiers for controlling parameters of the structure and properties of building composites.

Keywords: surface tension, dispersion, surface energy, defects, structure formation.

For citation: Korolev E.V., Grishina A.N., Pustovgar A.P. Surface tension in structure formation of materials. significance, calculation, and application. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 104–108. (In Russian).

Поверхностное натяжение как одна из основных физических величин, определяющих механическое равновесие в системе контактирующих фаз, часто используется как важная величина при анализе различных аспектов структурообразования композитов, в том числе строительных материалов: краевого угла смачивания, капиллярное давление, адсорбция, работа образования критического зародыша, предела текучести материала и др. Влияние поверхностного натяжения на эти и некоторые другие свойства материалов представлено, в частности, в работах [1–14].

Перечисленные свойства и явления можно классифицировать на физические величины, которые оказывают влияние на раннее структурообразование материала как на этапе агрегирования вещества (траектория структурообразования «снизу – вверх»), так и на увеличение общей площади границы раздела фаз и интенсивности их взаимодействия на этой границе посредством измельчения твердого вещества (траектория структурообразования «сверху – вниз»).

Последняя траектория является эффективным инструментом управления структурообразованием материала, которая обеспечивает усреднение химического состава дисперсной фазы, а также увеличение свободной энергии поверхности раздела фаз (далее – энергия гра-

ницы раздела фаз). При постоянных температуре T , составе ($\sum \mu_i n_i = \text{const}$; здесь μ_i и n_i – химический потенциал и количество моль i -го компонента соответственно) и энтропии S энергия границы раздела фаз равна [2, 3]:

$$E_s = \sigma S_f, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение; S_f – площадь границы раздела фаз.

Из этого классического уравнения, которое также получило наименование полного термодинамического потенциала, в [15] получено уравнение для определения свободной удельной энергии Гиббса (отнесенной к площади раздела фаз):

$$\Delta G_s = \Delta \sigma + \sigma_{II} \ln \left(\frac{S_{уд}^{II}}{S_{уд}^I} \right), \quad S_{уд}^{II} \geq S_{уд}^I, \quad (2)$$

где $S_{уд}^i$ – удельная поверхность дисперсной фазы; i – состояние дисперсной системы.

При всей значимости последней формулы, к сожалению, она содержит неточности и неполно раскрывает сущность физических процессов, протекающих на границе раздела фаз и влияющих на структурообразование материала (вещества). Рассмотрим указанное подробнее.

Зависимость поверхностной энергии от дисперсности

Первоначально с применением формулы (1) установив изменение энергии границы раздела фаз при изменении дисперсности твердого вещества (далее также применяется обозначение «дисперсная фаза»):

$$\Delta E_s = E_{s,1} - E_{s,0} = \sigma_0 \Delta S_f - \Delta \sigma S_0 - \Delta \sigma \Delta S_f, \quad (3)$$

здесь индексом «0» обозначено начальное состояние системы. Предполагается, что поверхностное натяжение σ_0 равно поверхностному натяжению плоской поверхности, т. е.: $\sigma_0 = \sigma_\infty$.

Зависимость (3) выведена при условии уменьшения величины поверхностного натяжения с увеличением дисперсности, т. е.: $\sigma = \sigma_0 - \Delta \sigma$ (правильность указанного будет показана далее). Представленная зависимость наглядно демонстрирует: 1) линейный характер изменения ΔE_s от рассматриваемых переменных (σ или S_f) и 2) изменение величины поверхностного натяжения с увеличением дисперсности снижает величину энергии границы раздела фаз. Последнее более наглядно демонстрирует относительное изменение величины энергии границы раздела фаз:

$$\delta E_s = \delta S_f - \delta \sigma - \delta \sigma \delta S_f, \quad (4)$$

здесь знаком « δ » обозначено относительное изменение величины.

При этом очевидно, что знак изменения δE_s будет зависеть от величин δS_f и $\delta \sigma$. Необходимо отметить, что при $\delta S_f > \delta \sigma$ относительное изменение энергии границы раздела фаз можно определить по формуле: $\delta E_s = (1 - \delta \sigma) \delta S_f$, т. е. вклад величин можно расположить в ряд: $\delta S_f > \delta \sigma \delta S_f > \delta \sigma$.

Для сопоставления формул (2) и (4) преобразуем последнюю формулу к виду:

$$\frac{\Delta E_s}{E_{s,0}} = (1 - \delta \sigma) \left(\frac{S_{yd}}{S_{yd,0}} \right) - 1, \text{ или } \frac{\Delta E_s}{E_{s,0}} = (1 - \delta \sigma) \left(\frac{d_{f,0}}{d_f} \right) - 1, \quad (5)$$

где d_f – размер частицы.

При выводе формулы (5) произведена замена $S_f = S_{yd} m_f$, здесь m_f – масса дисперсной фазы. Важно отметить, что при этом линейный характер зависимости $E_s = f(S_{yd}/S_{yd,0})$ не изменяется.

Произведем формальный анализ формул (2) и (5). При этом критериями для правильности указанных зависимостей примем следствия, которые вытекают из фундаментальной зависимости (1):

1. Энергия границы раздела фаз линейно увеличивается с ростом площади границы раздела фаз (или дисперсности дисперсной фазы), а следовательно, производная функции должна быть постоянной величиной (константой).
2. При прочих равных условиях уменьшение поверхностного натяжения приводит к снижению E_s . Производные функций (2) и (5) по $S_{yd}/S_{yd,0}$ представлены соответственно зависимостями (6) и (7), анализ которых показывает, что полностью следствиям из формулы (1) соответствует зависимость (7).

$$\frac{d(\Delta G_s)}{dx} = \frac{\sigma_{II}}{x} \neq \text{const}; \quad (6)$$

$$\frac{d(\Delta E_s)}{dx} = (1 - \delta \sigma) E_{s,0} = \text{const}, \quad (7)$$

где x – соотношение удельных поверхностей дисперсной фазы в различных состояниях дисперсной системы.

Из формулы (6) следует, что скорость изменения функции E_s от $S_{yd}/S_{yd,0}$ будет уменьшаться с ростом этого соотношения, что противоречит (1).

Следствие № 2 из формулы (1) выполняется как для (2), так и для (5) (при $x=1$):

$$\Delta G_s = \Delta \sigma \text{ и } \Delta E_s = -\delta \sigma E_{s,0} = -\Delta \sigma S_0. \quad (8)$$

В первом случае знак изменения поверхностного натяжения не установлен, а во втором вывод формулы осуществлялся в предположении об уменьшении поверхностного натяжения.

Таким образом, формулу (2) нельзя применять при анализе (или прогнозе) влияния геометрического фактора – площади границы раздела фаз (или дисперсности) – на величину энергии границы раздела фаз. Для указанных целей целесообразно применять формулу (5), которая лишена неточностей формулы (2).

Влияние дисперсности на поверхностное натяжение

Из формулы (4) следует, что изменение поверхностного натяжения сильно влияет на энергию границы раздела фаз дисперсной системы. Относительное изменение площади границы раздела фаз δS_f – это достаточно просто инструментально контролируемая величина, а изменение поверхностного натяжения с увеличением дисперсности зависит от многих факторов, в том числе от физических свойств вещества.

Размерная зависимость поверхностного натяжения в изотермических условиях для сферических частиц определяется уравнением Гиббса – Толмена – Кёнига – Баффа [4–6, 8–10]:

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_T = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}, \quad (9)$$

где δ – постоянная Толмена.

Решения уравнения Гиббса – Толмена – Кёнига – Баффа многочисленны и зависят от различных предположений. Так, например, в работе [5] показано влияние формы частицы, а в [4] приведен расчет постоянной Толмена. Для сферических частиц получено несколько решений уравнения (9) [5, 11]:

– уравнение Толмена, полученное при условии $r \gg \delta$:

$$\sigma(r) \cong \sigma_\infty \left(1 + \frac{2\delta}{r} \right)^{-1}; \quad (10)$$

– точное решение уравнения (9), которое без существенной потери точности аппроксимируется в виде:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + 2r}\right), \quad (11)$$

где σ_∞ – постоянная Толмена для плоской поверхности.

Аналогичные зависимости $\sigma(r)$ получены из других соображений, например [9]:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty - \frac{2\pi\lambda}{3\omega_m^2 r^2}, \quad (12)$$

где ω – молярный объем вещества; λ – константа Лондона.

Применение формул (10) и (11) затрудняет необходимость вычисления постоянной Толмена. В работе [4] предложена зависимость для определения постоянной Толмена для плоской поверхности:

$$\delta_\infty = 3a_0(\alpha - 1)/2, \quad (13)$$

где a_0 – высота монослоя структурных элементов вещества; α – коэффициент, характеризующий снижение среднеквадратичного смещения структурных элементов на поверхности и в объеме вещества ($\alpha = 2-4$).

Применение указанной зависимости также связано с трудностью определения коэффициента α .

Более простой является геометрической модель, которая также характеризует влияние размера частицы твердого вещества и энергетическую асимметрию поверхностных структурных элементов (атомов, ионов, молекул) твердого вещества на величину поверхностного натяжения. В качестве упрощения в рассматриваемой модели переходный слой отсутствует. Следуя общей закономерности, запишем величину поверхностного натяжения следующим образом (для сферической частицы):

$$\sigma = \frac{N_c e_c}{\pi D_f^2}, \quad (14)$$

где N_c – количество связей в поверхностном слое частицы диаметром D_f ; e_c – энергия связи.

Количество связей и энергию связи можно определить:

$$e_c = u_0 - k_B T \quad (15)$$

и:

$$N_c = N_f (n_k - 1) = \frac{\pi}{6} \frac{(n_k - 1)}{v_m} [D_f^3 - (D_f - \sqrt[3]{v_m})^3],$$

где $u_0 = U / (N_A n_k)$ – энергия сублимации вещества, отнесенная к единичной связи; n_k – величина, учитывающая структуру вещества (из формулы Эйлера [16] минимальное значение $n_k = 2$); N_A – постоянная Авогадро; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; v_m – представительский объем, занимаемый структурным элементом вещества:

$$v_m = \frac{M_m}{\rho_0 N_A},$$

где M_m – молярная масса; ρ_0 – плотность вещества.

После преобразований (14) получим:

$$\sigma = K \frac{(u_0 - k_B T) \rho_0 N_A}{M_m D_f^2} [D_f^3 - (D_f - \sqrt[3]{v_m})^3], \quad (16)$$

где $K = 2(n_k - 1)/3$.

Проведем анализ полученной формулы, из которой следует, что влияние геометрического фактора описывается зависимостью:

$$f_g = [D_f^3 - (D_f - \sqrt[3]{v_m})^3] / (v_m D_f^2) = v_m^{-2/3} \left(3 - \frac{3}{k} + \frac{1}{k^2} \right). \quad (17)$$

Последнее выражение получено при замене: $D_f = k \sqrt[3]{v_m}$, где k – произвольное целое число; $k \geq 1$.

При увеличении k геометрический фактор f_g (рисунок) приближается к максимальной величине, равной:

$$f_{g, \max} = \lim_{k \rightarrow \infty} (f_g) = \frac{3}{v_m^{2/3}}. \quad (18)$$

Отсюда следует, что для плоской поверхности поверхностное натяжение равно:

$$\sigma_\infty = 3K \frac{(u_0 - k_B T)}{v_m^{2/3}}. \quad (19)$$

Полученную зависимость можно использовать для верификации формулы – определить величину K . При $k=1$ поверхностное натяжение имеет минимальное значение:

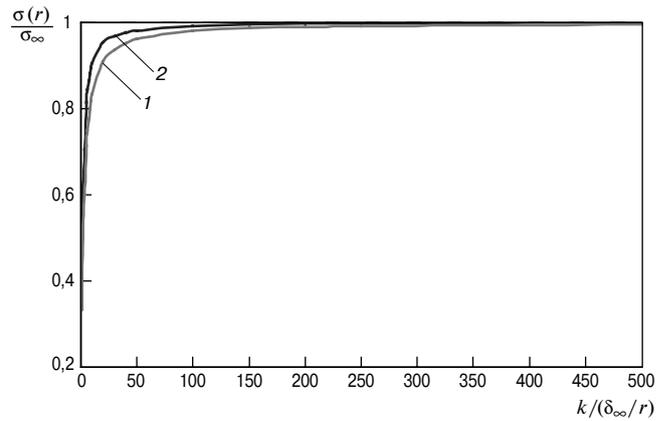
$$\sigma_{\min} = K \frac{(u_0 - k_B T)}{v_m^{2/3}}. \quad (20)$$

Таким образом, максимальное относительное изменение поверхностного натяжения составит:

$$\delta \sigma_{\max} = (\sigma_\infty - \sigma_{\min}) / \sigma_\infty = 2/3. \quad (21)$$

Необходимо отметить, что аналогичное значение $\delta \sigma_{\max}$ следует из формулы Толмена (10) при $\delta_\infty = r$.

Максимальное относительное изменение поверхностного натяжения $\delta \sigma_{\max}$ ($k \in [1; \infty)$) происходит в существенно большем диапазоне изменения δS_f . Для уста-



Зависимость $\frac{\sigma(r)}{\sigma_\infty} = f(x)$ (здесь $x=k$ или $x=\sigma_\infty/r$): 1 – графическое отображение результатов расчетов по формуле Толмена; 2 – по предлагаемой зависимости

новления δS_f воспользуемся зависимостью площади границы раздела фаз от диаметра частиц:

$$S_f = \frac{3}{2} \frac{m_f}{\rho_0 D_f}. \quad (22)$$

Относительное изменение δS_f равно:

$$\delta S_f = \frac{S_f - S_0}{S_0} = \frac{D_{f,0}}{D_f} - 1 = \frac{k_0}{k} - 1. \quad (23)$$

При $k=1$ получим: $\delta S_f = k_0 - 1$ или при $k_0 \gg 1$ – относительное изменение $\delta S_f = k_0$.

Отсюда из формулы (4) максимальное относительное изменение энергии границы раздела фаз равно:

$$\delta E_{s, \max} = \frac{1}{3} k_0, \quad (24)$$

а $\Delta E_{s, \max}$ –

$$\Delta E_{s, \max} = \frac{1}{2} \sigma_\infty \frac{m_f}{\rho_0 \sqrt[3]{v_m}}. \quad (25)$$

Последняя формула полезна для оценки результатов расчетов и/или экспериментальных данных по изменению энергии границы раздела фаз при увеличении дисперсности частиц твердого вещества посредством измельчения до размеров, при которых влияют размерные эффекты. На участке зависимости $\sigma = f(r)$, слабо зависящей от размера частицы (рисунок; участок, параллельный оси r/k), расчет ΔE_s можно производить по формуле, полученной из (5):

$$\Delta E_{s, S_f} = \sigma_\infty m_f (S_{уд} - S_{уд,0}). \quad (26)$$

Здесь важно отметить, что на структурообразование композитных материалов закономерное влияние оказывает как общая площадь границы раздела фаз, так и ее химический состав. Необходимость учета этих факторов следует из выражения для внутренней энергии термодинамической системы [3]:

$$dU = TdS + \sigma dS_f + \sum_i \mu_i n_i. \quad (27)$$

Поэтому целесообразно при установлении зависимости влияния дисперсности частиц твердого вещества на параметры структуры и свойства композитного материала оценку проводить с применением полной площади частиц дисперсной фазы, т. е. с учетом площади поверхности открытых наружу трещин и пор [17], а также величины адсорбции веществ (газа, жидкостей) на поверхности частиц.

При измельчении твердого вещества до дисперсности менее 1 мкм вследствие трения между частицами происходит аморфизация поверхностного слоя частиц [18]. Оценку величины энергии, затрачиваемой на

аморфизацию поверхности частиц, в [18] предлагается проводить по формуле:

$$E_{\text{амф}} = \beta f D^2 l_{\text{амф}}, \quad (28)$$

где β – средняя объемная плотность энергии, затраченной на аморфизацию поверхности частиц; $f D^2$ – поверхность частицы; f – коэффициент формы; $l_{\text{амф}}$ – глубина аморфизированного слоя.

Изменение структуры поверхностного слоя частиц – переход вещества из кристаллического в аморфное состояние – является фазовым переходом, который сопровождается изменением энтропии:

$$\Delta S = E_{\text{амф}}/T > 0. \quad (29)$$

Из совместного анализа формул (28) и (29) видно, что изменение энтропии при измельчении твердого вещества зависит как от свойств вещества, так и от характеристик технологического оборудования. Содержательный анализ влияния особенностей технологического оборудования для измельчения твердого вещества, в частности, представлен в [19].

Влияние поверхностного натяжения

Несмотря на слабое влияние изменения поверхностного натяжения на энергию границы раздела фаз (по сравнению с изменением дисперсности; см. формулы (21) и (23)), размерная зависимость $\sigma = f(r)$ оказывает значимое влияние на этапе начального структурообразования вещества. Указанное четко представлено в работах профессора Е.М. Чернышова [11]. Принципиальным отличием ранее рассмотренного влияния поверхностного натяжения на энергетическое состояние дисперсной системы, в частности энергии границы раздела фаз, является управление структурообразованием вещества на этапе его агрегации, т. е. реализации траектории «снизу – вверх». В данном направлении уже накоплено достаточное теоретических знаний и экспериментальных данных, подтверждающих теоретические заключения.

В частности, в [10] показано влияние поверхностно-активных веществ на радиус наночастиц, см., например, [20]:

$$r_c = \frac{2v_m \sigma}{\Delta \mu} - 2\delta, \quad (30)$$

$$\text{где } \sigma = \sigma_{\infty} + \frac{n_c k_b T}{v} \left[\ln \left(1 - \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4}{a}} \right) \right) + \frac{a}{8} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4}{a}} \right)^2 \right];$$

n_c – максимальная слоевая концентрация адсорбирующихся молекул; a , v – параметры изотермы адсорбции.

Из формулы (30) следует [10]:

1. При $\delta=0$ формула (30) преобразуется в известное классическое уравнение для определения размера критического зародыша новой фазы.
2. Для выполнения условия $r_c > 0$ величина разности химических потенциалов для частицы и реакционной смеси $\Delta \mu$ должна быть:

$$\Delta \mu \leq -v_m \sigma / \delta.$$
3. При $\delta > 0$ для пересыщенного раствора частицы могут увеличиваться в размерах до полного перехода растворенного вещества в конденсированную фазу.

Список литературы

1. Королев Е.В., Гришина А.Н., Вдовин М.И., Альбакасов А.И. Метод анализа кинетики поглощения. Ч. 1. Теоретические основы // *Строительные материалы*. 2016. № 5. С. 43–47.
2. Физико-химическая механика дисперсных структур / Под ред. П.А. Ребиндера. М.: Наука, 1966. 400 с.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.

4. При образовании частиц в присутствии молекул ПАВ постоянная Толмена $\delta > 0$, поэтому фиксация размера частиц возможна при условии сильного латерального взаимодействия между молекулами ($a > 4$). В случае слабого латерального взаимодействия рост новой фазы происходит неограниченно, но с другой скоростью вследствие снижения поверхностного натяжения.

Заключение

Управление ранним структурообразованием вещества композита посредством влияния на величину поверхностного натяжения возможно в основном на этапе агрегирования структурных элементов вещества (атомов, молекул, ионов) в структуры более высокого иерархического уровня. При этом остается приоритетным влияние дефектов структуры верхних иерархических уровней [21].

Диспергирование компонентов композита, обеспечивающих формирование границы раздела фаз, позволяет решить как рецептурные, так и технологические задачи: усреднение химического состава дисперсной фазы (регулирование величины $\Sigma \mu_i$); изменение строения и свойств поверхностных слоев дисперсной фазы (повышение энтропии поверхностного слоя твердого вещества). Изменение указанных физических величин закономерно отражается на внутренней энергии дисперсной системы. Ожидается, что решение только указанных задач должно принести существенные материаловедческие результаты [22]. Необходимо отметить, что при измельчении дисперсной фазы до дисперсности, при которой начинает проявляться размерный эффект, избыток энергии границы раздела фаз более существен. Так, сопоставление формул (25) и (26) указывает, что $\Delta E_{s,j} > \Delta E_{s,\max}$ только при:

$$k < \frac{12k_0}{k_0 + 12}.$$

Для k_0 , изменяющегося в достаточно широком диапазоне значений, $k=10-11$ (при $k_0 \rightarrow \infty$ значение $k=12$). При таких значениях k начинает проявляться размерный эффект (см. рисунок).

Другим важным резервом регулирования параметров структуры композита является применение поверхностно-активных веществ с высоким уровнем латерального взаимодействия между молекулами. Проведение экспериментальных исследований в указанном направлении позволит ответить на весьма важные для современных строительных композитов материаловедческие задачи, а именно: преобладающая роль дисперсности и размеров дефектов дисперсной фазы на основной эффект действия модификаторов на основе поверхностно-активных веществ; рациональные направления применения приемов нанотехнологии (наномодифицирование или наноструктурирование), а также выявить рациональные группы модификаторов на основе поверхностно-активных веществ для управления параметрами структуры и свойств строительных композитов.

References

1. Korolev E.V., Grishina A.N., Vdovin M.I., Al'bakasov A.I. Method for analysis of absorption kinetics. Part 1. Theoretical basis. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 5, pp. 43–47. (In Russian).
2. Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur / pod red. P.A. Rebindera P.A. [Physical and chemical mechanics of disperse structures. Ed. by Rebindera P.A.] Moscow: Nauka. 1966. 400 p.



4. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. К расчету постоянной Толмена // *Письма в ЖТФ*. 2007. Т. 33. Вып. 2. С. 1–7.
5. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В. О размерной зависимости поверхностного натяжения // *Журнал технической физики*. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 148–152.
6. Сокуров А.А., Рехвиашвили С.Ш. Моделирование равновесных капиллярных поверхностей с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013. Т. 15. № 2. С. 173–178.
7. Кудинова Н.Р., Полянский В.А., Полянский А.М., Яковлев Ю.А. Моделирование пластичности материалов с микро- и наноструктурой // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2015. № 4 (230). С. 91–99.
8. Онишчук А.А., Восель С.В., Пуртов П.А., Болдырев В.В., Фомин В.М. Учет поступательных и вращательных степеней свободы критического зародыша в теории гомогенной нуклеации // *Вестник НГУ. Серия: Физика*. 2008. Т. 3. Вып. 4. С. 20–24.
9. Шебзухов З.А. Размерная зависимость поверхностного натяжения и поверхностной энергии металлических наночастиц на границах жидкость–пар и твердое–жидкость. Дисс... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2014. 193 с.
10. Кишტიкова Е.В. Термодинамика и кинетика образования неорганических ультрадисперсных частиц в жидкофазных процессах. Дисс... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2010. 119 с.
11. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов. Воронеж: Научная книга, 2016. 132 с.
12. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М.: МГУ, 1972. 303 с.
13. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.
14. Королев Е.В., Прошин А.П., Баженов Ю.М., Соколова Ю.А. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы. М.: Палеотип, 2006. 272 с.
15. Тутыгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Фролова М.А., Боброва М.П. Проектирование состава строительных композитов с учетом термодинамической совместимости высокодисперсных систем горных пород // *Строительные материалы*. 2013. № 3. С. 74–75.
16. Стюарт И. Величайшие математические задачи. М.: Династия. 2015. 460 с.
17. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987. 264 с.
18. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
19. Свойства и применение дисперсных порошков / Под ред. В.В. Скороход. Киев: Наукова думка, 1986. 180 с.
20. Холпанов Л.П., Гусев Б.В. Блочная коллоидно-химическая кристаллизация материалов. М.: Научный мир, 2009. 40 с.
21. Королев Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2013. № 6. С. 60–64.
22. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Киев: Вища школа, 1975. 268 с.
3. Rusanov A.I. Fazovye равновесiya i poverkhnostnye yavleniya [Phase balances and superficial phenomena]. Leningrad: Khimiya. 1967. 388 p.
4. Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V., Karmokova R.Yu., Karmokov A.M. To calculation of a constant of Tolmen. *Pis'ma v ZhTF*. 2007. Vol. 33. Iss. 2, pp. 1–7. (In Russian).
5. Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V. About dimensional dependence of a superficial tension. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2011. Vol. 81. Iss. 1, pp. 148–152. (In Russian).
6. Sokurov A.A., Rekhviashvili S.Sh. Modeling of equilibrium capillary surfaces taking into account dimensional dependence of a superficial tension. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2013. Vol. 15. No. 2, pp. 173–178. (In Russian).
7. Kudinova N.R., Polyanskiy V.A., Polyanskii A.M., Yakovlev Yu.A. Modeling of plasticity of materials with micro- and nanostructure. *Nauchno-tekhnicheskie ведомosti SPbGPU. Fiziko-matematicheskie nauki*. 2015. No. 4 (230), pp. 91–99. (In Russian).
8. Onishchuk A.A., Vosel' S.V., Purtov P.A., Boldyrev V.V., Fomin V.M. The accounting of forward and rotary degrees of freedom of a critical germ in the theory of homogeneous nucleation. *Vestnik NGU. Seriya: Fizika*. 2008. Vol. 3. Iss. 4, pp. 20–24. (In Russian).
9. Shebzukhov Z.A. Dimensional dependence of a superficial tension and superficial energy of metal nanoparticles on borders liquid-steam and firm – liquid. Cand. Diss. (Physics and mathematics). Nalchik. 2014. 193 p. (In Russian).
10. Kishtikova E.V. Thermodynamics and kinetics of the inorganic ultrafine particles in the liquid phase processes. Cand. Diss. (Physics and mathematics). Nalchik. 2010. 119 p. (In Russian).
11. Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodifitsirovanie sistem tverdeniya v strukture stroitel'nykh kompozitov [Nanomodifying of systems of curing in structure of construction composites]. Voronezh: Nauchnaya kniga. 2016. 132 p.
12. Kozlova O.G. Rost i morfologiya kristallov [Growth and morphology of crystals]. Moscow: MGU. 1972. 303 p.
13. Geguzin Ya.E. Fizika spekaniya [Physics of agglomeration]. Moscow: Nauka. 1967. 360 p.
14. Korolev E.V., Proshin A.P., Bazhenov Yu.M., Sokolova Yu.A. Radiatsionno-zashchitnye i korrozionno-stoikie sernye stroitel'nye materialy [Radiation protective and corrosion resistant sulfuric construction materials]. Moscow: Paleotip. 2006. 272 p.
15. Tutygin A.S., Aizenshtadt A.M., Lesovik V.S., Frolova M.A., Bobrova M.P. Design of structure of construction composites taking into account thermodynamic compatibility of high-disperse systems of rocks. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 3, pp. 74–75. (In Russian).
16. Styuart I. Velichaishie matematicheskie zadachi [The greatest mathematical tasks]. Moscow: Dinastiya. 2015. 460 p.
17. Kouzov P.A. Osnovy analiza dispersnogo sostava promyshlennykh pylei i izmel' chennykh materialov [Bases of the analysis of disperse structure industrial dust and the crushed materials]. Leningrad: Khimiya. 1987. 264 p.
18. Kuznetsova T.V., Kudryashov I.V., Timashev V.V. Fizicheskaya khimiya vyazhushchikh materialov [Physical chemistry of the knitting materials]. Moscow: Vysshaya shkola. 1989. 384 p.
19. Svoistva i primeneniye dispersnykh poroshkov / Pod red. Skorokhod V.V. [Properties and use of disperse powders/ Ed. by Skorokhod V.V.] Kiev: Naukova dumka. 1986. 180 p.
20. Kholpanov L.P., Gusev B.V. Blochnaya kolloidno-khimicheskaya kristallizatsiya materialov [Block colloidal and chemical crystallization of materials]. Moscow: Nauchnyi mir. 2009. 40 p.
21. Korolev E.V. Principle of realization of nanotechnology in building materials science. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 6, pp. 60–64. (In Russian).
22. Kruglitskiy N.N. Osnovy fiziko-khimicheskoi mekhaniki [Fundamentals of physical and chemical mechanics]. Kiev: Vishcha shkola. 1975. 268 p.

В издательстве «Стройматериалы» вы можете приобрести специальную литературу

Монография «Защита деревянных конструкций»

Автор – Ломакин А.Д.

Приведены результаты исследований и рекомендации по конструкционной и химической защите деревянных конструкций. Особое внимание уделено защите несущих клееных деревянных конструкций и конструкций из ЛВЛ от эксплуатационных воздействий и возгорания. Описаны традиционные и разработанные автором методы оценки защитных свойств покрытий для древесины, методика и результаты натурных климатических испытаний покрытий на образцах и фрагментах конструкций. Представлены результаты мониторинга влажностного состояния несущих ДКК в таких крупных объектах, как ЦВЗ «Манеж», крытый конькобежный центр в Крылатском в Москве и др., при проведении которого использована разработанная автором методика оценки древесины с использованием модельных образцов.



Учебное пособие «Химическая технология керамики»

Авторы – Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Мосин Ю.М., Скидан Б.С.

Освещены вопросы современного состояния технологии основных видов керамических изделий строительного, хозяйственно-бытового и технического назначения, а также различных видов огнеупоров. Главное внимание уделено основным процессам технологии керамики и ее свойствам. Подробно изложены характеристика различных видов сырья, проблемы подготовки керамических масс различного вида и их формование различными методами, особенности механизмов спекания, а также дополнительные виды обработки керамики: металлизация, глазурирование, декорирование, механическая обработка. Детально описаны свойства керамических изделий – механические, деформационные, теплофизические, электрофизические, в том числе при высоких температурах.



Учебное пособие «Практикум по технологии керамики»

Авторы – коллектив ученых РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Рассмотрены основные методы отбора проб, испытаний сырьевых материалов, контроля и исследования технологических процессов, а также определения свойств готовой продукции, применяемые в керамической, огнеупорной и смежных отраслях промышленности. Пособие может быть использовано не только как учебное, но и в качестве полезного руководства для инженеров заводских и научно-исследовательских лабораторий.



Книга «Керамические пигменты»

Авторы – Масленникова Г.Н., Пищ И.В.

В монографии рассмотрены физико-химические основы синтеза пигментов, в том числе термодинамическое обоснование реакций, теория цветности, современные методы синтеза пигментов и их классификация, методы оценки качества. Приведены сведения по технологии пигментов и красок различных цветов и кристаллических структур. Описаны современные методы декорирования керамическими красками изделий из сортового стекла, фарфора, фаянса и майолики. Книга предназначена для научных сотрудников, студентов, специализирующихся в области технологии керамики и стекла, а также для инженерно-технических работников, занятых в производстве керамических изделий и красок.



Книга «Сухие строительные смеси. Состав, свойства»

Авторы – Корнеев В.И., Зозуля П.В.

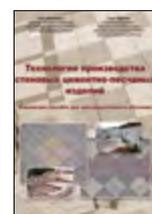
Изложены основы современных представлений о сухих строительных смесях и растворах. Приведены основные определения и классификации сухих смесей. Охарактеризованы составляющие: вяжущие, заполнители, наполнители, функциональные добавки. Показана методика проектирования составов. Описаны основные группы ССС, их состав и свойства. В приложении даны основные применяемые термины и определения, наиболее употребляемые единицы измерения, перечень российских и зарубежных стандартов и др.



Книга «Технология производства стеновых цементно-песчаных изделий»

Авторы – Балакшин Ю.З., Терехов В.А.

Описано производство и применение стеновых материалов методом вибропрессования из цементно-песчаных бетонов. Рассмотрена существующая и перспективная номенклатура изделий и их свойства. Даны характеристики сырьевым материалам – песку, щебню, вяжущим и химическим добавкам, и рекомендации по подбору состава бетонной смеси. Подробно представлена технология производства цементно-песчаных вибропрессованных стеновых изделий. Особое внимание уделено технологическому контролю на производстве и техническому контролю и обслуживанию оборудования. Книга предназначена для организации производственно-технического обучения на предприятии, будет полезна инженерно-техническому персоналу и широкому кругу специалистов.



Заказать литературу можно через редакцию, направив заявку произвольной формы по факсу: (499) 976-22-08, 976-20-36; e-mail: mail@rifsm.ru, или оформить заявку на сайте www.rifsm.ru

А.А. ПАК, канд. техн. наук (pak@chemy.kolasc.net.ru), Р.Н. СУХОПУКОВА, науч. сотрудник

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Академгородок, 26а)

Особенности технологии газобетонных изделий и предложения по ее совершенствованию

Приводится анализ традиционной технологии газобетонных изделий, отмечены ее отличительные особенности и недостатки. Сформулированы предложения по устранению отмеченных недостатков: затворять газобетонную смесь холодной водой, изготавливать изделия в закрытых формах и начинать тепловлажностную обработку изделий без предварительной выдержки. Благодаря всестороннему обжатию бетона жесткими стенками формы можно осуществлять ускоренный подъем температуры в тепловом агрегате без опасения деструктивных разрушений бетона. Выполненными экспериментами установлено, что для получения бетона повышенной прочности необходимо обеспечить в закрытой форме эффект подпрессовки газобетонной смеси (внутреннее напряжение). Для этого рекомендуется формировать изделия в закрытой форме из газобетонной смеси расчетной плотностью на одну марку (100 кг/м^3) меньше, чем в открытой форме, при условии заливки в формы одинакового количества бетонной смеси.

Ключевые слова: газобетон, технология, автофреттаж, открытая и закрытая форма.

Для цитирования: Пак А.А., Сухорукова Р.Н. Особенности технологии газобетонных изделий и предложения по ее совершенствованию // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 110–112.

A.A. PAK, Candidate of Sciences (Engineering) (pak@chemy.kolasc.net.ru), R.N. SUKHORUKOVA, researcher

The I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Russian Academy of Sciences Kola Science Center (26a, «Academic Town», Apatity, 184209, Murmansk region, Russian Federation)

Features of Technology of Gas Concrete Products and Proposals for Its Enhancement

An analysis of the traditional technology of gas-concrete products is presented, its distinctive features and shortcomings are noticed. Proposals for the elimination of noticed shortcomings are formulated: to add cold water to a gas-concrete mix, produce the products in the closed moulds and begin the thermal-humidity treatment of products without preliminary curing. Due to the full compression of concrete by rigid walls of the mould, it is possible to implement the accelerated temperature raise in the heating aggregate without fear of destructive destructions of concrete. Experiments conducted found that to obtain the concrete of improved strength, it is necessary to ensure the effect of pre-pressing of the gas-concrete mix (internal stress) in the closed mould. For this, it is recommended to form the products from gas-concrete mix with calculated density for a mark lesser (100 kg/m^3) in the closed mould than in the open mould under the condition that equal quantities of concrete mix are filled in both moulds.

Keywords: gas concrete, technology, strength, open and closed mould.

For citation: Pak A.A., Sukhorukova R.N. Features of technology of gas concrete products and proposals for its enhancement. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 110–112. (In Russian).

Наиболее характерными особенностями технологии газобетонных изделий являются: приготовление бетонной смеси без крупного заполнителя; литая консистенция; затворение смеси водой с температурой $50\text{--}70^\circ\text{C}$. При формировании изделий газобетонная смесь наливается в форму не на всю ее высоту, так как в результате газообразования она вспучивается, увеличиваясь в объеме на $20\text{--}70\%$, заполняя при этом оставшийся объем формовочной полости с поднятием излишка смеси над бортами формы и образуя так называемую горбушку. После набора бетонной смесью необходимой критической прочности горбушка срезается и направляется на бетоносмесительный узел для повторного использования (на крупных, полностью механизированных заводах) либо удаляется в отвал (на предприятиях малой производительности) [1, 2]. Такие технологические операции осуществляются только с газобетонной смесью. Другие бетонные смеси (тяжелые на плотных и легкие на пористых заполнителях) укладываются в форму на всю ее высоту и подвергаются виброуплотнению [3]. После виброуплотнения объем этих бетонных смесей остается уже неизменным. Процессы газообразования и вспучивания бетонной смеси очень нестабильны и зависят от множества факторов: реологических свойств смеси, температуры сырья и окружающей среды, щелочности и экзотермичности вяжущего, колебаний атмосферного давления, даже сотрясения формы и наличия сквозняков в цехе [4]. Нестабильность вспучивания смеси приводит к колебаниям плотности газобетона, которая в отличие от других видов бетонов определяет большин-

ство других эксплуатационных показателей ячеистого бетона: прочность, теплопроводность, долговечность, усадку и др. [5, 6]. Если тяжелые бетоны, независимо от класса по прочности, имеют практически одинаковую плотность (около 2400 кг/м^3), то у ячеистых бетонов величина плотности варьируется от 200 до 1200 кг/м^3 .

Кроме того, немаловажным фактором получения изделий с малым интервалом плотности является заливка в форму строго определенного количества газобетонной смеси без образования горбушки. Отсюда логичным было предложение формировать газобетонные изделия в формах, покрываемых сверху крышкой. Метод формирования изделий под крышкой был предложен еще в 1959 г., получивший впоследствии название *автофреттаж* [7]. Выполненные эксперименты показали, что формирование газобетонных изделий под крышкой благотворно влияет на структурообразование газобетона: отжимается из смеси излишек воды затворения, обеспечивается снижение удельного расхода материальных, трудовых и энергетических ресурсов, ликвидируется отход производства (горбушка), улучшается экологическая обстановка, повышается качество газобетона. Однако до настоящего времени попытки практического внедрения метода автофреттажа выявили много существенных недостатков. Связано это с повышением металлоемкости форм, увеличением высоты форм и снижением коэффициента заполнения пропарочной камеры, необходимостью дополнительной производственной площади для складирования крышек, увеличением ручного труда при распалубке, чистке, смазке форм, установке и за-

Таблица 1

Прочность газобетона в зависимости от вида формы и высоты заливки бетонной смеси

Форма	№ формы	Высота заливки бетонной смеси в форму, см	Плотность, кг/м ³			Прочность, МПа	
			Расчетная	Фактическая	Средняя	Фактическая	Средняя
Открытая	1	5	500	470	472	1,6	1,6
				462		1,5	
				482		1,7	
	2	6	700	699	702	3,4	3,7
				696		3,8	
				710		3,9	
Закрытая	3	5	500	582	609	2,3	2,4
				649		3,1	
				596		1,9	
	4	4	500	533	552	1,9	2
				564		2,1	
				560		2,1	
	5	6	700	760	805	5,9	6,1
				804		5,8	
				852		6,5	
	6	5	700	660	676	3,5	3,9
				681		3,9	
				686		4,2	

Таблица 2

Результаты прочностных испытаний газобетона, полученных в открытой и закрытой формах из разноплотных бетонных смесей

Номер образца	Плотность, кг/м ³			Прочность, МПа / %			Вид формы
	Расчетная	Фактическая	Средняя	Фактическая	Средняя	Приведенная к $\gamma = 700 \text{ кг/м}^3$	
1-1	700	679	684	3,6	3,7	3,9/100%	Открытая
1-2		693		4			
1-3		681		3,6			
2-1	600	768	722	6,9	5,7	5,4/139%	Закрытая
2-2		706		5,2			
2-3		692		5			
3-1	600	625	631	3	3,4	3,8/97%	Открытая
3-2		634		3,4			
3-3		633		3,9			

креплению крышек на форме. Первоначально не успевали даже установить и закрепить крышки на форме, так как разогретая газобетонная смесь начинала вспучиваться и вытекать из формы. За прошедшие десятилетия разработаны различные технические решения, которые устраняют практически все перечисленные недостатки технологии автофреттажа [8].

В подавляющем большинстве случаев ячеисто-бетонные изделия формируют по традиционной технологии в открытых формах. К недостаткам газобетонной технологии в открытых формах можно отнести затраты энергии на подогрев воды затворения до 50–70°C; необходимость выдержки заформованных изделий в течение 3–5 ч (если в специальной камере дозревания температура окружающей среды 40±5°C, то 1–1,5 ч) для набора бетоном критической прочности; образование горбушки (10–15% от массы изделия); необходимость в плавном подъеме температуры в пропарочной камере в течение 2–4 ч во избежание деформаций в бетоне.

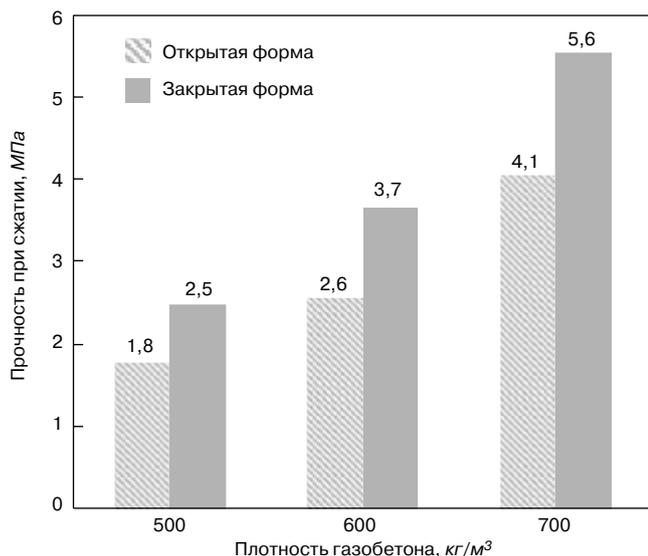
С целью устранения указанных недостатков авторами предлагается:

- затворять газобетонную смесь холодной (неподогретой) водой;
- изготавливать газобетонные изделия в формах, закрываемых сразу после заливки бетонной смеси

жесткой крышкой, фиксируемой с бортами или поддоном формы;

- ставить заформованные изделия в пропарочную камеру, предварительно разогретую до 40–45°C;
- начинать тепловлажностную обработку изделий сразу после установки форм в пропарочной камере; во время ТВО происходит вспучивание газобетонной смеси с последующим прижатием и выравниванием по плоскости крышки с заполнением углов и краев изделия без формирования горбушки;
- подъем температуры в пропарочной камере до температуры изотермической выдержки осуществлять за 1–1,5 ч без опасения возникновения температурных деформаций в бетоне, развитию которых будут препятствовать жесткие стенки формовой оснастки.

Благодаря формированию изделий в закрытой форме из холодной газобетонной смеси достигается вспучивание газобетонной смеси в процессе тепловлажностной обработки в пропарочной камере; выполнение процессов заливки газобетонной смеси и закрытия формы крышкой в спокойном режиме без опасения преждевременного вспучивания смеси; исключение затрат тепловой энергии на подогрев воды затворения; снижение расхода газобетонной смеси, затрачиваемой на образование горбушки; уплотнение всех поверхностных слоев



Прочность газобетона в зависимости от вида формы и расчетной плотности газобетона

изделия (получение вариотропных изделий); сокращение технологического цикла изготовления изделий на 4–6 ч за счет исключения предварительной выдержки на созревание горбушки и набора газобетонной смесью критической прочности, а также ускоренного разогрева изделий в процессе тепловлажностной обработки.

С целью подтверждения основных выдвинутых технологических приемов и их влияния на прочностные свойства газобетона был выполнен цикл экспериментов путем изготовления образцов-кубов размерами 7,07×7,07×7,07 см в открытой форме по традиционной технологии (на горячей воде) и закрытой форме (на холодной воде). В табл. 1 приведены результаты прочностных испытаний газобетона после пропаривания при 85±5°C в открытой и закрытой формах и высушивания до постоянной массы при 105–110°C.

Как видно из табл. 1, при заливке в формы одинакового количества смеси в закрытой форме (высота заливки бетонной смеси в форму) получается газобетон плотнее, чем в открытой форме, на 100–130 кг/м³ (формы 1 и 3; 2 и 5). Объяснением этому может служить то, что в закрытой форме материал горбушки не удаляется, а вдавливается в тело изделия. Эксперименты показали, что для получения бетона одинаковой плотности нужно в закрытую форму наливать газобетонную смесь на 20% меньше, чем в открытую форму (формы 1 и 4; 2 и 6). При этом, как показали испытания, при равенстве плотностей прочность бетона как в открытой форме, так и в закрытой практически одинакова. Отсюда можно предположить, что для получения бетона повышенной прочности необходимо обеспечить в закрытой форме обязательный подпор, подпрессовывание газобетонной смеси, приводящее вместе с повышением плотности к увеличению прочности газобетона. Иными словами, без подпора, плотного прижатия бетонной смеси к стенкам закрытой формы прочность газобетона не увеличивается.

Для создания внутреннего напряжения структуры бетона предложено в закрытой форме формировать из газобетонной смеси расчетной плотностью на одну марку (100 кг/м³) меньше, чем в открытой форме. В табл. 2 приведены результаты испытаний образцов газобетона, полученных из газобетонной смеси расчетной плотностью 700 кг/м³ в открытой форме и 600 кг/м³ – в закрытой.

Результаты испытаний из табл. 2 показывают, что газобетон, полученный в закрытой форме, при равенстве

плотностей и создании внутреннего напряжения на 39% прочнее газобетона, полученного в открытой форме.

На рисунке представлены усредненные прочностные показатели газобетона различной плотности в зависимости от вида формовой оснастки.

Выводы. Выполнен анализ традиционной технологии газобетонных изделий и сформулированы основные ее недостатки. Разработаны предложения по совершенствованию газобетонной технологии и выполнены сравнительные прочностные испытания газобетона, полученного по традиционной и усовершенствованной технологии.

Список литературы

1. Боженов П.И. Технология автоклавных материалов. Л.: Стройиздат, 1978. 368 с.
2. Вишневецкий А.А., Гринфельд Г.И. Выбор технологии производства автоклавного газобетона: ударная или литьевая // *Строительные материалы*. 2015. № 8. С. 4–7.
3. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Высшая школа, 1987. 415 с.
4. Лотов А.В., Митина Н.А. Особенности технологических процессов производства газобетона // *Строительные материалы*. Наука. 2003. № 1. С. 7–9.
5. Сажнев Н.П., Гончарик В.Н., Гарнашевич Г.С., Соколовский Л.В. Производство ячеисто-бетонных изделий: теория и практика. Минск: Стринко, 1999. 284 с.
6. Миронов С.А., Кривицкий М.Я., Малинина Л.А., Малинский Е.Н., Счастный А.Н. Бетоны автоклавного твердения. М.: Стройиздат, 1968. 280 с.
7. Чернов А.Н., Аминов Г.Г. Автофреттаж в технологии газобетона // *Строительные материалы*. 2003. № 11. С. 22–23.
8. Патент РФ 2244079. *Способ изготовления блоков, устройств для сборки и смазки перегородок и бесподдонный захват*. Чернов А.Н. Заявл. 27.05.2004. Опубл. 10.01.2005. Бюл. № 1.

References

1. Bozhenov P.I. Tekhnologiya avtoklavnykh materialov [Technology of steam-cured materials]. Leningrad: Stroyizdat. 1978. 368 p.
2. Vishnevsky A.A., Grinfeld G.I. Choice of production technology of autoclaved cellular concrete: impact or molding. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 8, pp. 4–7. (In Russian).
3. Bazhenov Yu.M. Tekhnologiya betona [Concrete technology]. Moscow: Vysshaya shkola. 1987. 415 p.
4. Lotov A.V., Mitina N.A. Technological features in gas concrete manufacture. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. Application Nauka. 2003. No. 1, pp. 7–9. (In Russian).
5. Sazhnev N.P., Goncharik V.N., Garnashevich G.S., Sokolovsky L.V. Proizvodstvo yacheisto-betonnykh izdelii: teoriya i praktika [Manufacture of cellular concrete articles: theory and practice]. Minsk: Strinko. 1999. 284 p.
6. Mironov S.A., Krivitsky M.Ya., Malinina L.A., Malinsky E.N., Schastny A.N. Betony avtoklavnogo tverdeniya [High-pressure steam cured concretes]. Moscow: Stroyizdat. 1968. 280 p.
7. Chernov A.N., Aminov G.G. Cold forging in gas concrete technology. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2003. No. 11, pp. 22–23. (In Russian).
8. RF patent 2244079. *Sposob izgotovleniya blokov, ustroystvo dlya sborki i smazki peregorodok i bespoddonnyi zakhvat* [A method for block manufacture, a device for assembly and lubrication of partitions, and a palletless holding device]. Chernov A.N. Declared 27.05.2004. Published 10.01.2005. Bulletin No. 1. (In Russian).

УДК 691.5

Н.И. КОЖУХОВА, канд. техн. наук (kozuhovanata@yandex.ru),
 Д.Н. ДАНАКИН, инженер (danakin93@mail.ru),
 И.В. ЖЕРНОВСКИЙ, канд. геол.-минер. наук (zhernovsky.igor@mail.ru)

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

Особенности получения геополимерного газобетона на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭЦ*

Вопросы получения энергоэффективных экологически чистых и в то же время недорогих строительных материалов с использованием крупнотоннажных промышленных отходов не теряют своей актуальности. В рамках работы исследован один из слабообработанных видов отхода промышленности – зола-уноса Новотроицкой ТЭЦ кислого состава с низкой гидравлической активностью в качестве основного компонента при получении ячеистых композитов на основе геополимерного вяжущего. На основании экспериментально-аналитических исследований установлена пригодность рассматриваемой золы-уноса в качестве реакционно-активного компонента в результате ее щелочной активации при получении геополимерного вяжущего. Разработаны составы геополимерного газобетона с низкими показателями плотности и теплопроводности. Обоснована целесообразность и перспективность получения эффективных газобетонных композитов на основе геополимерного вяжущего с использованием золы-уноса ТЭЦ кислого состава.

Ключевые слова: зола-уноса, геополимерный газобетон, энергоэффективность, отходы промышленности.

Для цитирования: Кожухова Н.И., Данакин Д.Н., Жерновский И.В. Особенности получения геополимерного газобетона на основе золы-уноса Новотроицкой ТЭЦ // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 113–117.

N.I. KOZHUKHOVA, Candidate of Sciences (Engineering) (kozuhovanata@yandex.ru), D.N. DANAKIN, Engineer (danakin93@mail.ru), I.V. ZHERNOVSKY, Candidate of Sciences (Geology and Mineralogy) (zhernovsky.igor@mail.ru)
 Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

Features of Producing Geopolymeric Gas Concrete on the Basis of Fly Ash of Novotroitskaya TPS*

Issues of producing energy-efficient, environmentally friendly and affordable building materials with the use of large-tonnage industrial waste do not lose their relevance. Within the frame of this research, one of the weakly demanded industrial waste, fly ash of the Novotroitskaya Thermal Power Station of acidic composition with a low hydraulic activity as a main component when producing cellular composites on the basis of a geopolymeric binder, has been studied. On the basis of experimental-analytical studies, the suitability of the fly ash considered as a reaction-active component as a result of its alkaline activation when producing the geopolymeric binder has been established. Compositions of the geopolymeric concrete with low indexes of density and heat conductivity have been developed. The reasonability and perspectivity of producing efficient gas concrete composites on the basis of the geopolymeric binder with the use of fly ash of TPS of acidic composition has been substantiated.

Keywords: fly ash, geopolymeric gas concrete, energy efficiency, industrial waste.

For citation: Kozhukhova N.I., Danakin D.N., Zhernovsky I.V. Features of producing geopolymeric gas concrete on the basis of fly ash of novotroitskaya tps. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 113–117. (In Russian).

В современной экономической ситуации перед строительной индустрией РФ стоят задачи экономии минеральных ресурсов, снижения материалоемкости, трудоемкости и энергетических затрат. Их выполнение непосредственно связано с производством самого объемного и крупнотоннажного строительного продукта – стеновых изделий и сооружений с их использованием. С учетом теплотехнических норм в строительстве [1], вопросов промышленной экологии, а также с увеличением цен на энергоносители ежегодно все более остро встает вопрос разработки и использования энергоэффективных и экологически чистых стеновых материалов с высокими теплозащитными свойствами [2–5].

Эти требования актуализируют интенсификацию разработки новых технологических приемов использования в производстве ячеистых бетонных материалов местной сырьевой базы [6–9] и минеральных промышленных отходов, по вопросам использования которых в настоящее время уже ведутся активные исследования [10–16].

С целью расширения сырьевой базы дешевого сырья для получения энергоэффективных бесцементных ячеистых материалов в настоящей работе изучена возможность получения газобетонных композитов на основе геополимерного вяжущего с использованием зол-уноса ТЭЦ кислого состава.

В качестве сырьевого материала для получения геополимерного вяжущего использовалась зола-уноса Новотроицкой ТЭЦ (Оренбургская обл.). Химический и минеральный состав золы-уноса представлен в табл. 1 и на рис. 1.

Важнейшими характеристиками сырьевого компонента, выступающего в качестве основного связующего в геополимерных вяжущих, являются его минеральный состав, дисперсность и гранулометрия, которые отвечают за реакционную активность в среде щелочного активатора, а также формирование оптимальной поровой структуры ячеистого композита.

Для оценки характера зернового распределения частиц золы-уноса по размерам был проведен грануло-

Таблица 1

Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Σ
Содержание, мас. %	58,98	28,29	0,97	4,63	0,08	1	3,74	0,63	0,65	0,36	0,02	99,35

* Работа выполнена при финансовой поддержке Департамента внутренней кадровой политики Белгородской области в форме гранта на проведение научно-исследовательских работ по приоритетным направлениям социально-экономического развития Белгородской области. Договор № 41-гр. от 19.10.2016, с использованием оборудования на базе Центра Высоких Технологий, БГТУ им. В.Г. Шухова.

* The work is made under the financial support of the Department of Internal and Personnel Policy of the Belgorod Oblast in the form of a grant for conducting scientific and research works according to the priority directions of the social-economic development of the Belgorod oblast. The agreement № 41 gr of 19.10. 2016 with the use of equipment on the basis of the Center of High Technologies of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

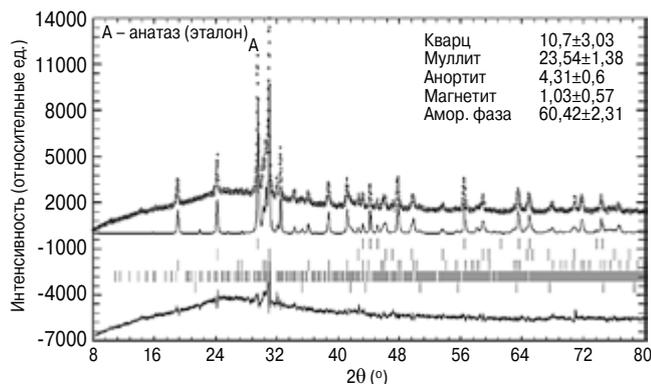


Рис. 1. Результаты количественного полнопрофильного РФА золы-уноса Новотроицкой ТЭЦ

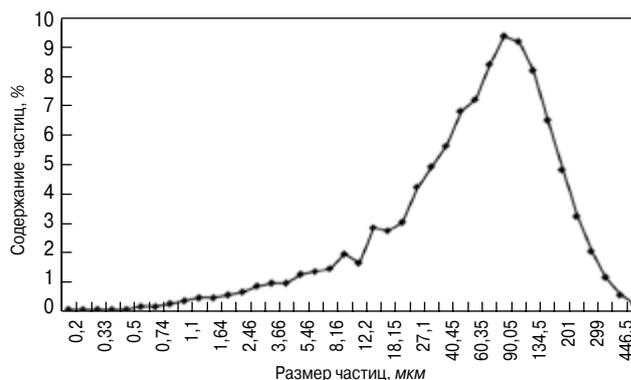


Рис. 2. Гранулометрический состав золы-уноса

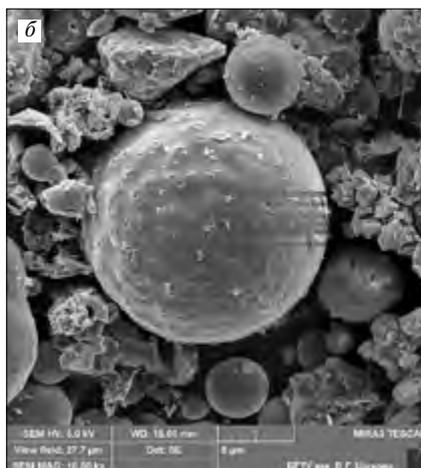
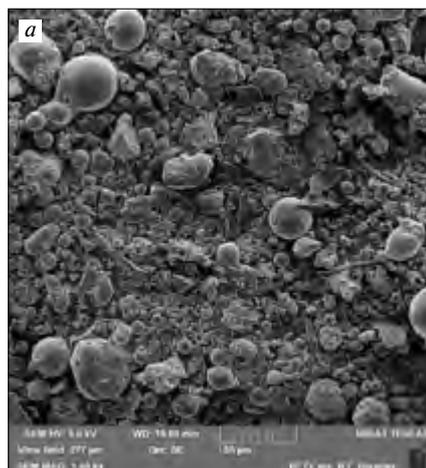


Рис. 3. Микроструктура золы-уноса Новотроицкой ТЭЦ: а – увеличение 1000×; б – увеличение 10000×

тонкодисперсные частицы размером до 5 мкм и их рыхлые ассоциации.

С учетом проведенных аналитических исследований золы-уноса была разработана матрица планирования, согласно которой было заформовано девять составов газобетона с варьируемым содержанием щелочного компонента и газообразующего агента в составе сырьевой смеси как факторов варьирования математической матрицы планирования (табл. 2). В качестве газообразующего агента использовалась алюминиевая паста. Составы были заформованы в формы-кубы 7×7×7 см, подвержены термической обработке по следующему режиму: 1 ч – при н. у. → 24 ч – при 35°C → 24 ч – при 50°C. Термическая обработка экспериментальных составов геополимерного вяжущего осуществлялась в условиях тепловой сушки с последующим остыванием образцов до комнатной температуры (20±3°C), их расформовкой и дальнейшим твердением в естественных условиях до достижения возраста 28 сут.

Тепловая сушка – способ обезвоживания материалов, при котором удаление влаги из материала происходит в основном путем испарения [1].

В возрасте 28 сут для экспериментальных образцов были определены показатели плотности, прочности и теплопроводности (табл. 2).

Полученные результаты физико-механических характеристик экспериментальных составов геополимерного газобетона (табл. 2) показали незначительные вариации в контролируемых параметрах. Наиболее низкими показателями прочности обладают составы с молярным соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,5$ во всем диапазоне содержания порообразователя, что является нежелательным эффектом. В то же время для этих составов характерны минимальные показатели плотности и коэффициента теплопроводности, значения которых в среднем ниже на 17 и 16% соответственно в сравнении с составами с более высоким соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 2).

Составы геополимерного газобетона с молярными соотношениями $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,75$ и $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ характеризуются примерно одинаковыми характеристиками

Таблица 2
Характеристики геополимерного газобетона в зависимости от состава

№ п/п	Варьируемые параметры		Плотность ρ , кг/м ³	Предел прочности при сжатии $R_{сж}$, МПа	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м ² ·°С)
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Al-паста, %			
1	0,5	0,2	541	0,075	0,081
2	0,5	0,5	571	0,112	0,082
3	0,5	0,8	426	0,126	0,079
4	0,75	0,2	588	0,439	0,101
5	0,75	0,5	735	0,798	0,104
6	0,75	0,8	567	0,305	0,094
7	1	0,2	604	0,773	0,1
8	1	0,5	712	0,693	0,109
9	1	0,8	531	0,261	0,093

метрический анализ с помощью лазерного анализатора размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTec plus* (рис. 2).

Согласно гранулометрическому составу (рис. 2), зола-уноса Новотроицкой ТЭЦ является преимущественно одномодальной полидисперсной. Преобладающая часть частиц золы-уноса находится в диапазоне 30–200 мкм с размерным пиком в точке 100 мкм. Содержание более 70% зерен находится в пределах 30–120 мкм.

Данные гранулометрического состава подтверждают результаты визуализации микроструктуры золы-уноса, иллюстрирующие их полидисперсный состав (рис. 3) с преимущественным содержанием сферических частиц.

Согласно микроструктурным данным, в составе золы-уноса также встречаются крупноразмерные (до 40 мкм) обломки минеральной составляющей, а также

* Центр высоких технологий (ЦВТ) БГТУ им. В.Г. Шухова.

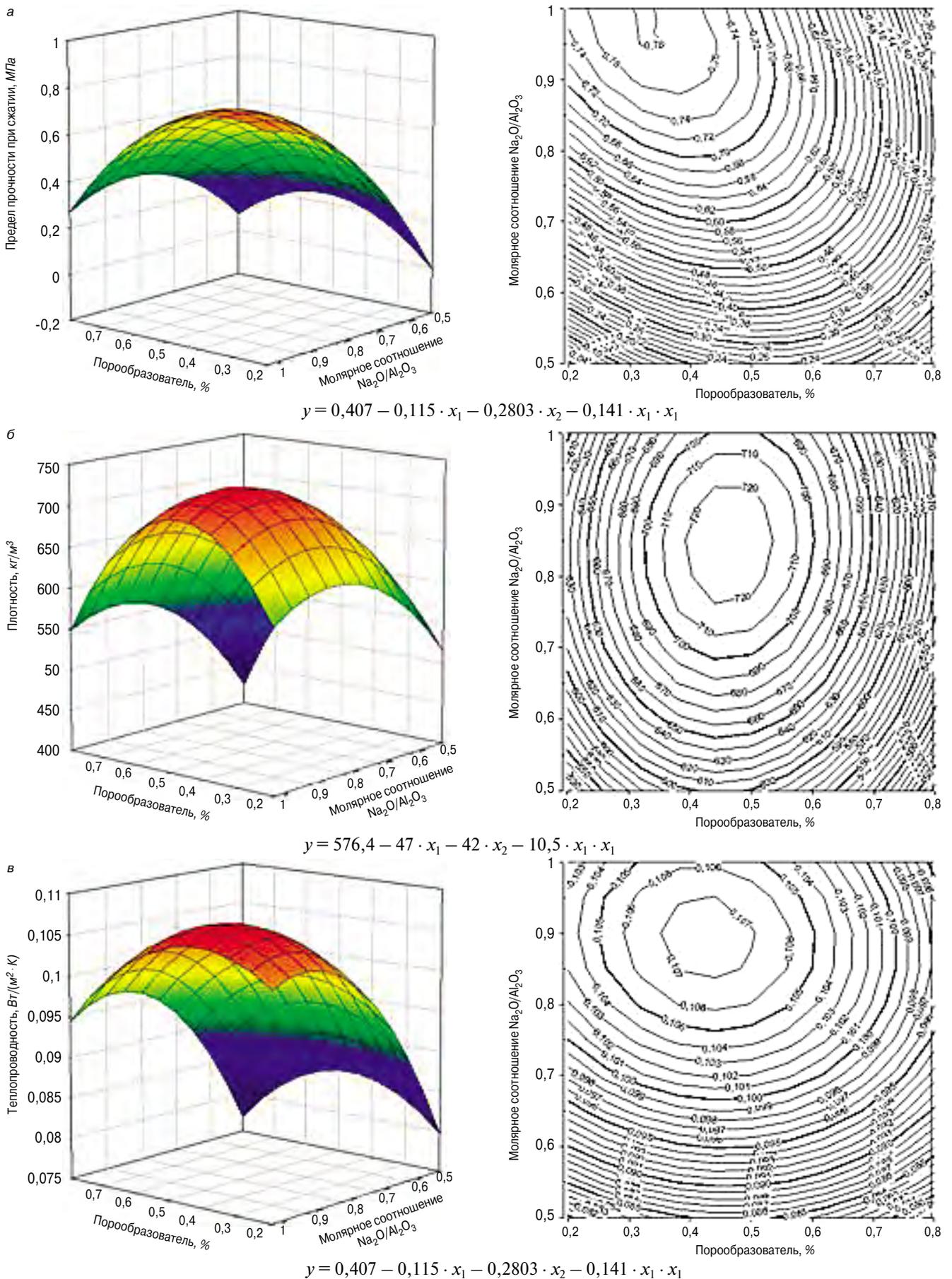


Рис. 4. Влияние состава геополимерного газобетона на: а – предел прочности при сжатии, МПа; б – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; в – теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$

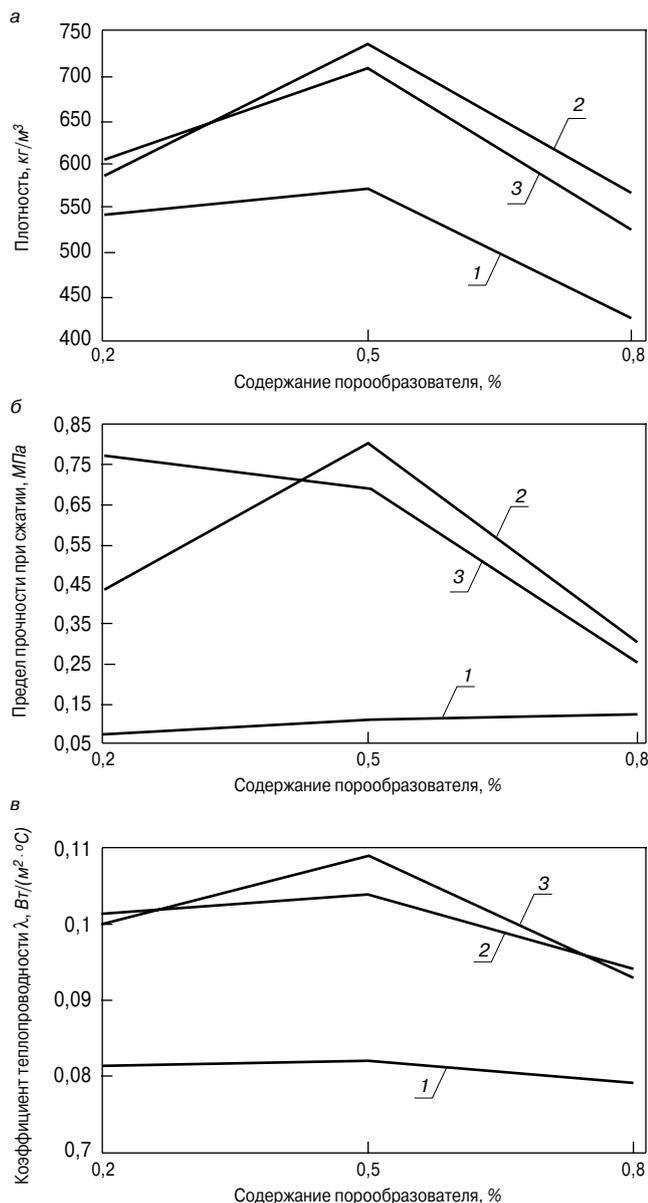


Рис. 5. Кинетика изменения показателей плотности (а), прочности (б) и теплопроводности (в) геополимерного газобетона в зависимости от состава – содержания порообразователя: 1 – 0,5%; 2 – 0,75%; 3 – 1%

в исследуемом диапазоне концентрации порообразователя, однако в составе № 7 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=7$) при минимальном содержании порообразующей добавки (0,2%) показатель прочности значительно выше (на 43%) в сравнении с составом № 4 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,75$).

Состав № 3 обеспечивает минимальную плотность и минимальный коэффициент теплопроводности среди всех исследуемых составов.

Список литературы

1. Промышленная теплоэнергетика и теплотехника: Справочник (Теплоэнергетика и теплотехника; Кн. 4) / Под общей ред. А.В. Клименко и В.М. Зорина. М.: Издательство МЭИ, 2004. 632 с.
2. Кожухова Н.И., Войтович Е.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Алехин Д.А. Термостойкие ячеистые материалы на основе композиционных гипсокремнеземных вяжущих // *Строительные материалы*. 2015. № 6. С. 65–69.
3. Zhernovsky I.V., Cherevatova A.V., Voitovich E.V., Kozhukhova N.I., Evtushenko E.I. High-temperature

Для установления тенденции изменения эксплуатационных характеристик исследуемых составов геополимерного газобетона в зависимости от состава сырьевой смеси по данным разработанной матрицы планирования были построены номограммы (рис. 4), а также сводные графики для трех контролируемых эксплуатационных параметров геополимерного газобетона (рис. 5).

На основании полученных номограмм (рис. 4), а также на основании кривых (рис. 5) необходимо отметить следующие закономерности:

- при снижении содержания порообразователя до 0,3–0,4%, а также при увеличении молярного соотношения оксидов $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 0,9 наблюдается постепенный рост предела прочности при сжатии геополимерного газобетона, увеличение которого достигает двух раз;

- изменение плотности газобетонных составов имеет выпукло-параболическую зависимость при изменении обоих параметров: содержания порообразователя и молярного соотношения оксидов $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с минимальными значениями в диапазоне соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5–0,7$, а также в крайних точках содержания порообразователя – 0,2 и 0,8%;

- показатели теплопроводности характеризуются резкой тенденцией к снижению при уменьшении соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и увеличении концентрации порообразователя с минимальным значением в точке $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,5$ и содержанием порообразователя 0,7%.

На основании приведенных графиков (рис. 5) для всех составов геополимерного газобетона наблюдается прямая зависимость параметров между собой: при снижении плотности происходит ухудшение прочностных показателей при одновременном улучшении показателей теплопроводности. Однако могут быть выделены следующие составы геополимерного газобетона, обеспечивающие оптимальное соотношение показателей плотности, теплопроводности и предела прочности при сжатии: составы 3, 6, 7 (табл. 2).

Таким образом, установлена возможность получения газобетонных композитов на основе геополимерных вяжущих с применением золы-уноса ТЭС.

В то же время на основании проведенных исследований необходимо отметить, что слабой стороной экспериментальных составов геополимерного газобетона является их низкая прочность при сжатии. Это в полной мере может быть объяснено невысокой реакционной активностью исходного алюмосиликатного компонента – золы-уноса. При этом есть все основания предполагать, что золы-уноса с высокой реакционной активностью способны обеспечить формирование структуры ячеистого композита повышенной прочности при сохранении низких теплофизических параметров плотности и теплопроводности. Этот факт обосновывает перспективу получения геополимерных газобетонных композитов с использованием зол-уноса кислого состава с более высокими эксплуатационными характеристиками.

References

1. Klimenko A.V., Zorin V.M. Promyshlennaya teploenergetika i tepolotekhnika. Spravochnik [Industrial Thermal Power Engineering and Thermotechnics. Guide book]. Moscow: MEI. 2004. 632 p.
2. Kozhukhova N.I., Voitovich E.V., Cherevatova A.V., Zhernovsky I.V., Alekhin D.A. Heat-resistant cellular materials on the basis of composite gypsum-silica binders. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 6, pp. 65–69. (In Russian).
3. Zhernovsky I.V., Cherevatova A.V., Voitovich E.V., Kozhukhova N.I., Evtushenko E.I. High-temperature

- phase transformations in $\text{CaO-SO}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system with nanosized component // *International Journal of Applied Engineering Research*. 2016. Vol. 11. No. 12, pp. 7732–7735.
4. Кожухова Н.И., Чижов Р.В., Жерновский И.В., Логанина В.И., Строкова В.В. Особенности структурообразования геополлимерной вяжущей системы на основе перлита с использованием различных видов щелочного активатора // *Строительные материалы*. 2016. № 3. С. 61–64.
 5. Фомина Е.В., Войтович Е.В., Фомин А.Е., Лебедев М.С., Кожухова Н.И. Оценка радиационного качества шлака ОЭМК для применения его в строительных композитах // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2015. № 6. С. 130–133.
 6. Fomina E.V., Strokov V.V. Kozhukhova N.I., Fomin A.E. Effect of mechano-activation on size parameter of aluminosilicate rocks // *Indian Journal of Science and Technology*. 2016. Vol. 9. Iss. 22. DOI: 10.17485/ijst/2016/v9i22/95545.
 7. Павленко Н.В., Ботсман Л.Н., Хотомченко О.В., Сивальнева М.Н. Современный уровень развития ячеистых бетонов. *Юбилейная Международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова «Наукоемкие технологии и инновации» (XXI научные чтения)*, 2014. С. 279–282.
 8. Sivalneva M.N., Pavlenko N.V., Pastushkov P.P., Strokov V.V., Netsvet D.D., Shapovalov N.A. Steam curing characteristics of cellular concrete on the base of nanostructured binder // *Journal of Fundamental and Applied Sciences*. 2016. Vol. 8. No. 3S, pp. 1480–1485. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v8i3s.292>.
 9. Pavlenko N.V., Strokov V.V., Cherevatova A.V., Netsvet D.D., Miroshnikov E.V. Cellular concretes based on nanostructured perlite binder // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. No. 496–500, pp. 2383–2386. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.496-500.2383.
 10. Строкова В.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Войтович Е.В. Особенности фазообразования в композиционном наноструктурированном гипсовом вяжущем // *Строительные материалы*. 2012. № 7. С. 9–12.
 11. Войтович Е.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Алехин Д.А. Гипсокремнеземные строительные композиты с повышенной жаростойкостью // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2014. № 6. С. 74–80.
 12. Сулейманова Л.А., Погорелова И.А., Кондрашев К.Р., Сулейманов К.А., Пирьев Ю.С. Энергосберегающие газобетоны на композиционных вяжущих // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2016. № 4. С. 73–83.
 13. Фомина Е.В., Строкова В.В., Кудеярова Н.П. Особенности применения предварительно гашеной известки в ячеистых бетонах автоклавного твердения // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2013. № 5 (653). С. 29–34.
 14. Кожухова Н.И., Жерновский И.В., Фомина Е.В. Фазообразование в геополлимерных системах на основе зол-уноса Апатитской ТЭЦ // *Строительные материалы*. 2015. № 12. С. 85–88.
 15. Voitovich E.V., Kozhukhova N.I. Cherevatova A.V., Zhernovsky I.V. Osadchaya M.S. Features of quality control of free of cement binder of non-hydration type // *Applied Mechanics and Materials*. 2015. Vol. 724, pp. 39–43. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.724.39.
 16. Kozhukhova N., Zhernovsky I., Sobolev K. The effect of silica polymerization in fly ash on the strength of geopolymers // *MRS Online Proceedings Library Archive*. 2014. 1611, pp. 68–74. DOI: <https://doi.org/10.1557/opl.2014.760>.
 4. Kozhukhova N.I., Chizhov R.V., Zhernovsky I.V., Loganina V.I., Strokov V.V. Features of structure formation of a geo-polymeric binding system on the basis of perlite with the use of different types of alkali activators. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 3, pp. 61–64. (In Russian).
 5. Fomina E.V., Voitovich E.V., Fomin A.E., Lebedev M.S., Kozhukhova N.I. Radioactivity analysis of Oskolsky electrometallurgical works as component in construction composites. *Vestnik Belgorodskogo Gosudarstvennogo tehnologicheskogo Universiteta im. V.G. Shukhova*. 2015. No. 6, pp. 130–133. (In Russian).
 6. Fomina E.V., Strokov V.V. Kozhukhova N.I., Fomin A.E. Effect of mechano-activation on size parameter of aluminosilicate rocks. *Indian Journal of Science and Technology*. 2016. Vol. 9. Iss. 22. DOI: 10.17485/ijst/2016/v9i22/955458.
 7. Pavlenko N.V., Botsman L.N., Hotomchenko O.V., Sivalneva M.N. State of the art in cellular concrete. *Anniversary International Research-to-practice Conference devoted to 60-Univers of BSTU named after V.G. Shoukhov "H-Tech technologies and Innovations" (XXI research readings)*. 2014, pp. 279–282. (In Russian).
 8. Sivalneva M.N., Pavlenko N.V., Pastushkov P.P., Strokov V.V., Netsvet D.D., Shapovalov N.A. Steam curing characteristics of cellular concrete on the base of nanostructured binder. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*. 2016. Vol. 8. No. 3S, pp. 1480–1485. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v8i3s.292>.
 9. Pavlenko N.V., Strokov V.V., Cherevatova A.V., Netsvet D.D., Miroshnikov E.V. Cellular concretes based on nanostructured perlite binder. *Applied Mechanics and Materials*. 2014. No. 496–500, pp. 2383–2386. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.496-500.2383.
 10. Strokov V.V., Cherevatova A.V., Zhernovsky I.V., Voitovich E.V. Peculiarities of phase formation in a composite nanostructured gypsum binder *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 7, pp. 9–12. (In Russian).
 11. Voitovich E.V., Cherevatova A.V., Zhernovsky I.V., Alekhin D.A. Gypsum-silica construction composites with enhanced heat-resistance. *Vestnik Belgorodskogo Gosudarstvennogo tehnologicheskogo Universiteta im. V.G. Shukhova*. 2014. No. 6, pp. 74–80. (In Russian).
 12. Suleymanova L.A., Pogorelova I.A., Kondrashev K.R., Suleymanov K.A., Piriev Y.S. Energy saving gas concrete based on composite binders. *Vestnik Belgorodskogo Gosudarstvennogo tehnologicheskogo Universiteta im. V.G. Shukhova*. 2016. No. 4, pp. 73–83. (In Russian).
 13. Fomina E.V., Strokov V.V., Kudeyarova N.P. Effect of application of preliminarily slacked lime in autoclave cellular concrete. *Izvestia vyischiykh uchebnykh zavedeniy. Stroitelstvo*. 2013. No. 5 (653), pp. 29–34. (In Russian).
 14. Kozhukhova N.I., Zhernovsky I.V., Fomina E.V., Phase formation in geo-polymer systems on the basis of fly ash of Apatity TPS. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 12, pp. 85–88. (In Russian).
 15. Voitovich E.V., Kozhukhova N.I. Cherevatova A.V., Zhernovsky I.V. Osadchaya M.S. Features of quality control of free of cement binder of non-hydration Type. *Applied Mechanics and Materials*. 2015. Vol. 724, pp. 39–43.
 16. Kozhukhova N., Zhernovsky I., Sobolev K. The effect of silica polymerization in fly ash on the strength of geopolymers. *Journal of the Society for American Music*. 2014. 1611 (2).



Международная научно-практическая конференция «Строительные материалы, конструкции и сооружения XXI века»

22–25 ноября 2016 г. на базе Петербургского государственного университета путей сообщения императора Александра I (ПГУПС) при поддержке Министерства транспорта Российской Федерации, Федерального агентства железнодорожного транспорта, ОАО «Российские железные дороги» состоялась Международная научно-практическая конференция «Строительные материалы, конструкции и сооружения XXI века», посвященная 100-летию профессора О.В. Кунцевича. Информационным партнером конференции выступил журнал «Строительные материалы»®. Участие в конференции приняли ученые и специалисты из России, а также Германии, Испании, Румынии, Польши, Литвы и др.

The International Scientific-Practical Conference "Building Materials, Constructions and Designs of XXI Century" dedicated to the 100th Anniversary of Professor O.V. Kuntsevich was held on 22–25 November 2016 on the base of Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University with support of the Ministry of Transport of the Russian Federation, Federal Railway Transport Agency, and JSC Russian Railways. The information partner of the conference was the "Stroitel'nye Materialy" Journal. Specialists from different cities of Russia, as well as from Germany, Spain, Romania, Poland, Lithuania et al. took part in the conference.



К 100-летию Олега Васильевича Кунцевича (1916–1995) ученого-материаловеда, одного из крупнейших специалистов в области морозостойкости бетона.

Олег Васильевич Кунцевич родился 17 июня 1916 г. в Витебске. Обучался в Ленинградском политехникуме путей сообщения, затем перевелся в Ленинградский институт инженеров путей сообщения (ЛИИЖТ), который окончил в 1939 г. С родным вузом связана вся научная и педагогическая деятельность Олега Васильевича – более 45 лет. В самом начале трудовая деятельность молодого специалиста была прервана в начале Советско-финской войны 1939–1940 гг., а затем Великой Отечественной, когда О.В. Кунцевич работал в составе спецформирований на военно-восстановительных работах. Олег Васильевич был награжден медалями «За победу над Германией», «За доблестный труд в Великой Отечественной войне».

После войны Олег Васильевич вернулся в ЛИИЖТ и поступил в аспирантуру. В 1949 г. он защитил кандидатскую диссертацию и стал преподавать на кафедре «Технология строительных материалов». В 1950-х гг. О.В. Кунцевич начал изучать морозостойкость и кавитационную стойкость гидротехнических бетонов.

По результатам исследований О.В. Кунцевича на строительстве плотины Зейской ГЭС (Амурская обл.) были внедрены прочные и морозостойкие бетоны на гравии с кремнеорганической добавкой. За эти разработки в бетону и железобетону Госстроя СССР, работал по государственной программе «Стройпрогресс-2000». Ему принадлежит более 250 научных трудов и 10 изобретений.

1966 г. Олег Васильевич был награжден орденом «Знак Почета», бронзовой медалью ВДНХ СССР и знаком «Строитель Зейской ГЭС».

В 1968 г. О.В. Кунцевич защитил докторскую диссертацию на тему «Исследования физических и технологических основ проектирования морозостойких бетонов».

В 1973–1990 гг. Олег Васильевич возглавлял кафедру «Строительные материалы». За этот период кафедра достигла высоких показателей в учебной и научной работе. В течение 15 лет он являлся председателем специализированного совета по защите кандидатских диссертаций. Под его руководством были защищены более 20 кандидатских диссертаций. О.В. Кунцевич являлся членом Научно-координационного совета по бетону и железобетону Госстроя СССР, работал по государственной программе «Стройпрогресс-2000». Ему принадлежит более 250 научных трудов и 10 изобретений.



С приветственным словом к участникам обратилась проректор ПГУПС по научной работе Т.С. Титова. Она отметила, что конференция, проводимая впервые, не случайно посвящена 100-летию со дня рождения О.В. Кунцевича – видного ученого-материаловеда, одного из крупнейших специалистов страны в области морозостойкости бетона, который 23 года возглавлял кафедру «Строительные материалы» ЛИИЖТа.

О научной деятельности и выдающихся заслугах О.В. Кунцевича рассказала заведующая кафедрой «Строительные материалы и технологии» **Т.М. Петрова**. Также она доложила об истории становления кафедры, людях, которые стояли у ее истоков, современном развитии и развиваемых научных направлениях.

Большой интерес участников вызвали доклады иностранных коллег. Так, в своем выступлении **Х.-Б. Фишер (H.-B. Fischer)** (Веймарский строительный университет, Германия) представил результаты актуальных исследований в области гипсовых материалов, а также подробно остановился на влиянии индивидуальных добавок на свойства гипсовых вяжущих.

Доклады коллег из Румынии были посвящены такой актуальной проблеме, как переработка промышленных отходов. В частности, **А. Баданойу (A. Badanoiu)** (Политехнический университет Бухареста) представила метод синтеза вспученного геополимера, который был получен с использованием отходов стеклобоя в качестве исходного сырья и раствора NaOH в качестве щелочного активатора. Через 7 сут твердения геополимеры были подвергнуты температурной обработке при 800–1000°C. Значительное увеличение объема было зафиксировано при 900°C и выдержке в течение 1 ч. В микроструктуре термически обработанных геополимеров преобладают закрытые поры размером 1–100 мкм. Для повышения стойкости к гидролизу в разработанные геополимеры был введен шлак (от 5 до 20% от массы стеклобоя). Это позволило

увеличить прочностные показатели как до, так и после термической обработки. Благодаря достаточно высокой пористости полученные геополимеры могут быть рекомендованы в качестве огнезащитных теплоизоляционных материалов.

Доклад **Н.А. Ерошкиной** (Пензенский государственный университет архитектуры и строительства) также был посвящен переработке отходов, а именно влиянию различных факторов (вида и дозировки минеральных добавок к вяжущему – доменного гранулированного шлака и золы-уноса ТЭС; состава активатора твердения; дисперсности компонентов и температуры твердения) на кинетику твердения композиционного геополимерного вяжущего на основе измельченных отходов добычи и переработки магматических горных пород.

Большой интерес вызвал доклад выдающегося ученого в области цемента **А. Паломо (А. Palomo)** (Институт строительных наук Эдуарда Торрия, Испания), посвященный различным способам применения концепции щелочной активации для получения экологически чистого бетона.

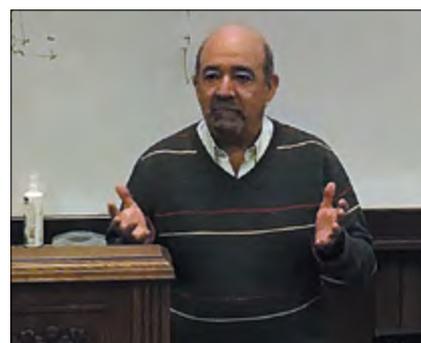
Значительная доля докладов была посвящена строительным конструкциям.

К.В. Талантова (ПГУПС) рассмотрела конструкции на основе сталефибробетона. Структура сталефибробетона формируется на основе структуры исходного бетона и в большой степени определяется наличием стальной фибры – ее количеством, типом, длиной, диаметром, деформативностью. Одним из определяющих параметров, обеспечивающих заданные эксплуатационные характеристики конструкций на основе сталефибробетона, является объемное содержание фибры в материале. Автором разработаны программные средства, с помощью которых объемное содержание фибры в сталефибробетоне определяется в соответствии с напряженно-деформированным состоянием разрабатываемой конструкции.

Заведующий кафедрой «Мосты» ПГУПС **В.Н. Смирнов** рассмотрел типы конструкций мостов высокоскоростных железнодорожных магистралей из железобетона и металла, представил конструктивные решения мостов в зависимости от применяемого материала. Отмечено, что для снижения стоимости и обеспечения безопасности движения высокоскоростных экспрессов необходима разработка конструктивно-технологических мостов, удовлетворяющих требованиям комфортности проезда при высокой степени надежности.

С традиционной для себя тематикой выступила **Л.В. Моргун** (Донской государственный технический университет). Она представила результаты промышленного развития технологии фибропенобетона в Ростовской области, продемонстрировала возможности совершенствования архитектурно-художественной выразительности городской среды за счет использования специфических свойств материала различной плотности. Подчеркнула, что разработанная технология позволяет равномерно распределить фибру в объеме бетонной массы и производить фигурные конструкции с высокими прочностными характеристиками.

Активное заинтересованное общение участников конференции в рамках пленарных заседаний и дискуссий выявило актуальные научные направления для дальнейших исследований и практической реализации. Конечно, особую ценность представляет непосредственное живое общение с зарубежными коллегами, которые к решению многих вопросов имеют нетривиальный методический подход. Для участников конференции были проведены экскурсии по одному из старейших технических вузов России – Петербургскому государственному университету путей сообщения императора Александра I, созданному в 1809 г., одному из крупнейших высших учебных заведений России, в стенах которого были созданы основы транспортной науки, складывалась система русского инженерно-строительного образования.



Как подготовить к публикации научно-техническую статью



Журнальная научно-техническая статья – это сочинение небольшого размера, что само по себе определяет границы изложения темы статьи.

Необходимыми элементами научно-технической статьи являются:

- постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными или практическими задачами;
- анализ последних достижений и публикаций, в которых начато решение данной проблемы и на которые опирается автор, выделение ранее не решенных частей общей проблемы, которым посвящена статья;
- формулирование целей статьи (постановка задачи);
- изложение основного материала исследования с полным обоснованием полученных результатов;
- выводы из данного исследования и перспективы дальнейшего поиска в избранном направлении.

Научные статьи рецензируются специалистами. Учитывая открытость журнала «Строительные материалы»® для ученых и исследователей многих десятков научных учреждений и вузов России и СНГ, представители которых не все могут быть представлены в редакционном совете издания, желательно представлять одновременно со статьей отношение ученого совета организации, где проведена работа, к представляемому к публикации материалу в виде сопроводительного письма или рекомендации.

Библиографические списки цитируемой, использованной литературы должны подтверждать следование автора требованиям к содержанию научной статьи.

НЕ РЕКОМЕНДУЕТСЯ:

1. Включать ссылки на федеральные законы, подзаконные акты, ГОСТы, СНИПы и др. нормативную литературу. Упоминание нормативных документов, на которые опирается автор в испытаниях, расчетах или аргументации, лучше делать непосредственно по тексту статьи.

2. Ссылаться на учебные и учебно-методические пособия; статьи в материалах конференций и сборниках трудов, которым не присвоен ISBN и которые не попадают в ведущие библиотеки страны и не индексируются в соответствующих базах.

3. Ссылаться на диссертации (ссылки на авторефераты диссертаций не допускаются).

4. Самоцитирование, т. е. ссылки только на собственные публикации автора. Такая практика не только нарушает этические нормы, но и приводит к снижению количественных публикационных показателей автора.

ОБЯЗАТЕЛЬНО следует:

1. Ссылаться на статьи, опубликованные за последние 2–5 лет в ведущих отраслевых научно-технических и научных изданиях, на которые опирается автор в построении аргументации или постановке задачи исследования.

2. Ссылаться на монографии, опубликованные за последние 5 лет. Более давние источники также негативно влияют на показатели публикационной активности автора.

Несомненно, что возможны ссылки и на классические работы, однако не следует забывать, что наука всегда развивается поступательно вперед и незнание авторами последних достижений в области исследований может привести к дублированию результатов, ошибкам в постановке задачи исследования и интерпретации данных.

Статьи, направляемые для опубликования, должны оформляться в соответствии с техническими требованиями изданий:

- текст статьи должен быть набран в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате *.doc, *.docx или *.rtf и не должен содержать иллюстраций;
- графический материал (графики, схемы, чертежи, диаграммы, логотипы и т. п.) должен быть выполнен в графических редакторах: CorelDraw, Adobe Illustrator и сохранен в форматах *.cdr, *.ai, *.eps соответственно. Сканирование графического материала и импорт его в перечисленные выше редакторы недопустимо;
- иллюстративный материал (фотографии, коллажи и т. п.) необходимо сохранять в формате *.tif, *.psd, *.jpg (качество «8 – максимальное») или *.eps с разрешением не менее 300 dpi, размером не менее 115 мм по ширине, цветовая модель CMYK или Grayscale.

Материал, передаваемый в редакцию в электронном виде, должен сопровождаться: рекомендательным письмом руководителя предприятия (института); лицензионным договором о передаче права на публикацию; **распечаткой, лично подписанной авторами**; рефератом объемом не менее 100 слов на русском и английском языках; подтверждением, что статья предназначена для публикации в журнале «Строительные материалы»®, ранее нигде не публиковалась и в настоящее время не передана в другие издания; сведениями об авторах с указанием полностью фамилии, имени, отчества, ученой степени, должности, контактных телефонов, почтового и электронного адресов. Иллюстративный материал должен быть передан в виде оригиналов фотографий, негативов или слайдов, распечатки файлов.

В 2006 г. в журнале «Строительные материалы»® был опубликован ряд статей «Начинающему автору», ознакомиться с которыми можно на сайте журнала www.rifsm.ru/files/aytoru.pdf

Подробнее можно ознакомиться с требованиями на сайте издательства <http://www.rifsm.ru/page/88>

VII Международная научно-практическая конференция
«InterConPan: от КПД к каркасно-панельному домостроению»

InterConPan-2017

International Conference of Large-panel Construction

4–6 апреля 2017 г. / April 4–6, 2017

Чебоксары / Cheboksary

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:

- 4 апреля** 1) пленарное заседание
 2) выездная сессия:
 ОАО «Железобетонные конструкции №1»
 Экскурсия по г. Чебоксары
- 5 апреля** Научно-практическая конференция.
 Секции: «Архитектура и особенности проектных решений крупнопанельных зданий»;
 «Гибкая технология предприятий ДСК и КПД»
- 6 апреля** выездная сессия:
 ООО «ГАЛЕН»
 Жилые комплексы (Чебоксары)

Спонсор конференции:



Партнеры конференции:



К проведению конференции готовятся тематические номера журналов

«Жилищное строительство» № 3-2017 г. и «Строительные материалы»® № 3-2017 г.,

в которых будут опубликованы основные пленарные и секционные доклады. Представление докладов в виде статей до 15.02.2017 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»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®

THE SCIENTIFIC AND PRACTICAL EDITION



BEDESCHI



З Beralmar

14–15 ИЮНЯ 2017
ЧЕБОКСАРЫ, РОССИЯ
ГОСТИНИЦА «РОССИЯ»,
ЗАЛ «МОДЕРН»

XV

ON JUNE 14–15, 2017
CHEBOKSARY, RUSSIA
HOTEL «RUSSIA»,
HALL «MODERN»

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

KERAMTEX



Партнеры МИАП KERAMTEX / KERAMTEX' partners



Ceramitec



ПОСЕЩЕНИЕ
КИРПИЧНОГО ЗАВОДА «КЕТРА» (14.06.2017)
ПРЕДПРИЯТИЯ «ЭКОКЛИНКЕР» (15.06.2017)

ЭКО КЛИНКЕР

VISIT TO
KETRA BRICK-PLANT & ECOCLINKER

15.06.2017

Гала-ужин с вручением профессиональных наград в ресторане «Роланд»
CERAMIC AWARDS DINNER – RESTAURANT «ROLAND»

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

www.rifsm.ru

mail@rifsm.ru