

Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]

ISSN 0585-430X (Print)
ISSN 2658-6991 (Online)

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ[®]

№ 12



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1955 г. WWW.RIFSM.RU WWW.JOURNAL-CM.RU ДЕКАБРЬ 2022 г. (809)

*Издательству
«СТРОЙМАТЕРИАЛЫ» 30 лет*



*Оставайтесь
с нами!*

Информация предварительная. Возможны изменения!



Комитет Торгово-промышленной палаты РФ
по предпринимательству в сфере строительства
АО «ЦНИИЭП жилища – институт комплексного проектирования
жилых и общественных зданий» (АО «ЦНИИЭП жилища»)
Новосибирский государственный архитектурно-строительный
университет (СИБСТРИН)
Объединенная редакция научно-технических журналов
«Жилищное строительство» и «Строительные материалы»®



XIII Международная научно-практическая конференция
«**InterConPan-2023: инновации для индустриального домостроения**»

InterConPan-2023
International Conference of Large-panel Construction

16-18 мая 2023 г.

г. Новосибирск

ПРОГРАММА:

1-й день

Пленарное заседание

Секции:

«Архитектура индустриальных зданий
и комплексное развитие территорий»;
«Инновационная технология предприятий
индустриального домостроения»

2-й день

Выездная сессия

ЗАО ЗЖБИ «Строительные Технологии
и Материалы»

Центр машиностроения
и металлообработки RODEN

ООО ЗКПД «Арматон»; ЖК «Весенний»

3-й день

Выездная сессия

ООО «Брусника»

ЖК «Пшеница» (ГК «Брусника»)

ТЕМАТИКА:

- Оборудование и технологии для обеспечения технологического суверенитета индустриального домостроения
- Инновационные строительные системы
- BIM-технологии в сборном домостроении
- Современные инновационные строительные материалы
- Архитектура и планировочные решения
- Малоэтажное индустриальное строительство
- Инновационная организация строительного производства
- Комплексное развитие территорий застройки



Генеральный спонсор



WWW.REKON-SMK.RU



WWW.REKON-TECH.RU

Постоянный партнер

PBS
Petro Building Systems

Партнеры



К проведению конференции будут подготовлены тематические номера журналов «Жилищное строительство» № 3 и «Строительные материалы» № 3. Представление статей и рекламных материалов до 01.03.2023 г.

www.interconpan.ru

Организационный комитет: +7 (499) 976-20-36; 976-22-08
kpd-conf@mail.ru; mail@rifsm.ru www.rifsm.ru

!!! Не забудьте подписаться !!!

на журналы издательства

СТРОЙМАТЕРИАЛЫ

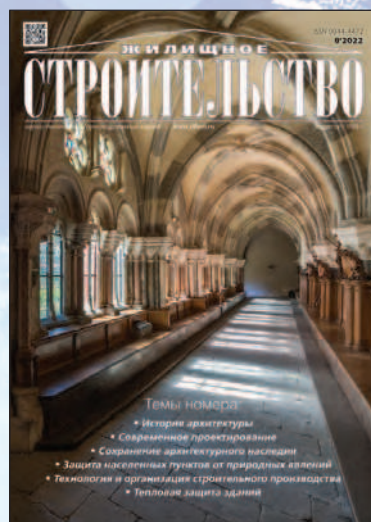


www.journal-cm.ru

ISSN 0585-430X (Print)

ISSN 2658-6991 (Online)

Индекс **70886***



www.journal-hc.ru

ISSN 0044-4472

Индекс **70283***

На электронную версию можно подписаться

• на сайтах журналов

<https://journal-cm.ru/index.php/ru/podpiska-2023>

<https://journal-hc.ru/index.php/ru/podpiska-2023>

и издательства www.rifsm.ru в разделе «Подписка» можно оформить подписку на электронную полнотекстовую версию журнала в формате *.pdf.

Это позволит вам получать журнал еще до выхода из типографии и быть независимым от почтового ведомства России.

• на сайтах наших партнеров:

elibrary.ru

delpress.ru

www.ivis.ru

www.rucont.ru

Оформить подписку в редакции можно с любого месяца на любой период

Для этого необходимо составить заявку в произвольной форме с указанием названия организации, юридического и почтового адреса и отправить ее на e-mail: mail@rifsm.ru или rifsm@mail.ru

Оставайтесь с нами!

* Индексы по объединенному каталогу «Пресса России» <https://www.pressa-rr.ru>

СПЕЦИАЛЬНОЕ ПРЕДЛОЖЕНИЕ НА ПОДПИСКУ ЧЕРЕЗ РЕДАКЦИЮ

Уважаемые подписчики!
 Специальное предложение:
 при оплате этого счета – доставка **БЕСПЛАТНО!**
 Успеете воспользоваться!

Реквизиты поставщика		ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»							
Р/с		40702810238320101351			К/сч		30101810400000000225		
Банк		ПАО СБЕРБАНК							
в	г. Москва	ИНН	7702023918		КПП	771401001		БИК	044525225
Поставщик		ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»						К реестру №	
Адрес		125319, Москва г., Черняховского ул., дом 9, корп. 1, кв. 1							
Телефон		(499) 976-22-08							
Грузополучатель								Акцептован	
Адрес								Дата получения	
Телефон									
Плательщик									
		СЧЕТ №		240 /П-ред					
		Дата				Дата			
↓ я выделено	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена, руб.	Скидка (%)	Сумма, руб.	Ставка НДС	Сумма с НДС, руб.	
	Подписка на журнал «Строительные материалы»® на 2023 г. (№№ 1–2/2023 г. выходят в двоярном виде, увеличенным объемом) 12 номеров/11 экз.	Компл.	1	23880		23880		23880	
	Почтовые расходы	Компл.	1	2400		2400		2400	
	Подписка на журнал «Жилищное строительство» на 2023 г. (№№ 1–2/2023 г. выходят в двоярном виде, увеличенным объемом) 12 номеров/11 экз.	Компл.	1	20280		20280		20280	
	Почтовые расходы	Компл.	1	2400		2400		2400	
	Подписка на комплект журналов издательства: «Строительные материалы»®; «Жилищное строительство» на 2023 г.	Компл.	1	44160		44160		44160	
	Почтовые расходы	Компл.	1	3600		3600		3600	
							НДС:	–	
							Всего к оплате:		

Сумма к оплате прописью _____ руб.



НДС не облагается

Выписал _____

Абакумова Т.А.

Для оплаты данного счета: вырежьте страницу из журнала, отметьте в поле слева выбранную позицию, поставьте дату, адрес получателя и сумму к оплате (в том числе прописью), передайте счет в вашу бухгалтерию.
 В платежном поручении нужно указать «Оплата по счету 240/П-ред от (ваша дата)»

Учредитель: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»,
Адрес: 125319, г. Москва, ул. Черняховского,
д. 9, корп. 1, кв. 1
Издатель: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»
Адрес: 125319, г. Москва, ул. Черняховского,
д. 9, корп. 1, кв. 1
Свид. о регистрации ПИ № 77–1989
ISSN 0585-430X (Print) ISSN 2658-6991 (Online)
Входит в Перечень ВАК, РИНЦ,
Russian Science Citation Index
на платформе Web of Science
Адрес редакции: Россия, 127434, г. Москва,
Дмитровское ш., д. 9, стр. 3

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®

№ 12

Основан в 1955 г.

(809) Декабрь 2022 г.

Тел.: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36 mail@rifsm.ru; www.rifsm.ru; www.journal-cm.ru

Сырьевая база отрасли

Л.И. ХУДЯКОВА, С.Л. БУЯНТУЕВ, В.Т. БУЯНТУЕВ

Местное сырье для производства минерального волокна 6

С.Е. ПУНЕНКОВ, Ю.С. КОЗЛОВ

Комплексная переработка минералов хризотил-асбестовых месторождений. 10

Материалы для дорожного строительства

С.Н. БОНДАРЕНКО, И.Ю. МАРКОВА, Е.А. ЯКОВЛЕВ, М.С. ЛЕБЕДЕВ, Д.Ю. ПОТАПОВ

Структурообразование цементного камня на основе композиционного вяжущего с применением полимерно-минеральной добавки. 15

К.М. ВОРОНИН, Д.Д. ХАМИДУЛИНА, С.А. НЕКРАСОВА

Этtringитовое вяжущее для укрепления оснований дорог 22

Ю.В. СОКОЛОВА, В.В. НЕЛЮБОВА, А.М. АЙЗЕНШТАДТ, В.В. СТРОКОВА

Реология грунтобетонных смесей на основе полимер-органического связующего с минеральным модификатором. 26

А.Ф. ГАЛКИН, В.Ю. ПАНКОВ, Е.О. ЖИРКОВА

Теплопроводность гравийного слоя дорожной одежды. 33

Нанотехнологии в строительстве

В.В. НЕЛЮБОВА, Е.О. КУЗЬМИН, В.В. СТРОКОВА

Структура и свойства нанодисперсного кремнезема, синтезированного золь-гель методом 38

Е.А. КАРПОВА, Г.И. ЯКОВЛЕВ, И.К. АВЕРКИЕВ, М.А. ВОЛКОВ, Н.В. КУЗЬМИНА, С.А. КНЯЗЕВА

Влияние технического углерода и микрокремнезема на свойства самоуплотняющегося бетона. 45

Результаты научных исследований

Г.С. СЛАВЧЕВА, О.В. АРТАМОНОВА

Разработка принципов создания армированных композитов для строительных 3D-аддитивных технологий 52

С.В. ФЕДОСОВ, В.Н. ФЕДОСЕЕВ, В.А. ВОРОНОВ

Численно-аналитический метод сведения задач нестационарной теплопроводности с граничными условиями III рода к задачам с условиями I рода 59

Надежных застройщиков и поставщиков строительных ресурсов определяет гражданский контроль (Информация) 64

А.Н. ГУМЕНЮК, И.С. ПОЛЯНСКИХ, А.Ф. ГОРДИНА, К.Д. ПЕСТЕРЕВА

Влияние технической серы на свойства фторангидридной композиции. 65

Указатель статей, опубликованных в журнале «Строительные материалы»® в 2022 г., см. на сайте https://journal-cm.ru/images/files/2022/Ukazatel_SM_2022.pdf



Опечатка: В журнале «Строительные материалы» № 7/2022 на странице 45 УДК читать как УДК 691.541.

Авторы опубликованных материалов несут ответственность за достоверность приведенных сведений, точность данных по цитируемой литературе и за использование в статьях данных, не подлежащих открытой публикации. Редакция может опубликовать статьи в порядке обсуждения, не разделяя точку зрения автора. Перепечатка и воспроизведение статей, рекламных и иллюстративных материалов возможны лишь с письменного разрешения главного редактора. Редакция не несет ответственности за содержание рекламы и объявлений.

Founder of the journal: «STROYMATERIALY»
Address: 1, 9 Bldg. 1, Chernyakhovskogo Street,
Moscow, 125319, Russian Federation
Publisher: «STROYMATERIALY»
Advertising-Publishing Firm, OOO
Address: 1, 9 Bldg. 1, Chernyakhovskogo Street,
Moscow, 125319, Russian Federation
Registration certificate PI № 77-1989
ISSN 0585-430X (Print) ISSN 2658-6991 (Online)
Included in the list of journals of the Higher
Attestation Commission (Russia), Russian Science
Citation Index on the platform Web of Science
Editorial address: 9/3 Dmitrovskoye Highway,
127434, Moscow, Russian Federation

Monthly scientific-technical and industrial journal

STROITEL'NYE MATERIALY®

№ 12

Founded in 1955 (809) December 2022

Tel.: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36 mail@rifsm.ru; www.rifsm.ru; www.journal-cm.ru

Raw materials base of the industry

L.I. KHUDYAKOVA, S.L. BUYANTUEV, V.T. BUYANTUEV

Local Raw Materials for the Production of Mineral Fiber 6

S.E. PUNENKOV, Yu.S. KOZLOV

Complex Processing of Minerals of Chrysotile-Asbestos Deposits 10

Materials for road construction

S.N. BONDARENKO, I.Y. MARKOVA, E.A. YAKOVLEV, M.S. LEBEDEV, D.Yu. POTAPOV

Study of the Processes of Structure Formation of Composite Cement Stone For Soil Strengthening Name 15

K.M. VORONIN, D.D. KHAMIDULINA, S.A. NEKRASOVA

Ettringite Binder for Strengthening of Road Bases 22

Y.V. SOKOLOVA, V.V. NELYUBOVA, A.M. AYZENSHTADT, V.V. STROKOVA

Rheology of Soil-Concrete Mixtures Based on a Polymer-Organic Binder with a Mineral Modifier 26

A.F. GALKIN, V.Yu. PANKOV, E.O. ZHIRKOVA

Thermal Conductivity of The Gravel Pavement Layer 33

Nano-technology in construction

V.V. NELYUBOVA, E.O. KUZMIN, V.V. STROKOVA

Structure and Properties of Nanodispersed Silica Synthesized by the Sol-Gel Method 38

E.A. KARPOVA, G.I. YAKOVLEV, I.K. AVERKIEV, M.A. VOLKOV, N.V. KUZMINA, S.A. KNYAZEVA

The Effect of Carbon Black and Silica Fume on the Properties of Self-Compacting Concrete 45

Results of scientific research

G.S. SLAVCHEVA, O.V. ARTAMONOVA

Development of Principles for the Creation of Reinforced Composites for 3D Additive Construction Technologies... 52

S.V. FEDOSOV, V.N. FEDOSEEV, V.A. VORONOV

**Numerical-Analytical Method for Reducing Problems of Non-Stationary Heat Conduction
with Boundary Conditions of the III Kind to Problems with Conditions of the I Kind 59**

Reliable Developers and Suppliers of Construction Resources are Determined by Civil Control (Information)..... 64

A.N. GUMENYUK, I.S. POLYANSKIKH, A.F. GORDINA, K.D. PESTEREVA

The Impact of Industrial Sulfur on Fluor Anhydrite-Based Composites 65

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.

Главный редактор:

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

Председатель редакционного совета:

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

АЙЗЕНШТАДТ А.М.,
д-р хим. наук, профессор (Архангельск)

АСКАДСКИЙ А.А.,
д-р хим. наук, профессор (Москва)

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

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

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

ЕРОФЕЕВ В.Т.,
д-р техн. наук, профессор, академик РААСН (Саранск)

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

КОТЛЯР В.Д.,
д-р техн. наук, профессор (Ростов-на-Дону)

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)

МУРТАЗАЕВ С.-А.Ю.,
д-р техн. наук, профессор (Грозный)

НЕДОСЕКО И.В.,
д-р техн. наук (Уфа)

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

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

РУДАКОВ О.Б.,
д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

ТРАВУШ В.И.,
д-р техн. наук, академик РААСН (Москва)

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

СТРОКОВА В.В.,
д-р техн. наук, советник РААСН (Белгород)

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

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

ШЕБЛ С.М.,
д-р наук, профессор (Египет)

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)

Ю ЖЯНГМЯО,
д-р философии (Китай, Гуанчжоу)

Editor-in-chief

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

Chairman of Editorial Board

RESIN V.,
Doctor of Science (Economy), Professor (Moscow)

AYZENSHTADT A.,
Doctor of Sciences (Chemistry), Professor (Arkhangelsk)

ASKADSKIY A.,
Doctor of Science (Chemistry), Professor (Moscow)

BURYANOV A.,
Doctor of Science (Engineering), Director of the Russian Association of gypsum (Moscow)

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

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

EROFEEV V.,
Doctor of Science (Engineering), Professor, Academician of RAACS (Saransk)

KOROLEV E.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (St. Petersburg)

KOTLYAR V.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Rostov-on-Don)

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

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

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

MURTAZAEV S.-A.,
Doctor of Science (Engineering), Professor (Grozniy)

NEDOSEKO I.,
Doctor of Science (Engineering) (Ufa, Bashkortostan)

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

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

RUDAKOV O.B.,
Doctor of Sciences (Chemistry), professor (Voronezh)

STROKOVA V.
Doctor of Science (Engineering), Advisor of RAACS (Belgorod)

TRAVUSH V.,
Doctor of Science (Engineering), academician of RAACS (Moscow)

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

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

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

SHEBL S.M.,
Doctor of Science, Professor (Egypt)

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

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

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

YU JIANGMIAO,
PhD / Associate Professor (China, Guangzhou)

Л.И. ХУДЯКОВА¹, д-р техн. наук (lkhud@binm.ru);С.Л. БУЯНТУЕВ², д-р техн. наук (buyantuevsl@mail.ru), В.Т. БУЯНТУЕВ², аспирант (buynt@bk.ru)¹ Байкальский институт природопользования СО РАН (670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6)² Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления (670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40В)

Местное сырье для производства минерального волокна

Решение вопросов энергоэффективности в строительной отрасли влечет за собой увеличение спроса на теплоизоляционные материалы, изготовленные из базальтового волокна. Однако стоимостные и технологические факторы оказывают существенное влияние на масштабы его применения. Поэтому снижение себестоимости базальтового волокна является актуальной задачей. Данную проблему можно решить за счет совершенствования технологических режимов его получения или за счет использования местного сырья. Целью проводимых исследований явилось изучение основных характеристик базальтового сырья Республики Бурятия и установление возможности использования его в производстве минерального волокна. Анализ химического состава базальта показал, что процесс волокнообразования будет стабильный, а полученное волокно обладает высокой химической и механической стойкостью. Рассчитан модуль кислотности породы, который равен 5,9 и свидетельствует об однокомпонентности шихты без добавления кальцийсодержащих пород. Обоснованные данные подтверждены на практике. Методом низкотемпературной плазмы получено базальтовое волокно со средним диаметром 7,555 мкм и теплопроводностью 0,031 Вт/(м·К). Проведенные исследования свидетельствуют о пригодности базальта Енхорского месторождения Республики Бурятия для получения минерального волокна. Использование местного сырья позволит уменьшить транспортные расходы на его доставку к производственному цеху и снизить себестоимость волокна и готовой продукции на его основе.

Ключевые слова: базальт, базальтовое волокно, модуль кислотности, энергоэффективность, теплоизоляционные материалы, местное сырье.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН, № AAA-A21-121011890003-4 с использованием приборов и оборудования Центра коллективного пользования БИП СО РАН и Центра коллективного пользования «Прогресс» ВСГУТУ.

Для цитирования: Худякова Л.И., Буянтуев С.Л., Буянтуев В.Т. Местное сырье для производства минерального волокна // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 6–9. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-6-9>

L.I. KHUDYAKOVA¹, Doctor of Sciences (Engineering) (lkhud@binm.ru);S.L. BUYANTUEV², Doctor of Sciences (Engineering) (buyantuevsl@mail.ru), V.T. BUYANTUEV², Postgraduate, (buynt@bk.ru)¹ Baikal institute of nature management SB RAS (6, Sakhyanovoy Street, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation)² East Siberia State University of Technology and Management (40V, Kluchevskaya Street, Ulan-Ude, 670013, Russian Federation)

Local Raw Materials for the Production of Mineral Fiber

Solving energy efficiency issues in the construction industry entails an increase in demand for thermal insulation materials made of basalt fiber. However, cost and technological factors have a significant impact on the scale of its application. Therefore, reducing the cost of basalt fiber is an urgent task. This problem can be solved by improving the technological modes of its production or by using local raw materials. The purpose of the research conducted was to study the main characteristics of the basalt raw materials of the Republic of Buryatia and to establish the possibility of using it in the production of mineral fiber. Analysis of the chemical composition of basalt showed that the process of fiber formation will be stable, and the resulting fiber has high chemical and mechanical resistance. The acidity modulus of the rock was calculated, which is 5.9 and indicates that the charge is one-component without the addition of calcium-containing rocks. The substantiated data have been confirmed in practice. A basalt fiber with an average diameter of 7.555 μm and a thermal conductivity of 0.031 W/(m·K) was obtained by the low-temperature plasma method. The conducted studies indicate the suitability of the basalt of the Enkhor deposit of the Republic of Buryatia for the production of mineral fiber. The use of local raw materials will reduce transportation costs for its delivery to the production shop and reduce the cost of fiber and finished products based on it.

Keywords: basalt, basalt fiber, acidity modulus, energy efficiency, thermal insulation materials, local raw materials.

The work was carried out within the framework of the State Task of the BIP SB RAS, No. AAA-A21-121011890003-4 using instruments and equipment of the Center for Shared Use of the BIP SB RAS and the Center for Shared Use “Progress” of the ESUTU.

For citation: Khudyakova L.I., Buyantuev S.L., Buyantuev V.T. Local raw materials for the production of mineral fiber. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 6–9. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-6-9>

Решение вопросов энергоэффективности в строительной отрасли требует использования дешевых экологически безопасных теплоизоляционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками. К их числу относятся минераловатные изделия, изготовленные, в частности, из базальтового волокна, обладающего рядом преимуществ перед другими видами волокон [1–4]. Кроме того, простота, безопасность технологических процессов получения обуславливают дальнейший спрос на его производство [5].

Базальтовое волокно находит широкое применение. Помимо теплоизоляционных материалов, оно используется в цементных композиционных материалах, улучшая их механические характеристики [6]. При приготовлении фибробетонов повышает их прочность при сжатии и растяжении, а также термостойкость и долговечность [7–11]. Входит также в состав железобетонных плит, при этом длина волокон оказывает значительное влияние на их качество [12]. Добавленное в состав торкрет-бетона, улучшает его

Химический состав базальтов
Chemical composition of basalts

	Содержание основных оксидов, мас. %								M _к
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O+Na ₂ O	TiO ₂	ППП	
Изучаемый	49,1	16	9,1	4,3	6,8	5,4	1,6	6,8	5,9
Требования [25]	47–55	14–20	7–13,5	3–8,5	7–11	2,5–7,5	0,2–2	Менее 5	3–6

пластичность [13]. Базальтовое волокно перспективно в качестве армирующего материала для полимерной матрицы, что оказывает положительное влияние на ее прочность и коррозионную устойчивость [14, 15]. Армирование древесины повышает ее устойчивость к воздействию окружающей среды [16]. Введение в состав эпоксидных матричных композитов, используемых при изготовлении основных стержней и траверсов для энергетической отрасли, повышает качество и надежность линий электропередачи [17]. Армирование илестой глины увеличивает ее прочность при сдвиге за счет агрегирования частиц и способствует улучшению механических характеристик грунтов [18]. Применение активированных базальтовых волокон в составе полимерных композиционных материалов повышает их износостойкость [19].

Несмотря на широкую область применения базальтовых волокон, использование их ограничивается стоимостными и технологическими факторами. Для устранения данных недостатков пытаются либо повысить производительность технологических установок [20], либо найти сырьевые источники вблизи расположения производственных мощностей [21, 22], что является актуальной задачей. Исходя из этого цель настоящих исследований – изучение основных характеристик базальтового сырья Республики Бурятия и установление возможности использования его в производстве минерального волокна.

Объекты и методы исследований. Объектом исследования явились базальты Енхорского месторождения Республики Бурятия.

Химический анализ данных пород выполнен с помощью гравиметрического, титриметрического, фотометрического методов и метода атомно-абсорбционной спектроскопии. Использовались следующие оборудование: атомно-абсорбционный спектрометр SOLAAR–6M (США), спектрофотометр ПЭ–5300 (Россия), весы электронные ВСЛ–200/0,1А (Россия).

Базальтовое волокно получено с помощью низкотемпературной плазмы на универсальной научной установке на базе электромагнитного технологического реактора (Россия).

Средний диаметр волокон определен на растровом электронном микроскопе JSM–6510LV JEOL (Япония).

Для определения теплопроводности использовался измеритель теплопроводности строительных материалов ИТП–МГ4 «100» (Россия).

Результаты и обсуждение. Как известно, возможность выработки непрерывного волокна и его качество напрямую зависят от химического состава сырьевых материалов [23, 24], обуславливающего температуру плавления горной породы и вязкость ее рас-

плава. В связи с этим было определено содержание основных компонентов базальтов Республики Бурятия и представлены данные по химическому составу, требуемому для производства непрерывного волокна [25] (см. таблицу).

Количественные значения химического состава изучаемого базальта показывают, что он имеет высокое содержание оксидов кремния и алюминия, обуславливающее стабильность процесса волокнообразования и высокие показатели химической и механической стойкости полученного волокна [26]. Невысокое содержание оксидов железа говорит о том, что в составе волокна будет находиться небольшой объем неволокнистых включений, ухудшающих его качество [27]. Кроме того, базальт имеет пониженное количество оксида кальция, находящегося на границе минимальной требуемой величины, что повышает вязкость расплава. Также в породе превышен требуемый показатель потерь при прокаливании, что свидетельствует о наличии гидратированных минералов в ее составе.

На основании установленного химического состава рассчитан модуль кислотности, характеризующий кислотно-основные свойства базальта [4]. Он используется для предварительной оценки горных пород с целью установления их пригодности для получения минерального волокна и вычисляется по формуле:

$$M_k = (SiO_2 + Al_2O_3) / (CaO + MgO),$$

где SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO – содержание основных оксидов, мас. %.

Для получения качественного расплава, способствующего хорошему волокнообразованию, модуль кислотности породы должен входить в интервал значений от трех до шести. В рассматриваемом случае M_к=5,9, что позволяет получать базальтовое волокно из однокомпонентной шихты. Однако рассчитанное значение находится в зоне требуемого предела на ее границе и свидетельствует о повышенной вязкости расплава. Это обусловлено невысоким содержанием основных оксидов. Чтобы понизить данный показатель, необходимо либо поднять температуру плавления, либо произвести подшихтовку кальцийсодержащими породами.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о пригодности базальта Енхорского месторождения для получения минерального волокна, что было подтверждено на практике.

Плавление базальта осуществлялось в плазменно-дуговой установке. Данная установка является одностадийной, энергоэффективной, эколого-безопасной и экономически выгодной [28]. Образующий в ней базальтовый расплав получается однородным, что сказывается на качестве производимого волокна.

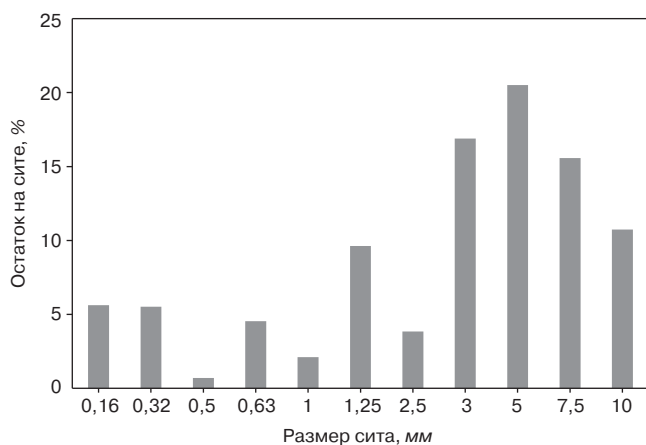


Рис. 1. Гранулометрический состав базальта
Fig. 1. Granulometric composition of basalt

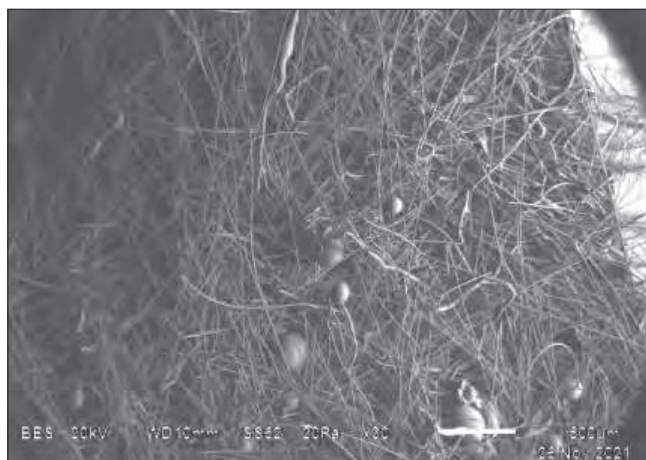


Рис. 2. Микрофотография базальтовых волокон
Fig. 2. Micrograph of basalt fibers

Загружаемый в установку базальт имеет следующий фракционный состав (рис. 1).

Как видно из ситового анализа, более 63% базальта представлено частицами крупнее 3 мм. Зерна размером от 1 до 3 мм составляют 15,6%. Содержание частиц менее 1 мм находится в пределах 20%.

На рис. 2 представлено базальтовое волокно, полученное с помощью низкотемпературной плазмы. Определен его средний диаметр и теплопроводность.

Минеральные волокна, полученные из исследуемого базальта, имеют средний диаметр 7,555 мкм. Теплопроводность материала составила 0,031 Вт/(м·К). Это свидетельствует о возможности получения минерального волокна из местных сырьевых ресурсов.

Выводы. В ходе проведения исследований получены следующие результаты:

1. Изучен химический состав базальтов Енхорского месторождения Республики Бурятия. Зафиксировано повышенное содержание оксидов кремния и алюминия, которые свидетельствуют о стабильности процессов волокнообразования и высоких механических показателей волокна. Низкое содержание оксидов железа обуславливает малое количество неволокнистых включений.

2. Рассчитан модуль кислотности базальта, который составляет 5,9 и находится в допустимых преде-

лах, необходимых для получения расплава из однокомпонентной шихты.

3. В плазменно-дуговой установке получено минеральное волокно со средним диаметром 7,555 мкм.

Дальнейшим этапом исследований является изучение основных свойств волокна из базальта Енхорского месторождения Республики Бурятия и установление его качества.

Список литературы / References

1. Ullegaddi K., Mahesha C.R., Shivanand N.P. Tribological properties of basalt fibers – A Review. *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 969, pp. 335–342. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.969.335>
2. Shi F., Su H., Zhao L., Yu X., Li S. Study on the structure and properties of continuous basalt fibres. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. 2020. Vol. 28. No. 4 (142), pp. 52–56. DOI: <https://doi.org/10.5604/01.3001.0014.0934>
3. Tavadi A.R., Naik Y., Kumaresan K., Jamadar N.I., Rajaravi C. Basalt fiber and its composite manufacturing and applications: An overview. *International Journal of Engineering, Science and Technology*. 2021. Vol. 13. No. 4, pp. 50–56. DOI: <https://doi.org/10.4314/ijest.v13i4.6>
4. Yan L., Chu F., Tuo W., Zhao X., Wang Y., Zhang P., Gao Y. Review of research on basalt fibers and basalt fiber-reinforced composites in China (I): Physicochemical and mechanical properties. *Polymers and Polymer Composites*. 2021. Vol. 29. No. 9. pp. 1612–1624. DOI: <https://doi.org/10.1177/0967391120977396>
5. Li Z., Ma J., Ma H., Xu X. Properties and applications of basalt fiber and its composites. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2018. Vol. 186. 012052. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/186/2/012052>
6. Магеррамова И.А., Ращепкина С.А., Синицына И.Н. Исследование свойств композиционных материалов, наполненных неорганической матрицей // *Современные наукоемкие технологии*. 2016. № 2. С. 246–250.
6. Magerramova I.A., Raschepkina S.A., Sinitsyna I.N. The study of the properties of composite materials filled with inorganic matrix. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*. 2016. No. 2, pp. 246–250. (In Russian).
7. Meyyappan P.L., Carmichael M.J. Studies on strength properties of basalt fibre reinforced concrete. *Materials Today: Proceedings*. 2021. No. 43, pp. 2105–2108. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.890>
8. Xu L., Song D., Liu N., Tian W. Study on mechanical properties of basalt fiber-reinforced concrete with high content of stone powder at high temperatures. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2021. 7517049. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/7517049>
9. Шодмонов А.Ю. Изучение свойств базальтового фибробетона // *Современное промышленное и гражданское строительство*. 2021. Т. 17. № 2. С. 77–84.
9. Shodmonov A. Study of the properties of basalt fiber concrete. *Sovremennoe promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2021. Vol. 17. No. 2, pp. 77–84. (In Russian).

10. Харун М., Коротеев Д.Д., Дхар П., Ждеро С., Елроба Ш.М. Физико-механические свойства базальто-волокнистого высокопрочного бетона // *Строительная механика инженерных конструкций и сооружений*. 2018. Т. 14. № 5. С. 396–403. DOI: <https://doi.org/10.22363/1815-5235-2018-14-5-396-403>
10. Kharun M., Koroteev D.D., Dkhar P., Zdero S., Elroba S.M. Physical and mechanical properties of basalt-fibered high-strength concrete. *Stroitel'naya mekhanika inzhenernykh konstruksii i sooruzhenii*. 2018. Vol. 14. No. 5, pp. 396–403. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.22363/18155235-2018-14-5-396-403>
11. 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.
11. Saraykina K.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I., Sychugov S.V., Pervushin G.N. The corrosion resistance increase of basalt fiber cement concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 27–31. (In Russian).
12. Zhang Q., Li S., Gong S., Zhang G., Xi G., Wu Y. Study on flexural properties of basalt fiber textile reinforced concrete (BTRC) sheets including short AR-glass fibers. *Frontiers in Materials*. 2020. No. 7. 277. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00277>
13. Tong Y., Wang Y., Zhang S., Chen Y., Li Z., Niu D. Study on mechanical properties of basalt fiber shotcrete in high geothermal environment. *Materials*. 2021. No. 14. 7816. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14247816>
14. Vikas G., Sudheer M. A review on properties of basalt fiber reinforced polymer composites. *American Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 7. No. 5, pp. 156–165. DOI: <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.07>
15. Abdiev J., Safarov O., Julianov H. Study of the properties of polymer composites – reinforcement based on glass and basalt fibers. *Eurasian Scientific Herald*. 2022. Vol. 7. No. 4. pp. 77–88.
16. Kozinets K.G., Kärki T., Barabanshchikov Yu.G., Lahtela V., Zotov D.K. Mechanical properties of sustainable wooden structures reinforced with basalt fiber reinforced polymer. *Magazine of Civil Engineering*. 2020. No. 100(8). 10012. DOI: <https://doi.org/10.18720/MCE.100.12>
17. Liu Y., Zhang M., Liu H., Tian L., Liu J., Fu C., Fu X. Properties of basalt fiber core rods and their application in composite cross arms of a power distribution network. *Polymers*. 2022. No. 14. 2443. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14122443>
18. Jia Y., Zhang J., Wang X., Ding Y., Chen X., Liu T. Experimental study on mechanical properties of basalt fiber-reinforced silty clay. *Journal of Central South University*. 2022. Vol. 29. No. 6, pp. 1945–1956. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11771-022-5056-z>
19. Охлопкова А.А., Васильев С.В., Гоголева О.В. Исследование влияния базальтового волокна на физико-механические и триботехнические характеристики композитов на основе политетрафторэтилена. *Арктика. XXI век. Технические науки*. 2014. № 1 (2). С. 11–19.
19. Okhlopko A.A., Vasiliev S.V., Gogoleva O.V. Research of basalt fiber on physical-mechanical and tribological characteristics of composites based on polytetrafluoroethylene. *Arktika. XXI vek. Tekhnicheskije nauki*. 2014. № 1 (2), С. 11–19. (In Russian).
20. Жуковская Е.С., Павлов Ю.В., Попов С.С., Гутников С.И. Стадия ионного обмена в технологии получения непрерывных базальтовых волокон // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2020. № 2. С. 99–103.
20. Zhukovskaya E.S., Pavlov Yu.V., Popov S.S., Gutnikov S.I. Stage of ion exchange in the continuous basalt fibers production technology. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. 2020. No. 2, pp. 99–103. (In Russian).
21. Khakberdiev N., Khamidov R. Mineral raw material resources for producing basalt fibers on west and south of Uzbekistan and prospects of their industrial use. *International Journal of Geology, Earth and Environmental Sciences*. 2018. Vol. 8. No. 2, pp. 54–59.
22. Khudyakova L.I., Buyantuev S.L., Buyantuev V.T. Basalts of the Republic of Buryatia and their suitability for obtaining mineral fibres. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 962. Iss. 2. 022032. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/962/2/022032>
23. Regar M.L., Amjad A.I. Basalt fibre – ancient mineral fibre for green and sustainable development. *Tekstilec*. 2016. Vol. 59. No. 4, pp. 321–334. DOI: <https://doi.org/10.14502/Tekstilec2016.59.321-334>
24. Ralph C., Lemoine P., Summerscales J., Archer E., McIlhagger A. Relationships among the chemical, mechanical and geometrical properties of basalt fibers. *Textile Research Journal*. 2019. Vol. 89. No. 15, pp. 3056–3066. DOI: <https://doi.org/10.1177/0040517518805376>
25. Ходакова Н.Н., Углова Т.К., Фирсов В.В., Татаринцева О.С. Минеральное сырье Кавказа для производства базальтовых волокон // *Ползуновский вестник*. 2013. № 1. С. 138–142.
25. Khodakova N.N., Uglova T.K., Firsov V.V., Tatarinceva O.S. Mineral raw materials of the Caucasus for the production of basalt fibers. *Polzunovskii Vestnik*. 2013. No. 1, pp. 138–142. (In Russian).
26. Bauer F., Kempf M., Weiland F., Middendorf P. Structure-property relationships of basalt fibers for high performance applications. *Composites Part B*. 2018. No. 145, pp. 121–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.028>
27. Aydaraliev Zh.K., Kaynazarov A.T., Ismanov Yu.Kh., Abdiev M.S., Atyrova R.S., Sopubekov N.A. Superfine fibers on the basis of aleurrolite and basalt produced in Kyrgyzstan. *International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2019. No. 5, pp. 109–114. DOI: <https://doi.org/10.17513/mjpf.12748>
28. Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G., Skripnikova N.K., Volokitin G.G., Semenoviykh M.A. Thermal plasma in construction industry. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2021. Vol. 688. 012010. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/688/1/012010>

С.Е. ПУНЕНКОВ^{1,2}, канд. техн. наук, главный технолог (ore-dressing@control.uralasbest.ru);
Ю.С. КОЗЛОВ³, студент

¹ ПАО «Ураласбест» (624260, г. Асбест, ул. Уральская, 66)

² Уральский государственный горный университет (620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30)

³ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19)

Комплексная переработка минералов хризотил-асбестовых месторождений

Представлен анализ состояния и перспектив развития хризотил-асбестовой отрасли с ориентированием на комплексную переработку минеральных компонентов хризотил-асбестового месторождения. Это необходимо для расширения ассортимента выпускаемой продукции, снижения затрат на отвалообразование и рекультивацию, сокращения экологической нагрузки от отрасли в регионе. Комплексность переработки ресурсов также обеспечит хризотил-асбестовой отрасли страны повышение экономической эффективности и конкурентоспособности. В связи с этим на ПАО «Ураласбест» решались задачи переработки одного из ценных породообразующих минералов Баженовского асбестового месторождения – габбро-диабаз, ранее направляемого в отвалы. Целью этой работы стало изготовление на его основе базальтового волокна и новых продуктов – тепло- и звукоизоляционных материалов для строительной индустрии, а также гидропонного субстрата для применения в сельском хозяйстве с целью выращивания овощных, плодовых, декоративных и цветочных культур.

Ключевые слова: хризотил-асбест, хризотил-асбестовая промышленность, сырье, комплексная переработка полезных ископаемых, габбро-диабаз, модуль кислотности, шихта, расплав, базальтовое волокно, базальтовая минеральная теплоизоляционная вата, базальтовый гидропонный субстрат, выращивание овощей, выращивание плодовых и цветочных культур.

Для цитирования: Пуненков С.Е., Козлов Ю.С. Комплексная переработка минералов хризотил-асбестовых месторождений // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 10–14. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-10-14>

S.E. PUNENKOV^{1,2}, Candidate of Sciences (Engineering), Chief Technologist (ore-dressing@control.uralasbest.ru);

Yu.S. KOZLOV³, Student

¹ PJSC "Uralasbest" (66, Uralskaya Street, Asbest city, 624260, Russian Federation)

² Ural State Mining University (30, Kuybysheva Street, Ekaterinburg, 620144, Russian Federation)

³ Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (19, Mira Street, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation)

Complex Processing of Minerals of Chrysotile-Asbestos Deposits

The analysis of the state and prospects of development of the chrysotile asbestos industry with a focus on the complex processing of mineral components of the chrysotile asbestos deposit is presented. This is necessary to expand the range of products, reduce the cost of dumping and reclamation, reduce the environmental burden on the industry in the region. The complexity of resource processing will also provide the country's chrysotile-asbestos industry with an increase in economic efficiency and competitiveness. In this regard, PJSC "Uralasbest" solved the problem of processing one of the valuable rock-forming minerals of the Bazhenov asbestos deposit - gabbro-diorite, which was previously sent to dumps. The purpose of this work was the production of basalt fiber and new products based on it – heat and sound insulation materials for the construction industry, as well as a hydroponic substrate for use in agriculture for the cultivation of vegetable, fruit, ornamental and flower crops.

Keywords: chrysotile-asbestos, chrysotile-asbestos industry, raw materials, complex processing of minerals, gabbro-diorite, acidity module, charge, melt, basalt fiber, basalt mineral heat-insulating wool, basalt hydroponic substrate, growing vegetables, growing fruit and flower crops.

For citation: Punenkov S.E. Kozlov Yu.S. Complex processing of minerals of chrysotile-asbestos deposits. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 10–14. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-10-14>

За многие десятилетия работы хризотил-асбестовой отрасли подтверждена ее важность для решения различных технических и экономических задач. Это связано прежде всего с ценнейшими характеристиками волокон хризотил-асбеста, обеспечивающих изделиям высокие армирующие и прочностные, тепло- и влагозащитные характеристики, огнестойкость и долговечность в различных средах. Этим определена возможность изготовления на его основе до 3 тыс. наименований ценных материалов для многих отраслей народного хозяйства. Самую большую долю в объеме производства, свыше 50% общего объема хризотилсодержащей продукции, занимают разнообразные хризотил-цементные (шиферные) листовые материалы. Также материалы на ос-

нове хризотил-асбеста применяют в текстильной, химической отраслях, в ракетно- и машиностроении, медицине и т. д. [1–4].

В то же время асбестосодержащие руды и породы Баженовского хризотил-асбестового месторождения кроме хризотила – ценнейшего волокнистого материала – включают множество минеральных компонентов. Известны научно-практические разработки, ориентированные на выпуск строительных смесей, минераловатных плит, фракционного щебня для автомобильных и железных дорог, гидропонного минерального субстрата. Производство на предприятии попутных полезных минералсодержащих изделий позволяет существенно снижать объемы работ по отвалообразованию



Рис. 1. Схема производства теплоизоляционных плит из базальтовой ваты с синтетическим связующим

Fig. 1. Production scheme of basalt wool thermal insulation boards with synthetic

и рекультивации площадей, затраты на их упорядочение. Поэтому для горно-перерабатывающих асбестовых предприятий и экономики регионов комплексное, максимально полное использование минеральных ресурсов асбестовых месторождений становится приоритетной задачей для будущего развития всей отрасли. Развивать эти направления для нашей страны наиболее важно в современных условиях, когда необходимо снизить нагрузку на экологию от производства.

В настоящее время в ПАО «Ураласбест» из всех сопутствующих асбестосодержащим минералам пород наиболее важны для получения ценных изделий магматические породы – ультраосновные, основные и средние, такие как перидотит, дунит, габбро, диорит, и метаморфические породы – серпентинит [5, 6].

Практика разных стран показывает, что породы из основного отряда – из габбро-диабазы или базальта по химическому составу, модулю кислотности, вязкости, температуре плавления и способности к волокнообразованию пригодны для изготовления каменных минеральных волокон, а на их основе – армированных материалов широкого ассортимента. Это прежде всего: фибробетонные изделия, базальтокартон, теплоизоляционные полотна и на их основе – маты и плиты разных размеров и разной неплоской формы, например цилиндры и пр. [7]. В практике самое большое количество изделий на основе базальтовых волокон представлено теплоизоляционными минеральными плитами. А породы на основе диорита, перидотита, серпентинита после измельчения используются как щебень для дорожных работ. Фракционный щебень в ПАО «Ураласбест» выпускается с 1960-х гг. из текущего выхода вмещающей породы. Производство минеральных плит для строительной индустрии началось на предприятии с 2010 г. Ежегодный выпуск минераловатных плит и гидропонного субстрата составляет более 80 тыс. т (порядка 1 млн м³). Для этого завод перерабатывает около 100 тыс. т габбро текущего выхода.

Практика разных производителей и потребителей минеральной ваты на основе базальтовых волокон по-

казала преимущества по сравнению с минеральной ватой, изготавливаемой на основе других волокон, например стеклянных. Она имеет более высокие теплофизические и химические свойства, менее гигроскопична, более пожаростойка, долговечна в применении. На Урале для изготовления теплоизоляционного материала как основное сырье использовали габбро-диабаз Баженовского месторождения хризотил-асбеста. С его применением отработана и запущена технология производства базальтовых штапельных волокон.

Самыми важными химическими компонентами габбро-диабазы в Баженовском месторождении для производства минеральных волокон являются основные и кислотные оксиды, наиболее распространенные в природе, %: SiO₂ – до 50; MgO – до 20; CaO – до 16; Al₂O₃ – до 10 и F₂O₃ – до 7. Остальные компоненты – Na₂O, K₂O и MnO присутствуют в малых количествах – от 0,04 до 0,6%. Но и они играют определенную роль для обеспечения физико-механических и качественных характеристик получаемой минеральной каменной базальтовой ваты, поэтому и их количество в смесях также контролируется.

Для получения высококачественных минеральных базальтовых волокон и теплоизоляционных материалов на их основе важно обеспечить в сырьевых смесях нужное соотношение кислотных окислов – SiO₂, Al₂O₃ и основных окислов – CaO, MgO и соответственно требуемый модуль кислотности (M_к) как сырья, так и полученной базальтовой ваты:

$$M_k = \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3.$$

Правильно подобранное соотношение минералов определяет возможность получения на их основе легкоплавких или тугоплавких составов расплавов, а затем волокон и минеральной ваты с тем же модулем кислотности [8, 9]. Поэтому в работе строго контролируют соотношение кислотных и основных оксидов в сырьевой шихте и также в продукте расплава и готовой продукции [6–9].

При двенадцатилетней практике извлечения из пород Баженовского месторождения габбро-диабазы и изучения его состава определено, что средняя величина модуля кислотности за все годы производства достаточно стабильна и находилась в пределах 1,86–2,4. Также установлено, что с увеличением модуля кислотности габбро-диабазы повышается химическая и термическая стойкость изготавливаемых на основе базальтовых волокон минераловатных изделий и срок эксплуатации готовой продукции. Для поддержания должного показателя кислотности сырьевой смеси при необходимости в нее вводили дополнительные минералы – доломит или известняк.

Минеральную вату получают в результате двух технологических процессов – подготовки силикатного расплава в вагранке и вытягивания из расплава минеральных волокон на валках центрифуги (рис. 1).

Для получения теплоизоляционных материалов все измельченные и классифицированные по размерам минеральные компоненты шихты смешивают с литейным коксом фракции +60 мм. Литейный кокс применяется как основное топливо для плавки шихты в коксовой



Рис. 2. Добыча габбро
Fig. 2. Gabbro mining



Рис. 3. Коксовая вагранка
Fig. 3. Coale cupola

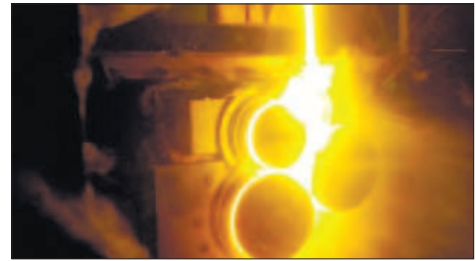


Рис. 4. Центрифугирование расплава
Fig. 4. Melt centrifugation

вагранке; дополнительные компоненты для плавки – газ, подогретый воздух и кислород. Подготовленный расплав поступает на четырехвалковую центрифугу, где из него вытягиваются методами разбива и раздува тонкие волокна. Туда же в процессе волокнообразования на поверхность волокон постоянно подается связующее, и затем волокна попадают в камеру волокноосаждения. Далее с помощью маятникового устройства на конвейере формируются слои минерального ковра из волокон с синтетическим связующим соответствующей толщины (рис. 2).

Ковер затем уплотняется в гофрировщике-подпрессовщике до нужной плотности и поступает в камеру полимеризации. После поликонденсации связующего с минеральным волокном продукция поступает в зону охлаждения, и при достижении минеральным ковром определенной жесткости его распиливают на фрагменты с получением плит нужных размеров и форматов. Готовая продукция штабелеукладчиком подается на упаковочную машину для формирования паллет и их обвязки и затем складировается.

Связующее для базальтовых волокон подготавливали на основе нейтрализованной фенолформальдегидной смолы, масляно-силиконовых обеспыливающих и гидрофобизирующих эмульсий и ряда дополнительных добавок, обеспечивающих снижение поверхностного натяжения расплава, улучшение сцепления органической составляющей с неорганической поверхностью волокон, а также для поддержания заданного режима технологического процесса.

Важным в проведенной работе на предприятии является совмещение двух связующих на основе высокостабильных масляно-силиконовых эмульсий, идеально совместимых для решения поставленных задач по принципу два в одном. Так как при механических воздействиях на формуемый материал – укладке и сжатии его в процессе изготовления при транспортировании

продукции за счет повышения трения волокон возможно их частичное разрушение и образование минеральной пыли, одна из этих эмульсий связывает между собой частицы минеральной пыли. Волокна приобретают эластичность, уменьшается их ломкость, а продукция предохраняется от попадания внутрь изделий влаги. Состав и количество связующих в смесях зависят от содержания свободного фенола и формальдегида в фенолформальдегидной смоле, вида и плотности выпускаемой продукции [12–15]. Совместное использование связующих для минеральной ваты снизило затраты на приготовление смесей и стоимость минеральной ваты.

Отработанная на предприятии базальтовая минеральная вата малогигроскопична, водо-, морозо- и температуростойка, не гниет, ее не разрушают грызуны. Основные ее характеристики: модуль кислотности не менее 1,8, водостойкость (рН) не более 3,5, средний диаметр формуемых волокон – 3–6 мкм, содержание неволоконистых включений размером больше 0,25 мм не превышает 4,5 мас. %. Плотность производимой минеральной ваты 25–210 кг/м³, теплопроводность 0,034–0,044 Вт/(м·К). Срок эксплуатации минеральной ваты не менее 3 лет. Наиболее часто используют базальтовую минеральную вату в виде матов, полужестких и жестких плит, скорлуп, клиньев, сегментов. Также ее применяют для теплоизоляции как холодных (до -200°C), так и горячих (до 600°C) поверхностей [16, 17]. Продукты паропроницаемы, негорючи, нетоксичны, устойчивы к переменам температуры, к плесени и грибку, стойки к ультрафиолетовому излучению, обладают хорошей шумоизоляцией, просты в установке.

Изготавливаемая на заводе теплоизоляционных материалов ПАО «Ураласбест» базальтовая минеральная вата получила название торговой марки «Эковер». Модуль кислотности постоянно выпускаемой продукции 1,8 и выше соответствует типу А модуля кислотности по ГОСТ 4640–93.



Рис. 5. Маятниковый раскладчик
Fig. 5. Pendulum spreader



Рис. 6. Минераловатный ковер
Fig. 6. Mineral wool carpet



Рис. 7. Резка минераловатного ковра на плиты
Fig. 7. Cutting of mineral wool carpet into slabs



Рис. 8. Упаковка минераловатных плит

Fig. 8. Packing of mineral wool boards



Рис. 9. Минераловатный кубик гидропонного субстрата

Fig. 9. Mineral wool cube hydroponic substrate

Второй вид продукции – гидропонный субстрат изготавливается также из готовых плит базальтовой ваты. Но поскольку выпускаемая базальтовая теплоизоляция имеет высокую гидрофобность, а для гидропонного субстрата важна, наоборот, высокая гидрофильность, то в состав минеральной ваты для гидропоники вместо гидрофобной эмульсии вводят влагоудерживающий компонент – полиэтиленгликоль ПЭГ-400.

Минеральная вата для гидропонных продуктов выпускается также на основе базальтовых волокон и по той же технологии, что и теплоизоляционные плиты, и также в виде матов разных размеров и различной плотности – 30 до 110 кг/м³ с модулем кислотности не менее 1,6, и рН не более 4. Отличаются только компоненты, входящие в связку для минеральной ваты, геометрия готовых изделий – пробки, кубики и др. в зависимости от различных посадочных мест этого искусственного грунта (рис. 3).

Широкий диапазон плотности этих материалов позволяет использовать их для выращивания в теплицах растений разного вида для салатов, томатов, огурцов, баклажан, перца, цветов, а также роз и других культур.

Производимый минераловатный базальтовый гидропонный субстрат по отношению к естественному или другому искусственному грунту имеет много преимуществ. Он химически инертен, имеет относительно стерильную среду, в его составе нет питательных ве-



ществ, в нем нет токсинов и патогенов, обладает высокими капиллярными свойствами и продолжительный срок службы – три и более лет.

Торговая марка базальтсодержащего минераловатного гидропонного субстрата «Эковер Грунт».

По двум представленным технологиям с производством и применением базальтовых волокон в настоящее время на ПАО «Ураласбест» постоянно работают две технологические линии по производству теплоизоляционных материалов с производительностью 6 т/ч и периодически – одна технологическая линия для выпуска гидропонного субстрата. Его выпускают свыше 500 т/год.

Продукция предприятия поставляется в Челябинскую, Свердловскую, Вологодскую, Тюменскую области, Пермский и Ставропольский края, в республики Карачаево-Черкесию и Удмуртию.

Представленные в статье материалы показывают, что с учетом проведенных за многие годы исследований на ПАО «Ураласбест» увеличилось комплексное применение минерального сырья Баженовского месторождения хризотил-асбеста и в результате уменьшены объемы сбросов в отвалы продуктов переработки сырья. Таким образом, на предприятии реализованы ресурсо- и природосберегающие технологии. При решении этих задач выполнена диверсификация и модернизация производств и, как следствие, расширился ассортимент выпускаемой продукции и сферы их применения.

Список литературы

1. Кобжасов А.К., Абдрахманова Д.К., Пуненков С.Е. Комплексная переработка хризотил-асбестовых руд в условиях рыночной экономики // *Промышленность Казахстана*. 2008. № 2. С. 24–27.
2. Пуненков С.Е. Современное состояние и перспективы развития хризотил-асбестовой отрасли в Бразилии // *Строительные материалы*. 2011. № 5. С. 73–76.
3. Джафаров Н.Н., Джафаров Ф.Н. Эффективная технология извлечения полезных компонентов – важный фактор в подготовке месторождений к промышленному освоению // *Горно-геологический журнал*. 2017. № 3–4 (51–52). С. 7–9.
4. Шкаредная С.А., Каскевич Т.М. Асбестосодержащие изделия и строительные материалы // *Горно-геологический журнал*. 2005. № 2. С. 37–39.
5. Овчаренко Е.Г. Анализ состояния рынка теплоизоляционных материалов в России. М.: Теплопроект, 2017. С. 101.

References

1. Kobzhasov A.K., Abdrakhmanova D.K., Punenkov S.E. Complex processing of chrysotile-asbestos ores in a market economy. *Promyshlennost' Kazakhstana*. 2008. No. 2, pp. 24–27. (In Russian).
2. Punenkov S.E. The current state and prospects for the development of the chrysotile-asbestos industry in Brazil. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 5, pp. 73–76. (In Russian).
3. Jafarov N.N., Jafarov F.N. Efficient technology for the extraction of useful components is an important factor in the preparation of deposits for industrial development. *Gorno-geologicheskii zhurnal*. 2017. No. 3–4 (51–52), pp. 7–9. (In Russian).
4. Shkarednaya S.A., Kaskevich T.M. Asbestos-containing products and building materials. *Gorno-geologicheskii zhurnal*. 2005. No. 2, pp. 37–39. (In Russian).
5. Ovcharenko E.G. Analiz sostoyaniya rynka teploizolyatsionnykh materialov v Rossii. [Analysis of the state

6. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий М.: Теплоэнергетик, 2002. 416 с.
7. Матюхин В.И., Ярошенко Ю.Г., Матюхина А.В., Дудко В.А., Пуненков С.Е. Использование природного газа при отоплении шахтных печей ваграночного типа для повышения энергоэффективности технологических процессов выплавки чугуна // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. № 8. С. 629–636.
8. Пуненков С.Е., Козлов Ю.С. Хризотил-асбест и ресурсосбережение в хризотил-асбестовой отрасли // *Горный журнал Казахстана*. 2022. № 4. С. 8–14.
9. Арабов А.Р., Полищук Е.Ю. Теплоизоляционные и декоративные возможности термопанелей // *Кровельные и изоляционные материалы*. 2020. № 2. С. 20–24.
10. Воробьев А. Фенолформальдегидные смолы // *Компоненты и технологии*. 2003. № 7. С. 176–179.
11. Ярцев В.П., Полякова А.В. Анализ распределения температур по толщине конструкций с утеплителем из пенополистирола и минераловаты // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2021. № 5. С. 57–63.
12. Петропавловская В.Б., Завадько М.Ю., Новиченкова Т.Б., Петропавловский К.С., Бурьянов А.Ф. Гипсовые модифицированные композиции с использованием активированного базальтового наполнителя // *Строительные материалы*. 2020. № 7. С. 10–17. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-782-7-10-17>
13. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Теплоэнергетик, 2002. 416 с.
14. Matyukin V.I., Zemlyanoi K.G., Zhuruavlev S.J., Punenkov S.E. Oxidation kinetics of Metallurgical coke in a Smelter of cupola Type // *Coke and Chemistry*. 2021. No. 6, pp. 23–27. <https://doi.org/10.3103/S1068364X2106003X>
15. Matyukhin V.I., Yaroshenko Yu.G., Matyukhina A.V., Punenkov S.E., Dubko V.A. Improving the energy efficiency of technological processes for smelting cast iron in mine furnaces of the vahranok type // *Modern scientific achievements of metallurgical heat engineering and their implementation in industry: a collection of reports of the II International Scientific and Practical Conference dedicated to the 90th anniversary of the merit. Worker of Science and Technology of the Russian Federation* Yu.G. Yaroshenko, Yekaterinburg. UrFU. 2018, pp. 131–139.
16. Abdoulaye Diedhiou, Libasse Sow, Adama Dione. Comparative study of physical-chemical characteristics of diack basalt and bandia limestone for use in railway engineering // *Geomaterials*. 2022. Vol. 12. No. 2, pp. 1450–1454.
17. Бессонов И.В., Старостин А.В., Оськина В.М. О формостабильности волокнистого утеплителя // *Вестник МГСУ*. 2011. № 3. С. 134–139.
- of the market of heat-insulating materials in Russia]. Moscow: Teploproekt. 2017. 101 p.
6. Dzhigiris D.D., Makhova M.F. Osnovy proizvodstva bazal'tovykh volokon i izdeliy [Fundamentals of the production of basalt fibers and products]. Moscow: Teploenergetik. 2002. 416 p.
7. Matyukhin V.I., Yaroshenko Yu.G., Matyukhina A.V., Dudko V.A., Punenkov S.E. The use of natural gas in the heating of cupola-type shaft furnaces to improve the energy efficiency of technological processes of iron smelting. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya*. 2017. Vol. 60. No. 8, pp. 629–636. (In Russian).
8. Punenkov S.E., Kozlov Yu.S. Chrysotile-asbestos and resource saving in the chrysotile-asbestos industry. *Gornyy zhurnal Kazakhstan*. 2022. No. 4, pp. 8–14. (In Russian).
9. Arabov A.R., Polishchuk E.Yu. Thermal insulation and decorative possibilities of thermal panels. *Krovel'nyye i izolyatsionnyye materialy*. 2020. No. 2, pp. 20–24. (In Russian).
10. Vorobyov A. Phenol-formaldehyde resins. *Komponenty i tekhnologii*. 2003. No. 7, pp. 176–179. (In Russian).
11. Yartsev V.P., Polyakova A.V. Analysis of temperature distribution over the thickness of structures with expanded polystyrene and mineral wool insulation. *Stroitel'nyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka*. 2021. No. 5, pp. 57–63. (In Russian).
12. Petropavlovskaya V.B., Zavad'ko M.Yu., Novichenkova T.B., Petropavlovskii K.S., Buryanov A.F. Gypsum modified compositions with the use of activated basalt filler. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 7, pp. 10–17. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-782-7-10-17>
13. Dzhigiris D.D., Makhov M.F. Osnovy proizvodstva bazal'tovykh volokon i izdelii [Basics of production of Basalt fibers and products]. Moscow: Teploenergetik. 2002. 416 p. (In Russian).
14. Matyukin V.I., Zemlyanoi K.G., Zhuruavlev S.J., Punenkov S.E. Oxidation kinetics of metallurgical coke in a smelter of cupola Type. *Coke and Chemistry*. 2021. No. 6, pp. 23–27. <https://doi.org/10.3103/S1068364X2106003X>
15. Matyukhin V.I., Yaroshenko Yu.G., Matyukhina A.V., Punenkov S.E., Dubko V.A. Improving the energy efficiency of technological processes for smelting cast iron in mine furnaces of the vahranok type. *Modern scientific achievements of metallurgical heat engineering and their implementation in industry: a collection of reports of the II International Scientific and Practical Conference dedicated to the 90th anniversary of the merit. Worker of Science and Technology of the Russian Federation* Yu.G. Yaroshenko, Yekaterinburg. UrFU. 2018. pp. 131–139.
16. Abdoulaye Diedhiou, Libasse Sow, Adama Dione. Comparative study of physical-chemical characteristics of diack basalt and bandia limestone for use in railway engineering. *Geomaterials*. 2022. Vol. 12. No. 2, pp. 1450–1454.
17. Bessonov I.V., Starostin A.V., Oskina V.M. On the shape stability of fibrous insulation. *Vestnik MGSU*. 2011. No. 3, pp. 134–139. (In Russian).

УДК 691.33

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-15-21>

С.Н. БОНДАРЕНКО, ст. преподаватель (sveta-zolotykh@yandex.ru),
 И.Ю. МАРКОВА, канд. техн. наук (irishka-31.90@mail.ru),
 Е.А. ЯКОВЛЕВ, канд. техн. наук (adabgtu@gmail.com),
 М.С. ЛЕБЕДЕВ, канд. техн. наук (michaell1987@ya.ru),
 Д.Ю. ПОТАПОВ, студент (potapovdani420@gmail.com)

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

Структурообразование цементного камня на основе композиционного вяжущего с применением полимерно-минеральной добавки

В дорожном строительстве одним из прогрессивных проектных решений, увеличивающих долговечность дорожных объектов, является укрепление грунтов как для различных конструктивных слоев дорожной одежды, так и подстилающего слоя – земляного полотна. Приоритетными материалами при укреплении грунтов являются вяжущие материалы на основе портландцемента в сочетании с добавками-стабилизаторами. Среди многообразия стабилизаторов интерес представляют добавки, содержащие в своем составе полимеры, позволяющие улучшить водно-физические свойства грунтовых систем, а также минеральные компоненты, положительно влияющие на прочность конечного материала. Одной из таких добавок является полимерно-минеральная добавка Nicoflok. Настоящая работа посвящена изучению влияния этой добавки на структурообразование цементного камня. Произведена оценка физико-механических свойств композиционного вяжущего в зависимости от способа введения добавки и времени его приготовления. Изучены особенности формирования структуры цементного камня при использовании полимерно-минеральной добавки в составе вяжущего. На основании проведенных исследований установлены особенности структурообразования цементного камня на основе композиционного вяжущего, заключающиеся в вовлечении компонентов полимерно-минеральной добавки (воластонита, аморфного кремнезема) за счет совместного помолла в процессы гидратации и твердения вяжущего. Это позволяет значительно улучшить физико-механические характеристики цементного камня.

Ключевые слова: композиционное вяжущее, стабилизатор, полимерно-минеральная добавка, структурообразование, механическая активация.

Работа выполнена в рамках программы «Приоритет 2030» на базе БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием оборудования ЦВТ на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.

Для цитирования: Бондаренко С.Н., Маркова И.Ю., Яковлев Е.А., Лебедев М.С., Потапов Д.Ю. Структурообразование цементного камня на основе композиционного вяжущего с применением полимерно-минеральной добавки // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 15–21. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-15-21>

S.N. BONDARENKO, senior lecturer (sveta-zolotykh@yandex.ru),
 I.Y. MARKOVA, Candidate of Sciences (Engineering) (irishka-31.90@mail.ru),
 E.A. YAKOVLEV (adabgtu@gmail.com), Candidate of Sciences (Engineering),
 M.S. LEBEDEV (michaell1987@ya.ru) Candidate of Sciences (Engineering),
 D.Yu. POTAPOV, Student
 Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

Study of the Processes of Structure Formation of Composite Cement Stone For Soil Strengthening Name

In road construction, one of the progressive design solutions that increase the durability of road objects is the strengthening of soils for both various structural layers of the pavement and the underlying layer – the roadbed. Priority materials for soil strengthening are binding materials based on Portland cement in combination with additives – stabilizers. Among the variety of stabilizers, additives containing polymers in their composition are of interest, allowing not only to improve the water-physical properties of soil systems, but also to positively affect the strength of the final material. One of these additives is a polymer-mineral additive. This work is devoted to the study of the effect of additives on the structure formation of cement stone. The physicochemical properties of composite cement were evaluated depending on the method of introduction of the additive and the time of its preparation. The features of the formation of the cement stone structure when using a polymer-mineral additive in the composition of a composite binder are studied. Based on the conducted studies, the mechanism of influence of the additive used has been established, consisting in the involvement of the main components of the polymer-mineral additive (wollastonite, amorphous silica) in the processes of hydration and hardening of the binder due to joint milling. This makes it possible to significantly improve the physical and mechanical characteristics.

Keywords: composite cement, stabilizer, polymer-mineral additive, structure formation, mechanochemical activation.

The work was carried out within the framework of the Priority 2030 Program on the basis of BSTU named after V.G. Shukhov using the equipment of the Center for High Technologies on the basis BSTU named after V.G. Shukhov.

For citation: Bondarenko S.N., Markova I.Y., Yakovlev E.A., Lebedev M.S., Potapov D.Yu. Study of the processes of structure formation of composite cement stone for soil strengthening. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 15–21. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-15-21>

Согласно Транспортной стратегии Российской Федерации до 2030 г. с прогнозом на период до 2035 г., а также в рамках осуществления национального проекта «Безопасные качественные дороги» особое внимание уделяется вопросу улучшения надежности и долговечности конструкций автомобильных дорог, в том числе за счет повышения эффективности дорожно-строительных материалов. В этой связи, а также с учетом сложившейся политической и экономической обстановки на мировом уровне отмечается высокая востребованность технологических решений конкурентоспособных материалов, позволяющих обеспечить легкий переход к использованию импортозамещающей продукции [1]. В дорожном строительстве одним из прогрессивных проектных решений, увеличивающих долговечность дорожных объектов, является применение технологии укрепления грунтов в слоях как дорожной одежды, так и земляного полотна [2]. Под укреплением грунтов понимают совокупность всех мероприятий, включающих введение вяжущих различных типов твердения и других веществ в качестве функциональных добавок, а также последовательное выполнение различных технологических операций, обеспечивающих в конечном итоге коренное изменение свойств укрепляемых материалов, т. е. достижение заданных параметров (прочность, водо- и морозостойкость) [3]. К одному из наиболее популярных на сегодняшний день методов повышения эффективности практически любой разновидности грунтовых систем следует отнести комплексное химическое укрепление, подразумевающее наряду с вяжущими применением стабилизаторов [4]. При этом, несмотря на обширный перечень добавок, выступающих в качестве стабилизаторов, их делят на два класса исходя из агрегатного состояния: жидкие и порошкообразные. Особенностью использования жидких стабилизаторов является необходимость их предварительного растворения в воде, а затем введения раствора в грунтобетонную смесь. Однако в практике дорожного строительства увлажнение грунта обязательно лишь в случае, если естественная влажность грунта ниже оптимальной, соответственно введение жидкого стабилизатора становится весьма ограниченным и не всегда возможным. В свою очередь, использование порошкообразных стабилизаторов является наиболее рациональным с позиции технологических особенностей укрепления грунтовых систем. Это связано с тем, что добавление их в грунтобетонную смесь не зависит от текущей влажности грунта и осуществляется как совместно с вяжущим, так и отдельно. Одной из широко и успешно применяемых добавок является порошкообразная полимерно-минеральная добавка (ПМД) Nicosflok [5, 6].

На основании проведенных ранее исследований [7, 8] установлено, что наибольшее влияние добавки на свойства вяжущего и материалов на его основе достигается в результате ее введения на этапе помола компонентов цементного вяжущего. При

этом компоненты полимерно-минеральной добавки выступают в качестве механохимического активатора. Применение механохимической активации с целью повышения эффективности вяжущих материалов является достаточно распространенным приемом. Это позволяет улучшить свойства, например, рядового низкомарочного или лежалого цемента [9, 10]. Активация происходит за счет накопления структурных дефектов, увеличения кривизны поверхности, фазовых превращений и даже аморфизации кристаллов в результате измельчения материала (ударного, ударно-истирающего или истирающего) с применением различного оборудования. Другими словами, тонкий помол приводит к увеличению удельной поверхности вещества и разрыву химических и физических связей, что приводит к структурным изменениям материала в целом. Также следует отметить, что для химической активации наиболее благоприятным является момент образования новых поверхностей при механических воздействиях на материал, поскольку в этом случае возможно использование особого энергетического состояния, присущего лишь свежесформованным поверхностям, обладающим высокой химической активностью [11].

Проведенный ранее анализ влияния способа введения стабилизатора Nicosflok на технологические свойства вяжущего и грунтобетонов с его использованием [8] показал, что наиболее активно добавка проявляет себя при совместном помоле с составляющими вяжущего. Использование вяжущего, полученного совместным помолом с клинкером и гипсом, в составе грунтобетонов на основе различных разновидностей грунтов показывает наибольший прирост физико-механических характеристик. Однако вопросы, касающиеся структурообразования композиционного вяжущего с использованием полимерно-минеральной добавки, напрямую влияющей на физико-механические характеристики цементного камня, остаются нераскрытыми.

В рамках представленного в работе эксперимента было изучено три состава вяжущего:

1. Ц1 (цемент) — состав вяжущего без использования добавки, полученный путем совместного помола 95% портландцементного клинкера и 5% гипса.

2. Ц2 (цемент с добавкой) — состав вяжущего, полученного в результате совместного помола 95% портландцементного клинкера и 5% гипса. При этом полимерно-минеральная добавка Nicosflok вводилась в состав вяжущего после помола, согласно рекомендациям по ее использованию (СТО 13881083.002–2021), непосредственно перед затворением водой в количестве 10%.

3. Ц3 (композиционный цемент) — состав вяжущего с использованием добавки, полученный путем совместного помола 95% портландцементного клинкера, 5% гипса и 10% полимерно-минеральной добавки Nicosflok.

Получение вяжущих производилось в лабораторных условиях на кафедре технологии цементов и

композиционных материалов БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием шаровой барабанной мельницы (стандартная лабораторная мельница Гипроцемента: $\varnothing 0,5 \times 0,56$ м; длина камеры – 0,28 м; скорость вращения – 48 об/мин) согласно патентованной методике [12].

Рецептурно-технологические параметры получения рассматриваемых составов вяжущих: масса загружаемого материала 4 кг; первая загрузка мелющих тел, моделирующих грубое измельчение, – шары диаметром 70 и 50 мм в равном количественном соотношении 1:1, общий вес загрузки 55 кг; вторая загрузка, моделирующая окончательное тонкое измельчение, – смесь цильпесбсов диаметром 25 мм и шаров диаметром 25 мм в соотношении 1:1 по массе 55 кг. Время измельчения и полученные результаты измерения площади удельной поверхности части вяжущих указаны в табл. 1.

Определение площади удельной поверхности осуществляли с использованием прибора ПСХ-12 (SP).

Определение гидравлической активности вяжущих, позволяющей оценить изменение качества вяжущего, проводили согласно методике «Испытание вяжущих веществ в малых образцах» [13].

Основные характеристики цементных вяжущих определяли по методикам ГОСТ 31108–2020 «Цементы общестроительные. Технические условия».

Подготовку образцов и проведение испытаний по определению активности вяжущих, полученных составов, с песком производили согласно ГОСТ 30744–2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка».

Морфоструктурные особенности сколов образцов вяжущих изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU.

Поскольку при равном времени измельчения [8] площадь удельной поверхности частиц композиционного цемента получается довольно высокой (табл. 1, эксперимент 1), в представленной работе была предпринята попытка получения вяжущих примерно одинаковой тонкости помола для установления влияния добавки на свойства композиционного цемента. С этой целью помол проводили в течение разного количества времени (табл. 2, эксперимент 2). Затем для каждого вяжущего определялась кинетика набора прочности цементного камня (табл. 2, рис. 1).

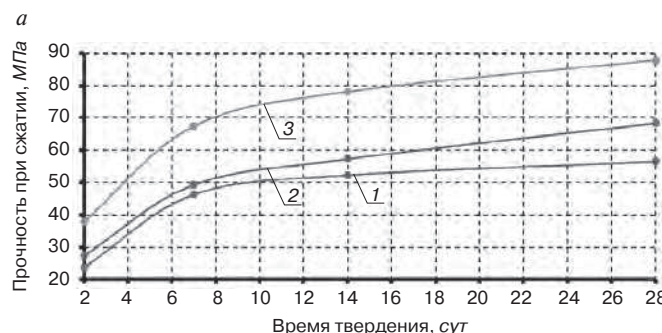


Таблица 1
Table 1
Режимы измельчения вяжущих и измеренная удельная поверхность
Milling modes of binders and measured specific surface area

Параметры и показатели получения вяжущего	Эксперимент 1		Эксперимент 2	
	Ц1	Ц3	Ц1	Ц3
Время измельчения для загрузки, мин	1	5	5	5
	2	50	50	40
Удельная поверхность по Блейну, м ² /кг	373	499	385	402

Таблица 2
Table 2

Прочность при сжатии образцов цементного камня, характеризующая гидравлическую активность полученных вяжущих
Compressive strength of cement stone samples, characterizing the hydraulic activity of the obtained binders

№ эксперимента	Состав	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут			
		2	7	14	28
1	Ц1	23,7	46,3	52,3	56,5
	Ц2	27,4	49,3	57,3	68,4
	Ц3	37,8	67,4	78,1	87,8
2	Ц1	23,4	47,5	52,7	57,2
	Ц2	26,8	49,8	57,9	67,2
	Ц3	31,7	59,4	66,2	70,4

Анализ прочностных характеристик вяжущих, полученных в результате первого эксперимента – разной дисперсности, показал существенное их увеличение на всех сроках твердения при использовании добавки. Из анализа кривых набора прочности также видно, что эффективность действия добавки проявляется уже в ранние сроки твердения – на 2-е сут предел прочности при сжатии возрастает на 13,5% (Ц2 относительно Ц1). При использовании же добавки в качестве механохимического активатора прирост прочности составляет 37,3% (Ц3 относительно Ц1). Состав вяжущего Ц3 отличается более интенсивным набором прочности на всех сроках твердения, о чем свидетельствует кривая на рис. 1, а, которая располагается существенно выше двух других.

Согласно графику набора прочности вяжущих, полученных в результате второго эксперимента, про-

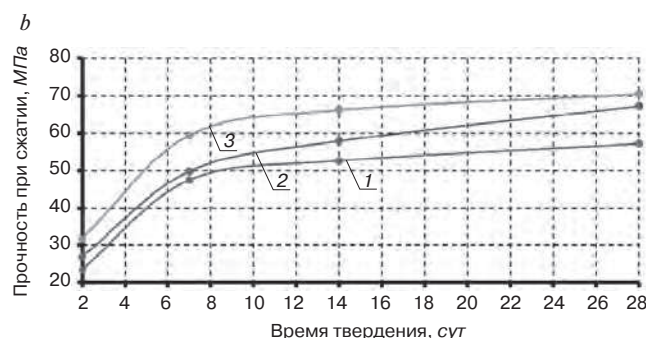


Рис. 1. Кинетика набора прочности при использовании различных вяжущих: а – 1-й эксперимент; б – 2-й эксперимент; 1 – Ц1; 2 – Ц2; 3 – Ц3
Fig. 1. Kinetics of strength gain when using various binders: а – 1st experiment; б – 2nd experiment; 1 – C1; 2 – C2; 3 – C3

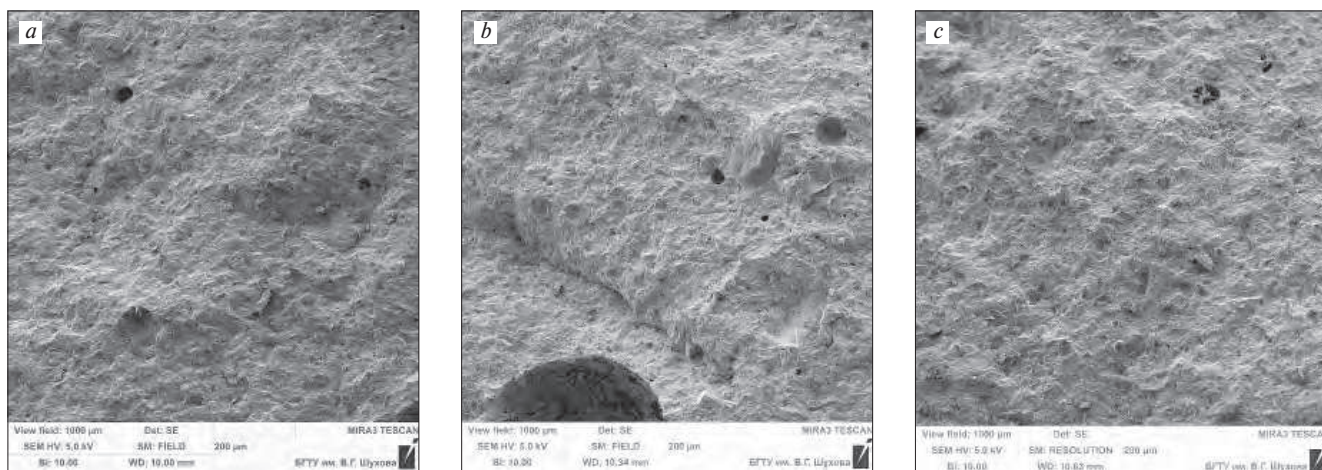


Рис. 2. Микроструктура цементного камня в возрасте 28 сут при использовании: *a* – вяжущего Ц1; *b* – вяжущего Ц2; *c* – вяжущего Ц3
 Fig. 2. Microstructure of cement stone at the age of 28 days when using: *a* – binder C1; *b* – binder C2; *c* – binder C3

Таблица 3
 Table 3

Физико-механические характеристики вяжущего, полученного во втором эксперименте, по ГОСТ 30744
 Physico-mechanical characteristics of the binder obtained in the second experiment, according to State Standard 30744

Состав	Нормальная густота, %	Начало схватывания, мин	Предел прочности цемента (28 сут), МПа	
			при сжатии	при изгибе
Ц1	28	133	29,4	5,4
Ц2	27	128	33,1	5,6
Ц3	27,5	123	35,2	6,0

слеживается идентичная закономерность (рис. 1, *b*). Прирост прочности наблюдается уже на ранних сроках твердения (2 сут): при использовании состава вяжущего Ц2 прочность возрастает на 12,7% относительно Ц1; при использовании состава вяжущего Ц3 – на 26,2%. При этом значение прочности вяжущего с добавкой на 28-е сут, полученное в результате второго эксперимента, на 24,2% ниже, чем у вяжущего, полученного в результате первого эксперимента. Из анализа данных двух экспериментов можно сделать вывод об эффективности применения добавки, особенно в качестве механохимического активатора. Различия в значениях прочности композиционного вяжущего в результате обоих экспериментов объясняются дифференциацией их дисперсности.

Таким образом, можно предположить, что входящие в состав полимерно-минеральной добавки силикаты кальция ($3CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$) и волластонит ($CaSiO_3$) способствуют более интенсивному набору прочности уже на 2-е сут твердения композиционного вяжущего и повышению марочной прочности вяжущего. Данный эффект усиливается лишь при получении вяжущего путем механической и химической активации всей смеси в целом.

Учитывая закономерность роста прочности вяжущих с увеличением их площади удельной поверхности, сравнительную оценку характеристик прово-

дили с использованием материалов, полученных в результате второго эксперимента, когда значения площади удельной поверхности отличались незначительно (табл. 3).

При использовании полимерно-минеральной добавки как без механической активации, так и с ее применением происходит незначительное изменение нормальной густоты, в пределах 1%. Также несколько уменьшается время начала схватывания. Быстрее всего происходит процесс начала схватывания у вяжущего с добавкой после совместного их помола. Так, время начала схватывания уменьшается на 10 мин, при этом данный показатель находится в рамках допустимых пределов. Такое влияние добавки объясняется ускорением протекания реакций в результате активации основных компонентов добавки, участвующих в химических реакциях.

При сопоставлении результатов определения прочностных характеристик (табл. 3) видно, что лишь введение полимерно-минеральной добавки на стадии помола оказывает существенное положительное влияние на активность вяжущего. Введение добавки непосредственно перед затворением водой позволяет добиться прироста прочности при сжатии и изгибе до 11,2 и 3,6% соответственно, тогда как у вяжущего, полученного совместным помолом с добавкой, – 16,4 и 10%.

Наряду с физико-механическими характеристиками были изучены морфоструктурные особенности цементного камня на основе вяжущих, полученных различными способами в результате второго эксперимента, с целью установления особенностей структурообразования (рис. 2).

При небольшом увеличении визуальной структура материала при использовании различных вяжущих практически не отличается (рис. 2). Для формируемой матрицы характерна довольно плотная структура, присущая традиционному цементному камню. Это особенно заметно в системах на основе портландцемента (вяжущее Ц1) и композиционного цемента (вяжущее Ц3) (рис. 2, *a, c*). Структура цемент-

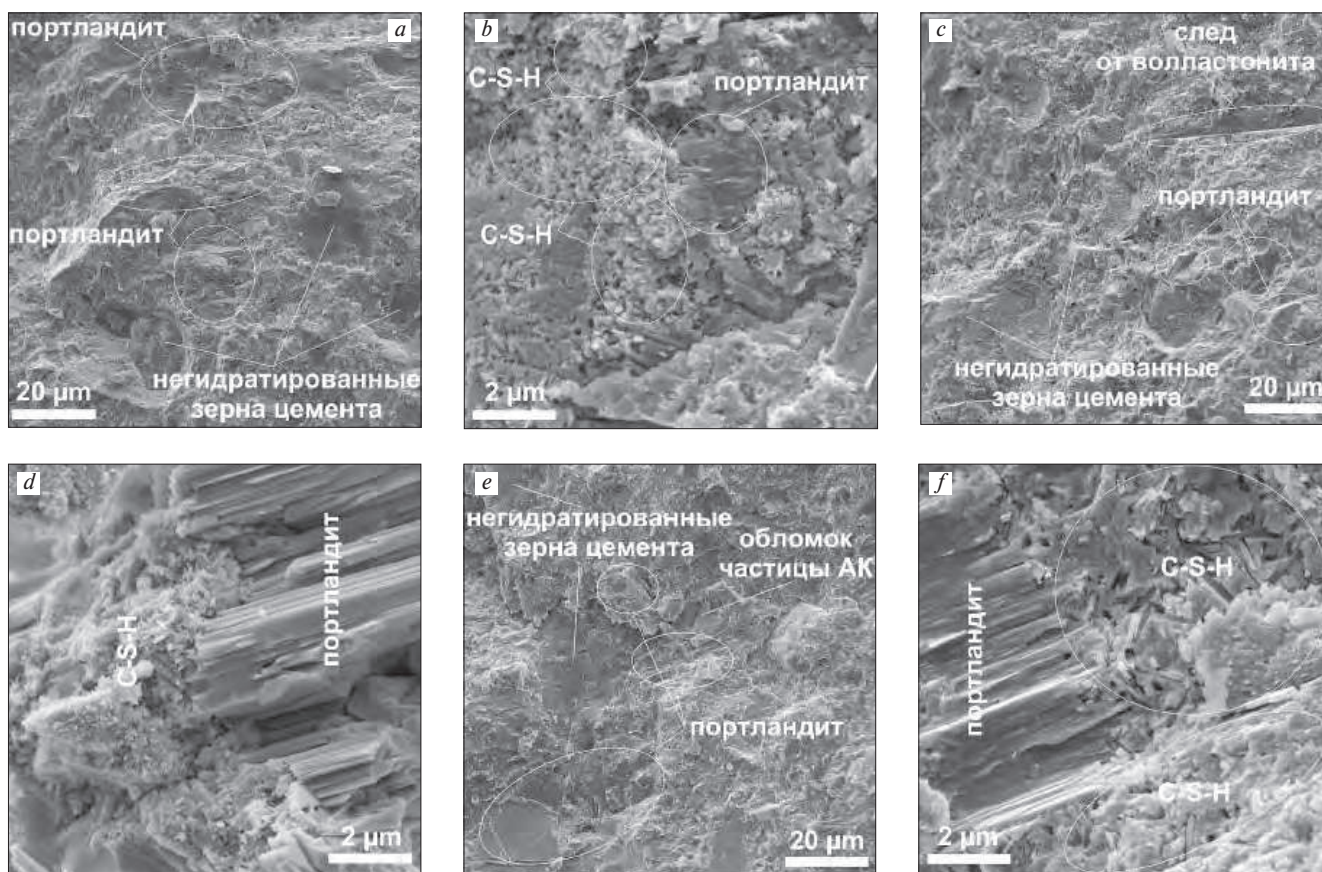


Рис. 3. Характер новообразований в структуре цементного камня в возрасте 28 сут при использовании: *a, b* – вяжущего Ц1; *c, d* – вяжущего Ц2; *d, e* – вяжущего Ц3

Fig. 3. The nature of new formations in the structure of cement stone at the age of 28 days when using: *a, b* – binder C1; *c, d* – binder C2; *e, f* – binder C3

ного камня при введении полимерно-минеральной добавки в вяжущее непосредственно перед затворением водой характеризуется наличием локальных дефектов, образуемых удалением частиц добавки, например гранул аморфного кремнезема, вследствие недостаточной адгезии их к продуктам гидратации цемента (рис. 2, *b*).

На снимках также видны основные компоненты гидратированного вяжущего независимо от способа введения добавки и ее присутствия в составе – гидросиликаты кальция, портландит, кристаллы карбоната кальция, а также негидратированные частицы цементного клинкера [14] (рис. 3).

При этом перечисленные компоненты, несмотря на неоднородность их структуры, формируют довольно плотную и прочную единую матрицу, о чем свидетельствуют высокие физико-механические показатели исследуемых составов с применением стабилизатора в виде полимерно-минеральной добавки. Взаимные переходы одной фазы новообразований в другую (рис. 3, *b, d, f*) объясняются особенностями процесса гидратации. Сначала происходит гидролиз силикатов кальция с выделением гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который в дальнейшем взаимодействует с кремнекислотой с образованием гидросиликатов кальция. Продукты гидратации при этом формируются на подложке из негидратированных зерен цемента (рис. 3, *a, c, e*).

Отличительной особенностью составов на основе Ц2 и Ц3 является содержание добавки, компоненты которой различимы при более высоком увеличении в структуре цементного камня (рис. 3, *c, e, 4, 5*). Как уже отмечалось выше, при использовании вяжущего Ц2 в структуре появляются локальные дефекты от удаления полноразмерных частиц добавки или их фрагментов. Причем это могут быть не только практически целные гранулы аморфного кремнезема, обнаруженные в структуре (рис. 2, *a*), но и частицы волластонита (рис. 3, *c*). Судя по фотографиям, зерна основных компонентов добавки имеют невысокую адгезию к цементной матрице, что несколько снижает прочностные показатели по сравнению с системой на основе вяжущего, полученного совместным помолом с добавкой. В последнем случае частицы волластонита и их фрагменты, полученные в результате измельчения, не обнаруживаются в структуре (рис. 3, *e, f, 4, b*). Совместный помол позволил приблизить размер вводимых частиц волластонита к близким по структуре фазам гидросиликата кальция и равномерно распределить их в объеме вяжущего. В результате улучшаются показатели физико-механических свойств цементного камня.

Гранулы аморфного кремнезема здесь также присутствуют в виде фрагментов или обломков (рис. 3, *e, 4, b*), но различить их сложнее, поскольку они имеют меньший размер и равномерно встроены

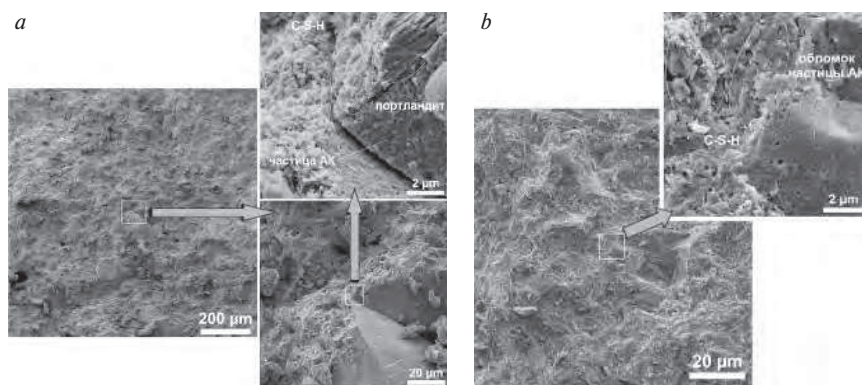


Рис. 4. Расположение частиц аморфного кремнезема в структуре цементного камня при использовании: *a* – вяжущего Ц2; *b* – вяжущего Ц3
Fig. 4. The location of amorphous silica particles in the structure of cement stone when using: *a* – binder C2; *b* – binder C3

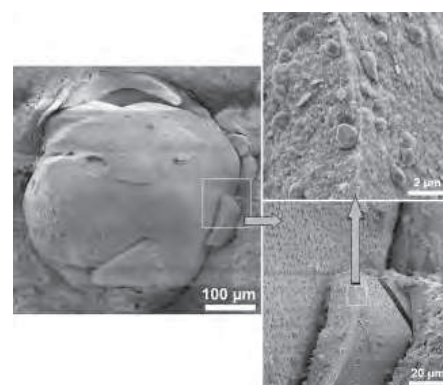


Рис. 5. Гранула аморфного кремнезема в структуре цементного камня на основе вяжущего Ц2 с продуктами карбонизации на ее поверхности
Fig. 5. Amorphous silica granule in the structure of cement stone based on binder C2 with carbonation products on its surface

в матрицу, являясь неотъемлемой ее частью. Это происходит вследствие высокой химической активности аморфного кремнезема.

В высококальциевой системе он вступает в реакцию со свободным гидроксидом кальция с образованием гидросиликатов кальция, в связи с чем поверхность частиц аморфного кремнезема и их фрагментов покрывают фазы портландита и С–S–Н (рис. 4, *a*). При этом можно констатировать, что адгезия новообразований к поверхности зерен существенно выше при использовании вяжущего совместного помола (Ц3) (рис. 4, *b*).

Совместный помол позволяет вовлечь в процессы структурообразования все компоненты смеси (составляющие цементного клинкера, сульфат кальция, компоненты добавки) и однородно распределить их по объему, в то время как при традиционном способе введения частицы полимерно-минеральной добавки распределяются неравномерно и проявляют меньшее взаимодействие с продуктами гидратации цемента. Отмечается также, что на поверхности некоторых, практически цельных гранул аморфного кремнезема в матрице вяжущего Ц2 происходит образование не гидросиликатов кальция, а мелких кристаллов карбонатов кальция размером до 1–2 мкм (рис. 5).

Таким образом, установлены особенности структурообразования цементного камня при использова-

нии полимерно-минеральной добавки Nicoflok в составе композиционного вяжущего, заключающиеся в вовлечении основных компонентов полимерно-минеральной добавки (волластонита, аморфного кремнезема) в процессы гидратации и твердения вяжущего за счет активации их поверхности в результате измельчения. Разрушение в процессе измельчения крупных гранул аморфного кремнезема способствует повышению химической активности и увеличению поверхности взаимодействия частиц добавки с гидроксидом кальция с образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция в результате пуццолановых реакций. Равномерно распределенные в объеме твердеющей матрицы вводимые компоненты дополняют формируемые в процессе гидратации цемента новообразования С–S–Н. Положительное влияние компонентов вводимой добавки заключается в усилении эффекта ее действия в результате механоактивации, что способствует формированию более плотной, однородной структуры и позволяет значительно улучшить прочностные характеристики. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что способ введения добавки на стадии помола с целью получения композиционного вяжущего является более эффективным по сравнению с традиционным.

Список литературы

1. Транспортная стратегия РФ на период до 2030 г. с прогнозом на период до 2035 г. Утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 27 ноября 2021 г. № 3363-р. 285 с.
2. Игошева Л.А., Гришина А.С. Обзор основных методов укрепления грунтов основания // *Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура*. 2016. Т. 7. №. 2. С. 5–21. DOI: 10.15593/2224-9826/2016.2.01
3. Абрамова Т.Т., Босов А.И., Валиева К.Э. Стабилизаторы грунтов в отечественном дорожном и аэродромном строительстве // *Дороги и мосты*. 2013. № 2 (30). С. 60–85.

References

1. Transport strategy of the Russian Federation for the period up to 2030 with a forecast for the period up to 2035. Approved by the Decree of the Government of the Russian Federation dated November 27, 2021. No. 3363-p. 285 p. (In Russian).
2. Igosheva L.A., Grishina A.S. Review of the basic methods of the ground improvement. *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Stroitel'stvo i arhitektura*. 2016. Vol. 7. No. 2, pp. 5–21. (In Russian). DOI: 10.15593/2224-9826/2016.2.01

4. Дмитриева Т.В., Маркова И.Ю., Строкова В.В. Эффективность стабилизаторов различного состава при укреплении грунтов минеральным вяжущим // *Строительные материалы и изделия*. 2020. Т. 3. № 1. С. 30–38.
5. Чурилин В.С., Пушкарёва Г.В. О необходимости учета генетики грунтов при их комплексном укреплении // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2021. Т. 23. № 6. С. 190–200. DOI: 10.31675/1607-1859-2021-23-6-190-200
6. Меренцова Г.С., Медведев Н.В., Добрынина А.А. Стабилизация грунтов рабочего слоя земляного полотна с применением полимерно-минеральной добавки «Nicoфлок» // *Ползуновский альманах*. 2022. № 1. С. 133–135.
7. Бондаренко С.Н., Гридчин А.М., Лебедев М.С. Влияние способа введения полимерно-минеральной композиции Nicoфлок на характеристики грунтобетона // *Региональная архитектура и строительство*. 2019. № 4 (41). С. 42–47.
8. Гридчин А.М., Золотых С.Н. Исследование влияния ПМК Nicoфлок как механохимического активатора на свойства цемента, применяемого при укреплении грунтов // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2018. № 5. С. 5–10. DOI: 10.12737/article_5af5a72640c9f7.36216170
9. Уваров В.А., Шаптала В.Г., Шаптала В.В., Овчинников Д.А. Новое направление механоактивации цемента // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2013. № 3. С. 68–73.
10. Прокопец В.С. Влияние механоактивационного воздействия на активность вяжущих веществ // *Строительные материалы*. 2003. № 9. С. 28–29.
11. Голик В.И. Практика использования дезинтеграторов для механохимической активации вяжущей компоненты бетонов // *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*. 2021. № 2. С. 155–167.
12. Пат. 2477659 Российская Федерация, МКП В 02 С 17/20. Шаровая загрузка барабанной мельницы / В.Д. Барбаныгрэ; заявитель и правообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. № 2010121271. Заявл. 25.05.10. Оpubл. 20.03.13.
13. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1973. 504 с.
14. Yingmin Zhang, Dongxu Liu, Wenwu Chen, Lizhi Sun, Microstructural analysis and multiscale modeling for stiffening and strengthening of consolidated earthen-site soils. *Journal of Cultural Heritage*. 2022. Vol. 55, pp. 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.03.005>
3. Abramova T.T., Bosov A.I., Valieva K.E. Soil stabilizers in domestic road and airfield construction. *Dorogi i mosty*. 2013. No. 2 (30), pp. 60–85. (In Russian).
4. Dmitrieva T.V., Markova I.Yu., Strokova V.V., Bezrodnikh A.A., Kutsyna N.P. Efficiency of stabilizers of various composition for strengthening the soil with a mineral binder. *Stroitel'nye materialy i izdeliya*. 2020. Vol. 3. No. 1, pp. 30–38. (In Russian).
5. Churilin V.S., Pushkareva G.V. Soil genetics in its complex stabilization. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2021. Vol. 23. No. 6, pp. 190–200. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2021-23-6-190-200>
6. Merentsova G.S., Medvedev N.V., Dobrynina A.A. Soil stabilization of the working layer of the roadbed with the use of polymer-mineral additive “Nicoфлок”. *Polzunovskij al'manah*. 2022. No. 1, pp. 133–135. (In Russian).
7. Bondarenko S.N., Gridchin A.M., Lebedev M.S. Influence of the method of introduction polymer-mineral composition Nicoфлок on the characteristics of soil-concrete. *Regional'naya arhitektura i stroitel'stvo*. 2019. No. 4 (41), pp. 42–47. (In Russian).
8. Gridchin A.M., Zolotykh S.N. PMC Nicoфлок research effect as mechanochemical activator on the cement characteristic used in the soil strengthening. *Vestnik of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2018. No. 5, pp. 5–10. (In Russian). DOI: https://doi.org/10.12737/article_5af5a72640c9f7.36216170
9. Uvarov V.A., Shaptala V.G., Shaptala V.V., Ovchinnikov D.A. A new direction of mechanical activation of cement. *Vestnik of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2013. No. 3, pp. 68–73. (In Russian).
10. Prokopets V.S. The effect of mechanical activation on the activity of astringents. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2003. No. 9, pp. 28–29. (In Russian).
11. Golik V.I. Practice of using disintegrators for mechanochemical activation of the binder concrete components. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Nauki o Zemle*. 2021. No. 2, pp. 155–167 (In Russian).
12. Patent RF 2477659. Sharovaya zagruzka barabannoj mel'nicy [Arrangement of ball mill grinding bodies]. Barbanyagre V.D. Declared 25.05.10. Published 20.03.13. Bulletin No. 8. (In Russian).
13. Butt Yu.M., Timashev V.V. Praktikum po himicheskoj tekhnologii vyazhushchih materialov [Workshop on chemical technology of binding materials]. Moscow: Vysshaya shkola. 1973. 504 p.
14. Yingmin Zhang, Dongxu Liu, Wenwu Chen, Lizhi Sun, Microstructural analysis and multiscale modeling for stiffening and strengthening of consolidated earthen-site soils. *Journal of Cultural Heritage*. 2022. Vol. 55, pp. 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.03.005>

К.М. ВОРОНИН, канд. техн. наук (voronin.km@mail.ru),
Д.Д. ХАМИДУЛИНА, канд. техн. наук (loza_mgn@mail.ru),
С.А. НЕКРАСОВА, канд. техн. наук (snek-mgn@mail.ru)

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова (455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38)

Этtringитовое вяжущее для укрепления оснований дорог

Регионы с развитой металлургической промышленностью, отходы которой в виде шлаковых отвалов являются источником загрязнения окружающей среды. Одним из направлений утилизации шлаковых отвалов является использование шлака для устройства дорожных одежд. В работе рассматриваются вопросы применения низкомарочного вяжущего на основе сталеплавильных шлаков для укрепления оснований автомобильных дорог. Для создания реакционноспособных минералов в шлаке в качестве активизатора $\beta\text{-C}_2\text{S}$ применялся химически стабилизированный $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Образующийся гидросульфалоюминат кальция в твердеющей системе выступает в роли кристаллической затравки для кристаллизации гидросиликатов кальция. Изучено влияние количества добавки-активизатора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ на прочность образцов на основе шлакового вяжущего. В результате проведенного исследования была установлена оптимальная дозировка активизатора, позволяющая получить наибольшие физико-механические характеристики образцов на основе шлакоминеральных смесей.

Ключевые слова: этtringитовое вяжущее, автомобильные дороги, укрепление грунта, низкомарочное вяжущее, сталеплавильный шлак.

Для цитирования: Воронин К.М., Хамидулина Д.Д., Некрасова С.А. Этtringитовое вяжущее для укрепления оснований дорог // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 22–25. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-22-25>

K.M. VORONIN, Candidate of Sciences (Engineering), (voronin.km@mail.ru),
D.D. KHAMIDULINA, Candidate of Sciences (Engineering), (loza_mgn@mail.ru),
S.A. NEKRASOVA, Candidate of Sciences (Engineering), (snek-mgn@mail.ru)
Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov (38, Lenin Avenue, Magnitogorsk, 455000, Russian Federation)

Ettringite Binder for Strengthening of Road Bases

Regions with a developed metallurgical industry, whose waste in the form of slag dumps are a source of environmental pollution. One of the directions of utilization of slag dumps is the use of slag for road paving. In the article the issues of application of low-maroon binder on the basis of steel-smelting slag for strengthening the bases of highways are considered. Chemically stabilized $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ was used as a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ activator to create reactive minerals in the slag. Calcium hydrosulfoaluminate formed in the hardening system acts as a crystal seed for crystallization of calcium hydrosilicates. The effect of the amount of activator-additive $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ on the strength of slag binder-based samples was studied. As a result of the study conducted the optimum dosage of activator making it possible to obtain the highest physical and mechanical characteristics of samples based on slag-mineral mixtures has been established.

Keywords: ettringite binder, highways, soil stabilization, low-grade binder, steelmaking slag.

For citation: Voronin K.M., Khamidulina D.D., Nekrasova S.A. Ettringite binder for strengthening of road bases. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 22–25. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-22-25>

Строительство современных автомобильных дорог невозможно без устройства надежных оснований. В связи с большой протяженностью дорог возникает проблема в устройстве прочных оснований с низкой себестоимостью. Решением этой проблемы может стать укрепление грунтов.

Для повышения качества дорожных работ, увеличения их срока службы, снижения расходов на ремонт и содержание дорог и сооружений Национальная программа модернизации и развития автомобильных дорог РФ предполагает применение новых технологий и материалов, в том числе вяжущих материалов из отходов промышленности.

Челябинская область — регион с развитой металлургической промышленностью, отходы которой в виде шлаковых отвалов являются источником загрязнения окружающей среды [1–8].

Существуют различные методы укрепления грунтов для дорожного и аэродромного строитель-

ства [9, 10]. Наиболее эффективными являются комплексные методы с использованием органических и минеральных вяжущих с гранулометрическими добавками, органических вяжущих с активными добавками и т. д.

При комплексном укреплении различных по составу природных и техногенных грунтов можно использовать местные материалы, направленно изменяя их свойства в требуемом диапазоне и получая материалы с заданными характеристиками [11–13].

Комплексные методы укрепления позволяют изменять химико-минералогический и гранулометрический состав, структуру кристаллической решетки минералов, строение оболочки частиц, характер связей между минеральными частицами, степень монолитности и физико-механические свойства грунтов.

Изменение состава, структуры и состояния грунтов влечет за собой изменение физико-механических

Физико-механические свойства образцов на основе шлакоминеральных смесей
Physical and mechanical properties of samples based on slag-mineral mixtures

Смеси	Предел прочности при сжатии водонасыщенных образцов, МПа, в возрасте, сут			Предел прочности при расколе, МПа, в возрасте, сут		Предел прочности при сжатии после 25 циклов замораживания-оттаивания в возрасте 28 сут, МПа
	7	28	60	28	60	
Щебеночные, шлак гранулированный 20% + известь 2%	0,1	0,25	0,55	0,1	1	0,6
Щебеночные, шлаковое вяжущее 35%	0,1	0,35	0,8	0,2	1,2	0,7

показателей, что дает возможность регулировать и управлять процессами укрепления, возможность подавить одни свойства, усилить другие и т. д.

Одним из направлений утилизации шлаковых отходов является использование шлака для устройства дорожных одежд.

Целью данного исследования является разработка низкомарочного вяжущего из сталеплавильного шлака для укрепления оснований автомобильных дорог.

Для получения шлакового вяжущего использовался отвальный мартовский шлак ПАО «ММК», который содержит до 45% химически стабилизированного β - C_2S и 5–7% C_4AF и относится к группе высокоосновных материалов (модуль основности 2,3–3,1). Химически стабилизированный β - C_2S гидравлической активностью практически не обладает.

Незначительная гидравлическая активность отвального шлака обусловлена наличием в его составе разновидностей активных элементов железа, алюминия и кремния, возникающих вследствие нарушения молекулярных связей глинистых минералов при обезвоживании и диспергации частиц в процессе самообжига.

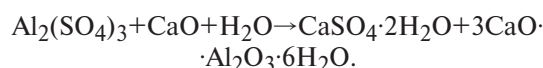
Для создания реакционно-способных минералов в шлаке необходим активизатор, роль которого состоит в физико-химической активации химически стабилизированного β - C_2S .

Молотый шлак можно использовать в качестве вяжущего, вводя добавки, водные растворы которых при затворении шлака обеспечивают достаточно полное связывание свободного оксида кальция в продукты, образующие кристаллический каркас [14, 15]. Наиболее предпочтительным активиза-

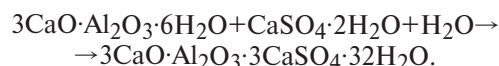
тором является $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ из-за наиболее полного связывания свободного оксида кальция.

Процессы, протекающие при затворении шлака водным раствором сульфата алюминия, протекают в несколько этапов.

Первый этап вызван реакцией замещения ионов алюминия в сульфате алюминия на ионы кальция с образованием гипса и гидроалюмината кальция по схеме:



Второй этап – образование гидросульфалюмината кальция (эттрингита) в результате химического взаимодействия гидроалюминатов кальция с гипсом в водной среде по схеме:



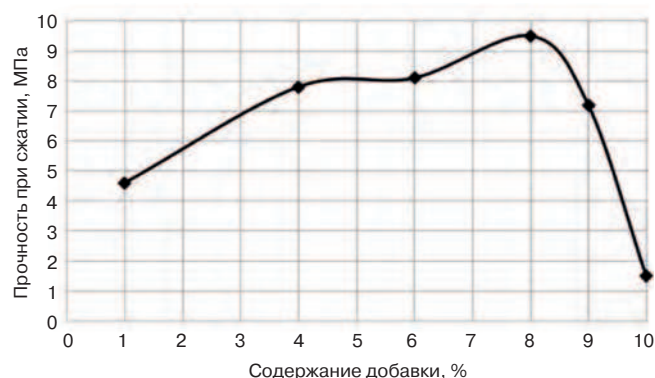
Третий этап – образование гидросиликатов кальция при физико-химическом воздействии избытка раствора сульфата алюминия, имеющего $pH=3,4$, что приводит к поверхностному разрушению кристаллической решетки β - C_2S и увеличению числа дефектов, тем самым повышая его химическую активность, приводящую к образованию гидросиликатов кальция по схеме:



Образование $Ca(OH)_2$ в результате химической реакции способствует дальнейшей гидратации двухкальциевого силиката в отсутствие сульфата алюминия. Присутствие эттрингита в твердеющей системе выступает в роли затравки для кристаллизации гидросиликатов кальция.

Влияние количества добавки-активизатора $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ на прочность образцов в возрасте 28 сут на основе шлакового вяжущего представлено на рисунке.

По рисунку видно, что прирост прочности происходит при введении добавки в количестве до 8%. Это связано с увеличением количества новообразований эттрингита, которое сопровождается эндотермическим эффектом при температуре 150–180°C. При увеличении содержания добавки свыше оптимальной происходит выделение оксида кальция из β - C_2S , приводящее в дальнейшем к резкому уменьшению содержания гидросиликатов кальция и, следовательно, к понижению прочности.



Зависимость прочности от содержания добавки
Dependence of strength on the content of the additive

Полученное шлаковое вяжущее можно рекомендовать в строительстве автомобильных дорог, для устройства оснований из укрепленных каменных материалов и грунтов [16].

В ходе исследований было проведено сравнение физико-механических свойств шлакоминеральных смесей, укрепленных известково-шлаковым вяжущим и полученным шлаковым вяжущим той же активности (см. таблицу).

Список литературы

1. Воронин К.М., Хамидулина Д.Д., Некрасова С.А., Трубкин И.С. Вибропрессованные элементы мощения с использованием сталеплавильных шлаков // *Строительные материалы*. 2017. № 12. С. 71–73.
2. Майорова Т.В., Пономарева О.С. Методика оценки экономической эффективности экологического менеджмента предприятий металлургической отрасли // *Вестник МГУ*. 2015. № 4. С. 112–116
3. Черчинцев В.Д., Волкова Е.А., Серова А.А., Романова Е.Ю. Оценка экологического состояния Магнитогорского водохранилища и динамика изменения основных показателей его загрязнения // *Вестник МГТУ*. 2014. № 3. С. 63–66.
4. Орешкин Д.В. Экологические проблемы комплексного освоения недр при масштабной утилизации техногенных минеральных ресурсов и отходов в производстве строительных материалов // *Строительные материалы*. 2017. № 8. С. 55–63.
5. Юшков Б.С., Калинина Е.В., Глушанкова И.С. Оценка экологической опасности строительных материалов на основе доменных металлургических шлаков // *Экология и промышленность России*. 2010. № 8. С. 38–40.
6. Худовекова Е.А., Гаркави М.С. Образование наносистем в процессе гидратации шлакощелочного вяжущего // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 10–14.
7. Колесников А.С., Серикбаев Б.Е., Золкин А.Л. и др. Переработка отвального шлака цветной металлургии с целью его комплексной утилизации в качестве вторичного минерального сырья // *Новые огнеупоры*. 2021. № 8. С. 3–8.
8. Левкович Т.И., Машенко Т.В., Мевлидинов З.А., Синявский Р.С. Об утилизации шлаков и освоении занятых городских территорий промышленных зон с использованием шлака в дорожном строительстве // *Биосферная совместимость: человек, регион, технологии*. 2017. № 4 (20) С. 113–122.
9. Безрук В.М. Укрепление грунтов в дорожном и аэродромном строительстве. М.: Транспорт, 1971. 246 с.
10. Зубова О.В., Силецкий В.В., Куканов С.Ю. и др. Укрепление оснований лесных дорог применением смесей илов промывных вод с органическими и минеральными вяжущими. *Актуальные проблемы развития лесного комплекса. Материалы*

Из представленных данных таблицы видно, что шлакоминеральные смеси на разработанном шлаковом вяжущем обладают несколько большей прочностью, обусловленной увеличением расходом вяжущего (на 13%). Перерасход вяжущего для Уральского региона при значительных запасах шлака не имеет большого значения, так как это приведет к снижению уровня загрязнения окружающей среды.

References

1. Voronin K.M., Hamidulina D.D., Nekrasov S.A., Trubkin I.S. The vibropressed paving elements with use of steel-smelting slags. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 12, pp. 71–73. (In Russian).
2. Mayorova T.V., Ponomareva O.S. Technique of assessment of economic assessment of efficiency of ecological management of the enterprises of the metallurgical industry *Vestnik MSU*. 2015. No. 4, pp. 112–116. (In Russian).
3. Cherkintsev V.D., Volkova E.A., Serova A.A., Romanova E.Yu. Assessment of an ecological condition of the Magnitogorsk reservoir and dynamics of change of key indicators of his pollution. *Vestnik of Magnitogorsk State Technical University*. 2014. No. 3, pp. 63–66. (In Russian).
4. Oreshkin D.V. Environmental problems of integrated subsoil development at large-scale utilization technogenic mineral resources and waste in production of construction materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 8, pp. 55–63. (In Russian).
5. Yushkov B.S., Kalinina E.V., Glushankova I.S. Assessment of ecological danger of construction materials on the basis of domain metallurgical slags *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2010. No. 8, pp. 38–40. (In Russian).
6. Hudovekova E.A., Garkavi M.S. Formation of nanosystems during slag-alkaline binder hydration. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 10–14. (In Russian).
7. Kolesnikov A.S., Serikbayev B.E., Zolkin A.L. etc. Processing of dump slag of nonferrous metallurgy for the purpose of his complex utilization as secondary mineral raw materials. *Novye огнеупоры*. 2021. No. 8, pp. 3–8. (In Russian).
8. Levkovich T.I., Mashchenko T.V., Mevlidinov Z.A., Sinyavsky R.S. About utilization of slags and release of busy urban areas of industrial zones with use of slag in road construction. *Biosfer'naya sovместimost': chelovek, region, tekhnologii*. 2017. No. 4 (20), pp. 113–122. (In Russian).
9. Bezruk V.M. *Ukrepnenie gruntov v dorozhnom i aerodromnom stroitel'stve* [Strengthening of soil in road and airfield construction] Moscow: Transport. 1971. 246 p.
10. Zubova O.V., Siletskii V.V., Kukanov S.Yu. etc. Strengthening of foundations of forest roads use of mixes of lls of washing waters with organic and mineral

XVI Международной научно-технической конференции. 2019. С. 147–149.

11. Безрук В.М. О применении комплексно укрепленных грунтов // *Автомобильные дороги.* 1991. № 4. С. 11–12.
 12. Пименов А.Т., Барахтенова Л.А., Дьякова К.С. Причины деформирования оснований автомобильных дорог и способы их устранения. *Перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении: Сборник научных статей VI Всероссийской научно-технической конференции с международным участием.* Курск, 2021. С. 175–179.
 13. Игнатова О.А., Дятчина А.А. Повышение качества оснований автомобильных дорог. *Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ – 2020). Сборник статей XII Международной научно-технической конференции, посвященной 25-летию кафедры технологии материалов и транспорта.* Курск, 2020. С. 129–134.
 14. Усачев С.М., Загородных К.С. Получение минеральных вяжущих веществ на основе доменных гранулированных шлаков // *Велес,* 2018. № 2–2 (56). С. 45–50.
 15. Копжасаров Б.Т., Копжасарова Г.Т., Зарипов З.М., Серикбаев Б.А. Исследование оптимального состава ячеистого бетона вяжущие на основе активированного шлака и извести. // *Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова.* 2017. № 3 (42). С. 52–54.
 16. *Автомобильные дороги. Одежды из местных материалов.* 3-е изд. / Под ред. К.А. Славутского. М.: Транспорт, 1987. 225 с.
11. Bezruk V.M. On the use of complexly fortified soils. *Avtomobil'nyye dorogi.* 1991. No. 4, pp. 11–12. (In Russian).
 12. Pimenov A.T., Barakhtenova L.A., Dyakova K.S. Reasons of deformation of foundations of highways and ways of their elimination. *The prospects of development of technologies of processing and the equipment in mechanical engineering. The collection of scientific articles of the 6th All-Russian scientific and technical conference with the international participation.* Kursk. 2021, pp. 175–179. (In Russian).
 13. Ignatova O.A., Dyatchina A.A. Improving the quality of road foundations. *Modern automotive materials and technologies (SAMIT – 2020). Collection of articles of the XII International Scientific and Technical Conference dedicated to the 25th anniversary of the Department of Technology of Materials and Transport.* Kursk. 2020, pp. 129–134. (In Russian).
 14. Usachev S.M., Zagorodnykh K.S. Production of mineral binders based on blast-furnace granulated slags. *Veles.* 2018. No. 2–2 (56), pp. 45–50. (In Russian).
 15. Kopzhasarov B.T., Kopzhasarova G.T., Zaripov Z.M., Serikbaev B.A. Research of the optimal composition of cellular concrete binders based on activated slag and lime. *Nauchnye trudy YuKGU im. M. Auezova.* 2017. No. 3 (42), pp. 52–54. (In Russian).
 16. *Avtomobil'nye dorogi. Odezhdy iz mestnykh materialov [Highways. Clothing from local materials. Edition 3. Ed. by K.A. Slavutsky].* Moscow: Transport. 1987. 225 p.

5-7 апреля 2023 г.

МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА

СПТОКРАНЫ

СПЕЦТЕХНИКА И ПОДЪЕМНО-ТРАНСПОРТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

ЦВК ЭКСПОЦЕНТР

павильон № 8



ЭКСПОДИЗАЙН
ВЫСТАВОЧНАЯ КОМПАНИЯ

WWW.CRANE-EXPO.RU



СПТОКРАНЫ

СПЕЦТЕХНИКА И ПОДЪЕМНО-ТРАНСПОРТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ® scientific, technical and industrial journal
December 2022

25

Ю.В. СОКОЛОВА¹, инженер, старший преподаватель (yu.sokolova@narfu.ru);
В.В. НЕЛЮБОВА², д-р техн. наук (nelubova@list.ru);
А.М. АЙЗЕНШТАДТ¹, д-р хим. наук (a.isenshtadt@narfu.ru);
В.В. СТРОКОВА², д-р техн. наук (vvstrokova@gmail.com)

¹ Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова (163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17)

² Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

Реология грунтобетонных смесей на основе полимер-органического связующего с минеральным модификатором

К числу приоритетных задач государственной политики России относится развитие Арктической зоны, характеризующейся неблагоприятными природно-климатическими и инженерно-геологическими условиями, которые существенно усложняют развитие данной территории, в частности модернизацию транспортной инфраструктуры. Одним из эффективных способов устройства дорожного полотна является использование базовых грунтов, укрепленных или стабилизированных вяжущими и активными добавками с формированием грунтобетонной структуры с заданными физико-механическими характеристиками. Предварительно выполненными работами обоснована возможность использования в качестве комплексного укрепителя (органоминерального стабилизатора) глинистых грунтов полимер-органического связующего с минеральным модификатором. Исследования проводили на модельной системе грунта, полученной смешением песка и сапонитсодержащего материала и соответствующей по свойствам и составу супеси. В качестве органоминерального стабилизатора использовали комплекс, состоящий из глиоксаля, карбидного ила и коры. Выдвинута гипотеза о механизме структурообразования разработанной многокомпонентной грунтобетонной системы на основе модельного грунта, заключающемся в физико-химическом взаимодействии отдельных компонентов системы с постепенным переходом от пластичного к твердообразному состоянию и образованием периодической коллоидной структуры, устойчивой к внешним температурно-влажностным воздействиям и обладающей требуемыми в начальный период изготовления реологическими характеристиками. В этой связи целью данной работы являлась оценка структурно-механических особенностей модельных систем с органоминеральным стабилизатором, а именно реологических параметров как информативных и чувствительных показателей структурных трансформаций коллоидной системы в зависимости от ее состава, а также физико-механических свойств. Реотехнологические параметры определяли с помощью ротационного вискозиметра. Для установления закономерностей структурообразования в качестве реологической модели была выбрана модель Гершеля–Балкли. Полученные результаты показали, что все исследуемые дисперсные системы характеризуются тиксотропным типом течения и обладают промежуточными структурно-механическими свойствами, близкими к бингамовским твердообразным системам. Установлены закономерности влияния отдельных компонентов грунтобетонной смеси на реологические свойства модельного глинистого грунта. Доказано, что доминирующее воздействие на процессы структурообразования оказывает полимер-органическое связующее на основе механоактивированной коры и глиоксаля. При этом увеличение содержания водной дисперсионной среды на стабильность данных систем в начальный период практически не оказывает влияния: обеспечивается структурная прочность коагуляционных контактов, сформированных в результате физико-химического взаимодействия активных компонентов системы. Показано, что укрепление модельного глинистого грунта органоминеральным комплексом обеспечивает снижение оптимальной влажности системы в два раза с формированием грунтобетона с высоким запасом по прочности. Таким образом, в результате комплекса исследований дополнены теоретические представления о структурообразовании сложных грунтобетонных систем.

Ключевые слова: структурно-механические свойства, реология, модель Гершеля–Балкли, глинистый грунт, грунтобетон, органоминеральный стабилизатор, полимер-органическое связующее, предел текучести, эффективная вязкость, показатель консистенции, показатель характера течения, физико-механические характеристики.

Исследования выполнены в лаборатории кафедры материаловедения и технологии материалов БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием уникальной научной установки «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем» САФУ им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-23-00047.

Для цитирования: Соколова Ю.В., Нелюбова В.В., Айзенштадт А.М., Строкова В.В. Реология грунтобетонных смесей на основе полимер-органического связующего с минеральным модификатором // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 26–32.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-26-32>

Y.V. SOKOLOVA¹, Engineer, Senior Lecturer (yu.sokolova@narfu.ru);

V.V. NELYUBOVA², Doctor of Sciences (Engineering) (nelubova@list.ru);

A.M. AYZENSHTADT¹, Doctor of Sciences (Chemistry) (a.isenshtadt@narfu.ru);

V.V. STROKOVA², Doctor of Sciences (Engineering) (vvstrokova@gmail.com)

¹ Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov (17, Severnaya Dvina Embankment, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation)

² Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

Rheology of Soil-Concrete Mixtures Based on a Polymer-Organic Binder with a Mineral Modifier

The development of the Arctic zone, characterized by unfavorable natural-climatic and engineering-geological conditions, which significantly complicate the development of this territory, in particular the modernization of transport infrastructure, is among the priorities of the state policy of Russia. One of the effective ways to construct a roadbed is to use base soils, reinforced or stabilized with binders and active additives, with the formation of a soil-concrete structure with specified physical and mechanical characteristics. Preliminary executed works substantiate the possibility of using a polymer-organic binder with a mineral modifier (organo-mineral stabilizer) as a complex hardener for clay soils. The studies were carried out on a model soil system obtained by mixing sand and saponite-containing material. The model soil system corresponded to the properties and composition of sandy loam. A complex consisting of glyoxal, carbide sludge and bark was used as an organo-mineral stabilizer. A hypothesis has been put forward about the mechanism of structure formation of the developed multi-component soil concrete system based on a model soil, consisting in the physicochemical interaction of individual components of the system with a gradual transition from a plastic to a solid state and the formation of a periodic colloidal structure resistant to external temperature and humidity influences and having the rheological characteristics required in the initial period of manufacture. In this regard, the purpose of this work was to evaluate the structural and mechanical features of model systems with an organo-mineral stabilizer, namely, rheological parameters as informative and sensitive indicators of structural transformations of a colloidal system depending on its composition, as well as physical and mechanical properties. Rheotechnological parameters were determined using a rotary viscometer. To establish patterns of structure formation, the Herschel-Bulkley model was chosen as a rheological model. The results obtained showed that all the studied dispersed systems are characterized by a thixotropic flow type and have intermediate structural and mechanical properties close to Bingham solid systems. The regularities of the influence of individual components of the soil-concrete mixture on the rheological properties of the model clay soil have been established. It has been proven that a polymer-organic binder based on mechanically activated bark and glyoxal has a dominant effect on the processes of structure formation. At the same time, an increase in the content of an aqueous dispersion medium has practically no effect on the stability of these systems in the initial period: the structural strength of the coagulation contacts formed as a result of the physicochemical interaction of the active components of the system is ensured. It is shown that the strengthening of the model clay soil with an organo-mineral complex provides a two-fold decrease in the optimal moisture content of the system with the formation of soil concrete with a high margin of safety. Thus, as a result of a complex of studies, theoretical ideas about the structure formation of complex soil-concrete systems have been supplemented.

Keywords: structural and mechanical properties, rheology, Herschel-Bulkley model, clay soil, soil-concrete, organo-mineral stabilizer, polymer-organic binder, yield stress, effective viscosity, consistency index, flow behavior index, physical and mechanical characteristics.

The studies were carried out in the laboratory of the Department of Materials Science and Technology of Materials, BSTU named after V.G. Shukhov and using the unique scientific installation "Physical chemistry of the surface of nanodispersed systems" of NArFU named after M.V. Lomonosov with the financial support of the Russian Science Foundation grant No. 22-23-00047.

For citation: Sokolova Y.V., Nelyubova V.V., Ayzenshtadt A.M., StrokoVA V.V. Rheology of soil-concrete mixtures based on a polymer-organic binder with a mineral modifier. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 26–32. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-26-32>

К числу важных задач государственной политики Российской Федерации относится устойчивое и сбалансированное развитие территорий, что требует, в частности, модернизации транспортной инфраструктуры. В перечень приоритетных геостратегических территорий входит Арктическая зона, характеризующаяся неблагоприятными природно-климатическими и инженерно-геологическими условиями. Ввиду обозначенных особенностей развитие транспортной инфраструктуры в этих регионах сопряжено с рядом существенных сложностей. Одним из самых экономически, экологически и технологически эффективных способов устройства дорожного полотна является использование базовых грунтов, при необходимости укрепленных или стабилизированных, в том числе комплексно, для увеличения долговечности дорожной конструкции в целом. В результате формируется грунтобетон, представляющий собой смесь грунта с вяжущими и/или активными добавками различного состава, позволяющими за счет образования физических и химических связей между частицами грунта создавать структуру с заданными физико-механическими характеристиками [1–5]. При этом могут быть использованы как традиционные для строительной отрасли вяжущие и добавки, так и техногенное региональное сырье.

Предварительно выполненными работами обоснована возможность использования полимер-органического связующего с минеральным модификатором

в качестве комплексного укрепителя для оснований дорог и инженерных коммуникаций в отдаленных и труднодоступных северных и арктических регионах [6, 7].

Грунты Архангельской области относятся преимущественно к глинистым, одной из разновидностей которых являются супеси с числом пластичности от 0,01 до 0,07. При этом минеральный состав таких грунтов, как правило, характеризуется наличием кварца как преобладающего минерала, а также разнообразием тонкодисперсной глинистой компоненты, в частности сапонита.

Руководствуясь известными данными по свойствам и составу региональных грунтов [8], исследования проводили на модельных составах, полученных смешиванием в лабораторных условиях песка (месторождение «Краснофлотский-Запад», модуль крупности $M_k=1,1$) и сапонитсодержащего материала (ССМ), формируемого как отход промышленного обогащения руд месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова. В результате получена супесь с числом пластичности 0,02 как наиболее представительный тип грунта Архангельского региона. Оптимальная влажность грунта составила 11%.

В качестве органоминерального стабилизатора предлагается использовать комплекс, состоящий из глиоксаля (производство ООО «Новохим», г. Томск), карбидного ила (отход гашения карбида кальция при

производстве ацетилена) и коры (*Pinus Silvestris* L). Карбидный ил ввиду его высокой исходной влажности (более 90%) высушивали до постоянной массы и далее просеивали для исключения конгломератов, сформированных при сушке. Подготовка коры заключалась в извлечении водорастворимых экстрактивных веществ путем водной экстракции с последующим сухим измельчением для активации поверхностных центров лигнина до достижения метастабильного тонкодисперсного состояния с формированием системы со средним размером частиц до 5 мкм ($5 \cdot 10^{-6}$ м).

Очевидно, что структурообразование грунтобетона с органоминеральным комплексом, являющегося гетерогенной дисперсной системой, состоящей из дисперсной фазы в виде порошковых компонентов (песок, ССМ, кора, карбидный ил) и дисперсионной среды в виде водного раствора глиоксала как жидкости затворения, будет связано с физико-химическим взаимодействием отдельных компонентов системы, в результате чего будет происходить постепенный переход от пластичного к твердообразному состоянию, которое характеризуется образованием периодической коллоидной структуры, устойчивой к внешним температурно-влажностным воздействиям и обладающей требуемыми в начальный период изготовления реологическими характеристиками. В этой связи целью настоящего исследования являлась оценка структурно-механических особенностей модельных систем с органоминеральным стабилизатором, а именно реологических параметров как информативных и чувствительных показателей структурных трансформаций коллоидной системы в зависимости от ее состава [9–13], а также физико-механических свойств согласно стандартизированным методикам. Расчетный состав модельной системы грунтобетона на 1 м³ представлен в табл. 1.

На первоначальном этапе осуществляли оценку реологии модельных систем. Поскольку определение реологических параметров при оптимальной влажности невозможно ввиду недостатка дисперсионной среды и формирования вязкопластичной системы, в работе съемку проводили при водотвердых отношениях, равных 2,4 и 3. Кроме того, для сохранения седиментационной устойчивости системы, т. е. для предотвращения расслоения смеси и отделения крупного заполнителя с его осаждением, песок был исключен из эксперимента, а исследуемый грунт представлял полностью сапонитсодержащий материал, по числу пластичности соответствующий глине, с сохранением оптимального соотношения компонентов модельной системы грунтобетона (табл. 1).

Реотехнологические параметры определяли с помощью ротационного вискозиметра Rheotest RN4.1 с использованием измерительной системы «цилиндр—цилиндр».

Для установления влияния отдельных компонентов на структурообразование дисперсной системы были изучены следующие комбинации:

Таблица 1
Table 1

Состав модельной системы грунтобетона
Composition of the soil-concrete model

Компонент	Количество, кг/м ³
Модель глинистого грунта, включающая:	1510
песок (П)	1308
сапонитсодержащий материал (С)	202
Полимер-органическое связующее, включающее:	289
глиоксаль 40% р-р (Г)	17
кора (К)	272
Минеральный модификатор – карбидный ил (КИ)	152

1. Сапонитсодержащий материал (С).
2. Сапонитсодержащий материал и глиоксаль (С+Г).
3. Сапонитсодержащий материал и карбидный ил (С+КИ).
4. Сапонитсодержащий материал, глиоксаль и кора (С+Г+К).
5. Сапонитсодержащий материал, глиоксаль, кора и карбидный ил (С+Г+К+КИ).

Приготовление образцов заключалось в последовательном смешивании сначала сухих компонентов с последующим добавлением жидкости затворения, включающей воду и 40%-й водный раствор глиоксала (опционно), и тщательном перемешивании полученной смеси с помощью верхнеприводной мешалки Ika RW 16.

На основании полученных с помощью ротационного вискозиметра экспериментальных данных были построены кривые течения и описаны деформационные процессы в рассматриваемых дисперсных системах. Для установления закономерностей структурообразования в качестве реологической модели была выбрана модель Гершеля–Балкли [14, 15]. Предел текучести P_{τ} определяли графическим способом путем экстраполяции участка кривой функциональной зависимости напряжения сдвига (P) от градиента скорости сдвига (γ) $P=f(\gamma)$, характеризующегося резким подъемом и увеличением угла наклона, к оси напряжения. Точка пересечения с осью ординат соответствует кажущемуся значению предела текучести. Для определения показателей k и n графические зависимости вида $P=f(\gamma)$ описывали степенной функцией в соответствии с уравнением (1):

$$P - P_{\tau} = k\gamma^n, \quad (1)$$

где P_{τ} – предел текучести или когезия, критическое напряжение, необходимое для инициирования течения и характеризующее прочность структуры, Па (Н/м²); k – показатель консистенции, описывающий вязкость только в динамическом состоянии течения при низких скоростях сдвига и являющийся мерой количества твердых веществ в растворе для высоких скоростей сдвига; n – показатель характера/режима течения, указывающий на степень отклоне-

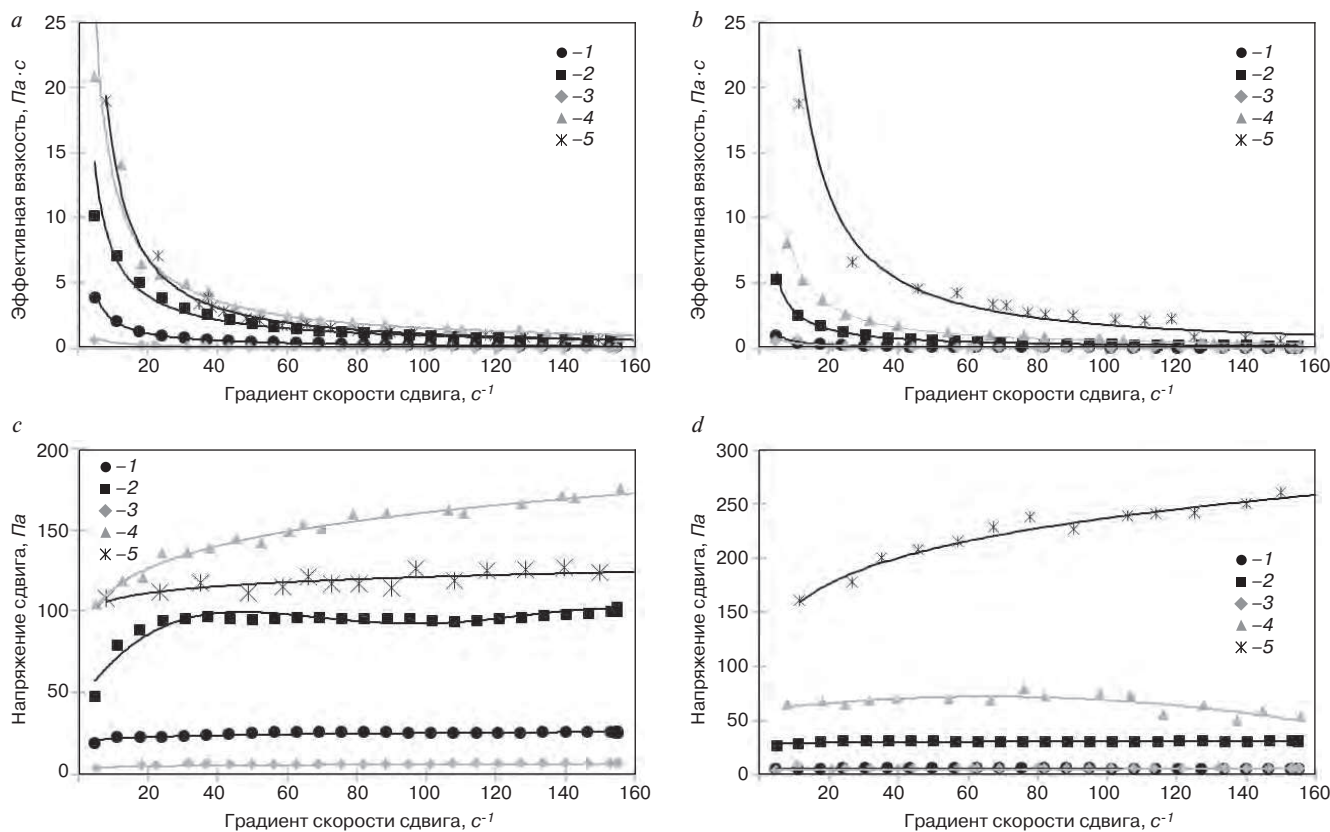


Рис. 1. Реология дисперсных систем в зависимости от их состава при В/Т: *a*, *c* = 2,4; *b*, *d* = 3; 1 – С; 2 – С+Г; 3 – С+КИ; 4 – С+Г+К; 5 – С+Г+К+КИ
 Fig. 1. Rheology of dispersed systems depending on their composition at W/S: *a*, *c* = 2.4, *b*, *d* = 3; 1 – S; 2 – S+G; 3 – S+CS; 4 – S+G+B; 5 – S+G+B+CS

ния свойств жидкости от ньютоновской и на степень разжижения системы при сдвиге.

Значения эффективной вязкости (η_{\max} , η_{\min} , $\Delta\eta_{\text{эфф}}$) определяли с помощью функциональной зависимости вида $\eta=f(\dot{\gamma})$.

Реологические кривые, представленные на рис. 1, описывают типичное поведение дисперсных систем и имеют сходный характер течения, отличающийся только интенсивностью изменения реологических параметров. Разделение реологических кривых на участки и их анализ позволили выявить структурно-механические особенности исследуемых смесей.

Все исследуемые дисперсные системы характеризуются тиксотропным типом течения, заключающимся в плавном снижении вязкости при увеличении градиента скорости сдвига и восстановлении прочности после снятия динамических воздействий. В области малых значений градиента скорости сдвига (до 18 c^{-1}) система отличается максимальной начальной вязкостью, которая характерна для неразрушенной структуры исследуемой смеси. Это обусловлено в первую очередь насыщением глинистой компоненты водной дисперсионной средой ввиду ее высокой сорбционной емкости вследствие пакетного строения с формированием своеобразного недостатка жидкости как технологической смазки, обеспечивающей свободное распределение твердых частиц в объеме без конгломерации. В результате

формируются условия для физического взаимодействия твердой фазы с образованием коагуляционных или переходных контактов. Так, начальная вязкость системы, представляющей модель укрепленного грунта, почти в пять раз превышает аналогичный показатель для сапонитсодержащего материала без добавок независимо от величины водотвердого отношения.

Однако ввиду малой прочности таких связей, происходит их быстрое разрушение уже при воздействии небольших сдвиговых усилий. Увеличение градиента скорости сдвига ($\dot{\gamma}=18\text{--}100 \text{ c}^{-1}$) иллюстрируется уменьшением эффективной вязкости, которая соответствует различным степеням разрушения структуры системы. Интервал $100\text{--}155 \text{ c}^{-1}$ сопровождается дальнейшим уменьшением вязкости до установления практически постоянного значения, что характеризуется началом течения системы. Кроме того, следует отметить, что анализ кривых течения для созданной модели грунта (С) показал типичное реологическое поведение дисперсных глинистых систем, которые в соответствии с классификацией по реологическим свойствам (пределу текучести) относятся к жидкообразным телам, характеризующимся нелинейной зависимостью напряжения сдвига от скорости деформации и непостоянным значением эффективной вязкости.

Увеличение водотвердого отношения с 2,4 до 3 практически не меняет характер течения дисперсных

Таблица 2
Table 2

Реологические характеристики структурированных систем
Rheological characteristics of structured systems

В/Т	Состав	P_t , Па (Н/м ²)	η_{\min} , Па·с	η_{\max} , Па·с	$\Delta\eta_{\text{эфф}}$, Па·с	k	n	R^2
2,4	С	21,82	0,163	3,897	3,734	18,947	0,063	0,99
	С+Г	78,95	0,646	10,11	9,464	56,558	0,118	0,99
	С+КИ	5,34	0,041	0,668	0,627	3,358	0,129	0,99
	С+Г+К	129,31	0,745	20,77	20,025	129,65	0,027	0,99
	С+Г+К+КИ	104,36	0,412	18,95	18,538	215,59	-0,145	0,98
3,0	С	5,68	0,03	0,981	0,951	6,228	-0,045	0,99
	С+Г	27,87	0,198	5,284	5,086	27,528	0,023	0,99
	С+КИ	4,53	0,032	0,67	0,638	3,643	0,065	0,97
	С+Г+К	62,45	0,242	8,032	7,79	127,26	-0,184	0,96
	С+Г+К+КИ	208,93	0,205	18,7	18,495	857,8	-0,35	0,89

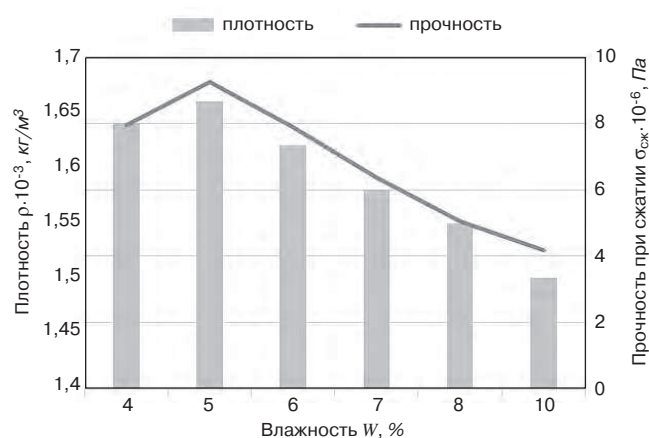


Рис. 2. Физико-механические характеристики грунтобетона на основе модельной системы грунта
Fig. 2. Physical and mechanical characteristics of soil-concrete based on the soil model

систем: отмечается плавное снижение начальной вязкости до минимального значения (рис. 1, *b*). Отличия выражаются лишь в значениях начальной вязкости модельных систем за исключением модельной системы грунтобетона: увеличение доли дисперсионной среды не изменяет начальную вязкость системы, что связано с высокой структурной прочностью коагуляционной системы, сформированной в результате взаимодействия отдельных компонентов модели грунтобетона.

При добавлении в систему тонкодисперсной коры (составы С+Г+К, С+Г+К+КИ) не наблюдается ярко выраженной ползучести (отсутствует характерный участок на реологической кривой) и не достигается динамического предельного напряжения сдвига в заданных экспериментальных условиях, соответствующего полному разрушению системы, что обусловлено, вероятнее всего, образованием фазовых контактов между частицами грунта за счет взаимодействия компонентов (глиоксаля и лигнина механоактивированной коры) полимер-органического связующего.

Аппроксимация полученных зависимостей напряжения сдвига от градиента скорости сдвига (рис. 1, *c, d*)

степенной функцией показала высокое значение коэффициента достоверности ($R=0,94-0,99$). Полученные значения реологических параметров P_t , k , n , η_{\max} , η_{\min} и $\Delta\eta_{\text{эфф}}$ структурированных систем представлены в табл. 2.

Предел текучести, изменение эффективной вязкости и показатель консистенции увеличиваются в ряду (С+КИ) → С → (С+Г) → (С+Г+К) → (С+Г+К+КИ). Значения данных параметров для системы «сапонитсодержащий материал – карбидный ил» по сравнению с исходным глинистым компонентом отличаются незначительно, что объясняется снижением доли высокосорбирующего компонента путем его замены на дисперсный минеральный компонент с меньшей удельной поверхностью.

Исследуемые системы обладают промежуточными структурно-механическими свойствами ($n=-0,35-0,129$), близкими к бингамовским твердообразным системам. Они отличаются небольшим пределом текучести, а при развитии деформации ведут себя как структурированные жидкости (неньютоновские жидкости).

Анализ физико-механических характеристик грунтобетона, полученного на основе модельного грунта с использованием полимер-органического связующего и минеральных добавок, подтверждает данные о структурировании системы в результате физико-химического взаимодействия отдельных ее составляющих. Так, введение комплекса органических и неорганических компонентов обеспечивает снижение оптимальной влажности в два раза: с 11 до 5% (рис. 2). При этом обеспечивается существенный рост прочности системы. Тем не менее даже при влажности, соответствующей оптимальной влажности исходного модельного грунта, обеспечиваются требуемые нормативно-прочностные показатели системы – не менее 4 МПа ($4 \cdot 10^6$ Н/м²).

Таким образом, в работе установлены закономерности влияния отдельных компонентов грунтобетонной смеси на реологические свойства модельного глинистого грунта. Доказано, что доминирующее воздействие на процессы структурообразования ока-

зывает полимер-органическое связующее на основе механоактивированной коры и глиоксаля. При этом увеличение содержания водной дисперсионной среды на стабильность данных систем в начальный период практически не оказывает влияния: обеспечивается структурная прочность коагуляционных контактов, сформированных в результате физико-химического взаимодействия активных компонентов

Список литературы

1. Иващенко Ю.Г., Мамешов Р.Т., Эминов Р.Н., Магомедов Ш.М. Структурообразование строительных композиционных материалов на основе местного сырья, модифицированных добавками полифункционального назначения // *Техническое регулирование в транспортном строительстве*. 2019. № 6 (39). С. 306–311.
2. Косенко С.А., Котова И.А., Акимов С.С. Технико-экономическое обоснование устройства защитных подбалластных слоев из грунтобетона при тяжеловесном движении поездов // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2021. Т. 23. № 1. С. 161–174. DOI: 10.31675/1607-1859-2021-23-1-161-174
3. Пичугин А.П., Чесноков Р.А., Тамарова В.С., Пивкина А.Д. Укрепление дорожных грунтовых оснований минеральными вяжущими с дисперсными добавками // *Дальний Восток: проблемы развития архитектурно-строительного комплекса*. 2021. Т. 1. № 1. С. 178–183.
4. Романенко И.И., Петровнина И.Н., Пинт Э.М., Шарипков А.Д. Особенности технологии строительства дорожного основания // *Дневник науки*. 2020. № 2 (38). С. 12.
5. Долев А.А., Алексеев В.А., Баженова О.Ю. Подбор расходов материалов для создания грунтоцементных свай в сложных инженерно-геологических условиях // *Строительство и реконструкция*. 2022. № 1 (99). С. 110–119. DOI: 10.33979/2073-7416-2022-99-1-110-119
6. Соколова Ю.В., Айзенштадт А.М. Оценка дисперсионного взаимодействия в алюмосиликатной системе под действием органической добавки // *Физика и химия обработки материалов*. 2017. № 4. С. 83–88.
7. Соколова Ю.В., Айзенштадт А.М., Королев Е.В., Чибисов А.А. Оценка влияния рецептурных факторов на структурообразование полимер-органического связующего // *Строительные материалы*. 2020. № 9. С. 27–36. DOI: 10.31659/0585-430X-2020-784-9-27-36
8. Инженерная геология России. Т. 1. Грунты России: Монография / Под ред. В.Т. Трофимова, Е.А. Вознесенского, В.А. Королева. М.: КДУ, 2011. 672 с.
9. Нелюбова В.В., Усиков С.А., Строкова В.В., Нецвет Д.Д. Состав и свойства самоуплотняющегося бетона с использованием комплекса модификаторов // *Строительные материалы*. 2021.

системы. Показано, что укрепление модельного глинистого грунта органоминеральным комплексом обеспечивает существенное снижение оптимальной влажности системы с формированием грунтобетона с высоким запасом прочности.

В результате комплекса исследований дополнены теоретические представления о структурообразовании сложных грунтобетонных систем.

References

1. Ivashchenko Yu.G., Mameshov R.T., Eminov R.N., Magomedov Sh.M. Structuration of building composite materials based on local raw materials by modifying polyfunctional assignment additives. *Tekhnicheskoe regulirovanie v transportnom stroitel'stve*. 2019. No. 6 (39), pp. 306–311. (In Russian).
2. Kosenko S.A., Kotova I.A., Akimov S.S. Feasibility studies of protective sub-ballast soil-cement layers at heavy-train traffic. *Vestnik of the Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering*. 2021. Vol. 23. No. 1, pp. 161–174. (In Russian). DOI: 10.31675/1607-1859-2021-23-1-161-174
3. Pichugin A.P., Chesnokov R.A., Tamarova V.S., Pivkina A.D. Strengthening of road soil bases with mineral binders with dispersed additives. *Dal'nii Vostok: problemy razvitiya arkhitekturno-stroitel'nogo kompleksa*. 2021. Vol. 1. No. 1, pp. 178–183. (In Russian).
4. Romanenko I.I., Petrovnina I.N., Pint E.M., Sharipkov A.D. Features of the technology of building a road base. *Dnevnik nauki*. 2020. No. 2 (38), pp. 12. (In Russian).
5. Dolev A.A., Alekseev V.A., Bazhenova O.Yu. Selection of concrete formulations for the creation of soil-cement piles in difficult engineering and geological conditions. *Stroitel'stvo i rekonstruktsiya*. 2022. No. 1 (99), pp. 110–119. (In Russian). DOI: 10.33979/2073-7416-2022-99-1-110-119
6. Sokolova Yu.V., Ayzenshtadt A.M. Evaluation of dispersion interaction in aluminum silicate system under the influence of organic additive. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2017. No. 4, pp. 83–88. (In Russian).
7. Sokolova Yu.V., Aizenshtadt A.M., Korolev E.V., Chibisov A.A. Evaluation of the influence of prescription factors on the structure formation of polymer-organic binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 9, pp. 27–36. (In Russian). DOI: 10.31659/0585-430X-2020-784-9-27-36
8. *Inzhenernaya geologiya Rossii. T. 1. Grunty Rossii. Pod. red. V.T. Trofimova, E.A. Voznesenskogo, V.A. Koroleva* [Engineering geology of Russia. Vol. 1. Soils of Russia. Edited by V.T. Trofimov, E.A. Voznesenskii, V.A. Korolev]. Moscow: KDU. 2011. 672 p.
9. Nelyubova V.V., Usikov S.A., Stroкова V.V., Netsvet D.D. Composition and properties of self-compacting concrete using a complex of modifiers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 12, pp. 48–54. (In Russian). DOI: 10.31659/0585-430X-2021-798-12-48-54

- № 12. С. 48–54. DOI: 10.31659/0585-430X-2021-798-12-48-54
10. Ni H., Huang Y. Rheological study on influence of mineral composition on viscoelastic properties of clay. *Applied Clay Science*. 2020. Vol. 187, pp. 105493. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105493
 11. Morariu S., Teodorescu M., Bercea M. Rheological investigation of polymer/clay dispersions as potential drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2022. Vol. 210, pp. 110015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.110015>
 12. Lin Y., Qin H., Guo J., Chen J. Rheology of bentonite dispersions: Role of ionic strength and solid content. *Applied Clay Science*. 2021. Vol. 214, pp. 106275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106275>
 13. Shakeel A., Kirichek A., Chassagne C. Rheology and yielding transitions in mixed kaolinite/bentonite suspensions. *Applied Clay Science*. 2021. Vol. 211, pp. 106206. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106206>
 14. Tsugawa J.K., de Oliveira Romano R.C., Pileggi R.G., Boscov M.E.G. Review: Rheology concepts applied to geotechnical engineering. *Applied Rheology*. 2019. No. 29(1), pp. 202–221. DOI: <https://doi.org/10.1515/arh-2019-0018>
 15. Deng S., Kang C., Bayat A., Barr K., Trovato C. Rheological properties of clay-based drilling fluids and evaluation of their hole-cleaning performances in horizontal directional drilling. *Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice*. 2020. No. 11 (3), pp. 04020031. DOI: 10.1061/(ASCE)PS.1949-1204.0000475
 10. Ni H., Huang Y. Rheological study on influence of mineral composition on viscoelastic properties of clay. *Applied Clay Science*. 2020. Vol. 187, pp. 105493. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105493
 11. Morariu S., Teodorescu M., Bercea M. Rheological investigation of polymer/clay dispersions as potential drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2022. Vol. 210, pp. 110015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.110015>
 12. Lin Y., Qin H., Guo J., Chen J. Rheology of bentonite dispersions: Role of ionic strength and solid content. *Applied Clay Science*. 2021. Vol. 214, pp. 106275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106275>
 13. Shakeel A., Kirichek A., Chassagne C. Rheology and yielding transitions in mixed kaolinite/bentonite suspensions. *Applied Clay Science*. 2021. Vol. 211, pp. 106206. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106206>
 14. Tsugawa J.K., de Oliveira Romano R.C., Pileggi R.G., Boscov M.E.G. Review: Rheology concepts applied to geotechnical engineering. *Applied Rheology*. 2019. No. 29(1), pp. 202–221. DOI: <https://doi.org/10.1515/arh-2019-0018>
 15. Deng S., Kang C., Bayat A., Barr K., Trovato C. Rheological properties of clay-based drilling fluids and evaluation of their hole-cleaning performances in horizontal directional drilling. *Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice*. 2020. No. 11 (3), pp. 04020031. DOI: 10.1061/(ASCE)PS.1949-1204.0000475

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:



ПРАВИТЕЛЬСТВО
УДМУРТСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

СОЮЗ
«ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ
ПАЛАТА УДМУРТСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ»

АДМИНИСТРАЦИЯ
ГОРОДА ИЖЕВСКА

СОЮЗ
СТРОИТЕЛЕЙ УР

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР ФОРУМА



УДМУРТСКИЙ
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ
КЛАСТЕР

ОРГАНИЗАТОР



УДМУРТИЯ
ВЫСТАВОЧНЫЙ
ЦЕНТР

ТЕМАТИЧЕСКИЕ РАЗДЕЛЫ:

- Строительные технологии • Строительные и отделочные материалы • Инструмент • Бытовое и промышленное климатическое оборудование • Дизайн и архитектура
- Технологии для сферы ЖКХ и благоустройства территории
- Всё для освещения и энергосбережения
- Мебель и деревообработка • Новостройки • Банковские услуги • Услуги строительно-монтажных работ, по дизайну интерьера и декорированию

**ГОРОД
XXI
ВЕКА**

ФОРУМ СТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
12-14 апреля / 2023 / Ижевск

16+

**ПРИГЛАШАЕМ
К УЧАСТИЮ!**

БРОНИРОВАНИЕ СТЕНДОВ: 8-912-856-13-93
evgenia@vcudm.ru | сайт форума: stroy-udm.ru

УДК 625.7

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-33-37>

А.Ф. ГАЛКИН¹, д-р техн. наук (afgalkin@mail.ru);
 В.Ю. ПАНКОВ², канд. геол.-минер. наук (pankov1956@gmail.ru),
 Е.О. ЖИРКОВА², магистрант (coluwka@mail.ru)

¹ Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН (677010, г. Якутск, ул. Мерзлотная, 36)

² Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова (677027, г. Якутск, ул. Белинского, 58)

Теплопроводность гравийного слоя дорожной одежды

Одним из важных параметров, определяющих технические решения при проектировании автомобильных дорог в криолитозоне, является термическое сопротивление конструктивных слоев дорожных одежд и дорожного основания. Целью настоящих исследований являлась количественная оценка влияния степени заполнения пор в гравийной подсыпке дорожной одежды льдом или песком на значение коэффициента теплопроводности льдогравийной и песчано-гравийной смеси. Для анализа использовалась классическая формула расчета коэффициента теплопроводности (формула К. Лихтенеккера) для трехкомпонентной смеси. Рассмотрены варианты заполнения порового пространства гравийного слоя льдом и песком различной влажности. Показано, что подбором заполнителя порового пространства гравийной подсыпки можно существенно изменить термическое сопротивление конструктивного слоя дорожного основания или одежды. Это, в свою очередь, позволит регулировать температурный режим дорог, не прибегая к созданию новых конструктивных слоев. Результаты численных расчетов представлены в виде 2D- и 3D-графиков, которые позволяют наглядно оценить влияние материала и степени заполнения им порового пространства на коэффициент теплопроводности смеси. Наличие графика позволяет оперативно оценить возможные варианты изменения коэффициента теплопроводности конструктивного слоя и принять правильное, обоснованное техническое решение при проектировании. Например, обосновать необходимость использования специального теплозащитного слоя в дорожной одежде.

Ключевые слова: автомобильная дорога, многолетняя мерзлота, прогноз, глубина оттаивания, льдистость, коэффициент теплопроводности, пористость, гравийная подсыпка, дорожная одежда, термическое сопротивление.

Для цитирования: Галкин А.Ф., Панков В.Ю., Жиркова Е.О. Теплопроводность гравийного слоя дорожной одежды // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 33–37. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-33-37>

A.F. GALKIN¹, Doctor of Sciences (Engineering) (afgalkin@mail.ru);

V.Yu. PANKOV², Candidate of Sciences (Geology and Mineralogy) (pankov1956@gmail.ru),

E.O. ZHIRKOVA², Graduate Student (coluwka@mail.ru)

¹ Melnikov Permafrost Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences (36, Merzlotnaya Street, Yakutsk, 677010, Russian Federation)

² North-Eastern Federal University (58, Belinskogo Street, Yakutsk, 677027, Russian Federation)

Thermal Conductivity of The Gravel Pavement Layer

Among the important parameters determining the technical solutions in design of roads in the permafrost area is the thermal resistance of the structural layers of road pavement and the road foundation. The purpose of the present research was to quantify the effect of the degree to which pores in the in the gravel bedding of the road structure are filled with ice or sand on the value of the thermal conductivity coefficient of the ice-gravel and sand-gravel mixture. For the analysis, the classical formula for calculating the thermal conductivity coefficient (K. Lichtenecker's formula) of a three-component mixture was used. Cases of filling the pores in the gravel bedding with ice and sand of different humidity were considered. It is shown that by selecting a particular filler of the pores of the gravel bedding, it is possible to significantly alter the thermal resistance of the structural layer of the road foundation or structure. This, in turn, allows to regulate the temperature regime of the roads without resorting to the creation of new structural layers. The results of numerical calculations are presented in the form of 2D and 3D graphs which allows to visually assess the effect of the material and the degree of filling of the pores on the thermal conductivity coefficient of the mixture. The graph allows to quickly assess the possible variation in the thermal conductivity coefficient of the structural layer and to select a correct, reasonable technical solution during the design. For example, to justify the need for the use of a special thermal protection layer in the pavement.

Keywords: road, permafrost, forecast, thaw depth, ice content, thermal conductivity coefficient, porosity, gravel filling, road clothing, thermal resistance.

For citation: Galkin A.F., Pankov V.Yu., Zhirkova E.O. Coefficient of thermal conductivity of the gravel pavement layer. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 33–37. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-33-37>

Эффективность и надежность эксплуатации автомобильных дорог в криолитозоне во многом определяется тепловым фактором, который вызывает такие негативные процессы, как морозобойное растрескивание дорожных одежд, морозное пучение грунтовых оснований и прочие криогенные явления, осложняющие эксплуатацию дорог регионального и федерального уровня. Например, в работах [1, 2] отмечается, что автомобильные дороги в г. Якутске постоянно разрушаются из-за морозобойного растрескивания в осенне-зимний период и их ежегодный ремонт требу-

ет существенных экономических затрат. Аналогичные явления наблюдаются и на дорогах криолитозоны федерального уровня, где происходят постоянные нарушения норм эксплуатации и возникают аварийные ситуации из-за образования наледей, пучения грунтов дорожных оснований и возникновения морозобойных трещин [3–5]. Поэтому важно уже на стадии проектирования определить степень возможного воздействия криогенных процессов на дорожные одежды и основания и разработать превентивные меры по минимизации их негативного влияния на

надежность эксплуатации дорог в различных климатических и геокриологических зонах. При этом одной из важных теплофизических характеристик, определяющих интенсивность протекания тепловых процессов в конструктивных слоях дорожных одежд и оснований, является коэффициент теплопроводности используемых строительных материалов [6–8]. Целью настоящих исследований являлась количественная оценка влияния степени заполнения пор в гравийной подсыпке дорожного основания льдом или песком на значение коэффициента теплопроводности льдо-гравийной и песчано-гравийной смеси. Достижение цели должно помочь ответить на вопрос, имеет ли смысл для конкретной инженерной задачи пытаться изменить теплофизические свойства конструктивного слоя, используя различные материалы для заполнения порового пространства или целесообразнее использовать новые конструктивные слои из материалов с заданными свойствами. Иными словами, возможно ли обеспечить необходимые теплофизические характеристики, такие, например, как термическое сопротивление конструктивных слоев, коэффициент теплоусвоения и тепловая массивность дорожной одежды, изменяя свойства гравийных подсыпок с помощью различных наполнителей. Количественный анализ и степень изменения этих характеристик, которые напрямую зависят от степени изменения коэффициента теплопроводности, должны дать ответ на это вопрос.

Методы

Используя известные методологические подходы к определению коэффициентов теплопроводности многокомпонентных смесей [10–14], и в частности формулу К. Лихтенеккера [12], расчетную формулу для нахождения коэффициента теплопроводности льдогравийной смеси при заполнении части порового пространства подсыпки льдом можно записать в виде:

$$\lambda_{см} = (\lambda_0^{0,6})(\lambda_b^{0,4-W})(\lambda_l^W), \quad (1)$$

где $\lambda_{см}$, λ_b , λ_l – коэффициенты теплопроводности льдо-гравийной смеси, воздуха и льда соответственно, Вт/(м·К); W – степень заполнения пор гравийной подсыпки льдом, д. е.

При получении формулы (1) авторами принято, что средняя пористость гравийной подсыпки составляет 40% (гексагональная модель укладки гравия). Соответственно при отсутствии льда подсыпка представляет гравийно-воздушную смесь, где в 1 м³ смеси 60% занимает собственно гравий, а остальное пространство – это поры, заполненные влажным воздухом. В дальнейших расчетах полагалось, что коэффициент теплопроводности влажного воздуха равен 0,05 Вт/(м·К), а коэффициент теплопроводности льда равен 2,2 Вт/(м·К).

Формулу (1) можно записать в более общем виде, введя параметр пористости p , который зависит от принятой модели (вида) укладки гравийной смеси:

$$\lambda_{см} = (\lambda_0^p)(\lambda_b^{1-p-W})(\lambda_l^W). \quad (2)$$

Параметр p зависит от типа укладки гравия [10, стр. 13, рис. 1.2]. При наиболее плотной тетраэдрической укладке он равен 0,26. При средней уплотненной (наиболее типичный вид укладки) – гексагональной укладке – 0,4. При рассыпчатой форме укладки обычно принимается кубическая модель, для которой коэффициент пористости равен приблизительно 0,47.

Представляет практический интерес определить степень увеличения коэффициента теплопроводности гравийной подсыпки при заполнении порового пространства материалом с различным коэффициентом теплопроводности. Для этого введем параметр β , который определим по формуле:

$$\beta = (\lambda_b^{0,4-W})(\lambda_l^W)/(\lambda_0^{0,4}) = (\lambda_l^W)/(\lambda_b^W) = (\lambda_l/\lambda_b)^W, \quad (3)$$

где λ_l – коэффициент теплопроводности материала, заполняющего поры гравийной подсыпки, Вт/(м·К).

Результаты и обсуждение

Для достижения цели по вышеприведенным формулам были проведены варианты расчеты, результаты которых представлены в виде 2D- и 3D-графиков на рис. 1–4. На рис. 1 представлена зависимость коэффициента теплопроводности гравийно-ледяной подсыпки $\lambda_{см}$, Вт/(м·К) от степени заполнения пор льдом (W , д. е.) и коэффициента теплопроводности гравия λ_0 , Вт/(м·К).

Из графиков на рис. 1 видно, что с увеличением степени заполнения пор льдом коэффициент теплопроводности смеси существенно увеличивается во всем рассмотренном диапазоне изменения коэффициента теплопроводности гравия. Причем чем больше значение коэффициента теплопроводности гравия, тем эта зависимость сильнее. На рис. 2 представлены 3D-графики, которые наглядно демонстрируют эту закономерность (см. область синего и коричневого цвета на рис. 2).

На рис. 3 представлены кривые, характеризующие зависимость степени изменения коэффициента теплопроводности гравийной подсыпки при разной степени заполнения порового пространства (W , д. е.) льдом, $\lambda=2,2$ Вт/(м·К), влажным песком, $\lambda=1$ Вт/(м·К) и сухим песком, $\lambda=0,5$ Вт/(м·К).

Анализ графиков рис. 3 позволяет сделать вывод, что чем больше коэффициент теплопроводности материала, заполняющего поровое пространство смеси, и чем больше степень заполнения, тем степень увеличения коэффициента теплопроводности смеси будет больше. Так, при заполнении пор сухим песком в интервале изменения параметра W от 0,3 до 0,4 степень увеличения изменяется с 2 до 2,5. А при заполнении льдом – с 3,1 до 4,5, что почти в три раза больше. При уменьшении значения параметра W эта закономерность сохраняется, но количественно менее выражена.

На рис. 4 представлены трехмерные графики, наглядно демонстрирующие данную закономерность:

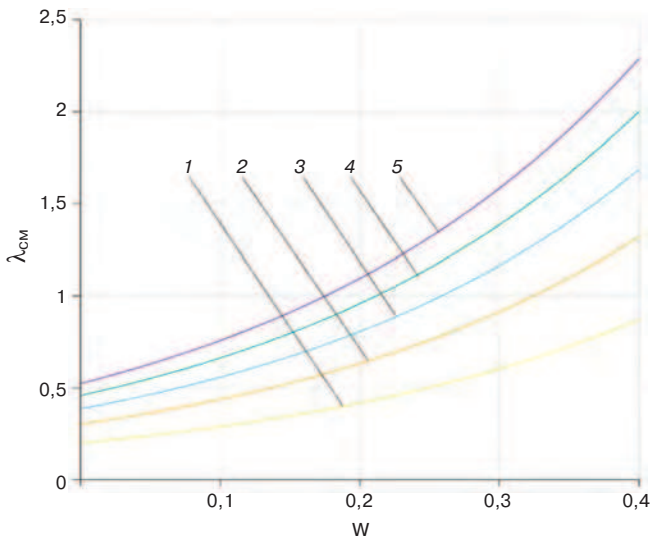


Рис. 1. Коэффициент теплопроводности гравийно-ледяной смеси в зависимости от степени заполнения пор льдом (W , д. е.) и коэффициент теплопроводности гравия λ_0 , Вт/(м·К): 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2; 5 – 2,5

Fig. 1. Coefficient of thermal conductivity of the gravel-ice mixture depending on the degree of filling of the pores with ice (W , d. e.) and the coefficient of thermal conductivity of gravel λ_0 , W/(m·K): 1 – 0.5; 2 – 1.0; 3 – 1.5; 4 – 2.0; 5 – 2.5

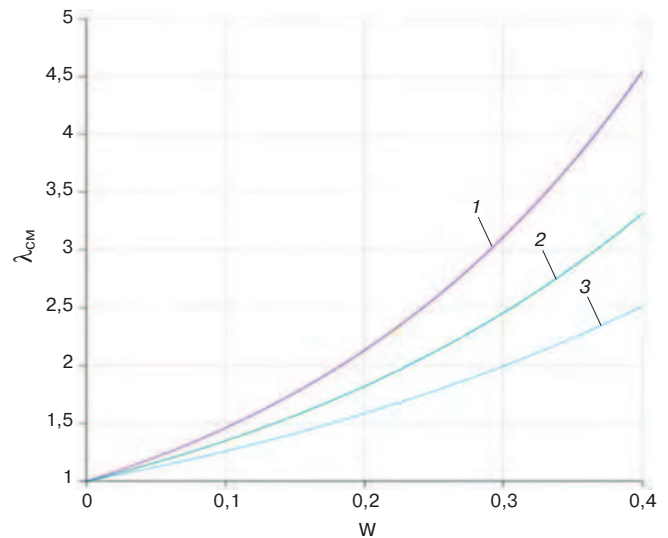


Рис. 3. Степень изменения коэффициента теплопроводности гравийной подсыпки при разной степени заполнения порового пространства (W , д. е.): 1 – льдом, $\lambda=2,2$ Вт/(м·К); 2 – влажным песком, $\lambda=1$ Вт/(м·К); 3 – сухим песком, $\lambda=0,5$ Вт/(м·К)

Fig. 3. The degree of change in the coefficient of thermal conductivity of gravel filling with different degrees of filling of the pore space (W , d. e.): 1 – ice $\lambda=2.2$ W/(m·K); 2 – wet sand $\lambda=1$ W/(m·K); 3 – dry sand $\lambda=0.5$ W/(m·K)

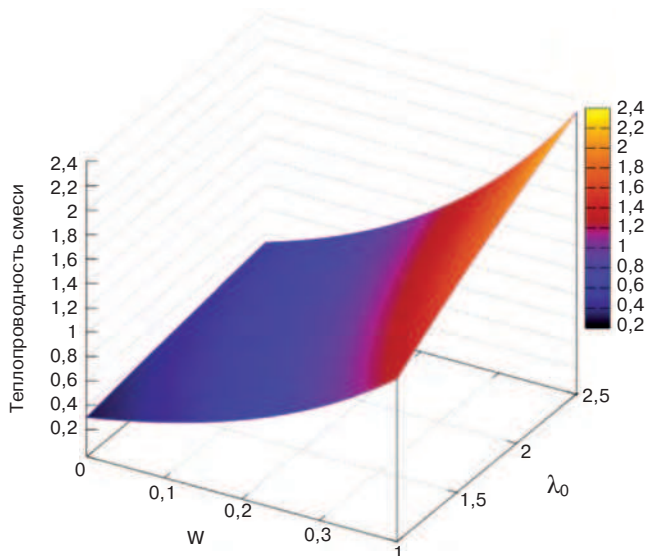


Рис. 2. Коэффициент теплопроводности гравийно-ледяной смеси в зависимости от степени заполнения пор льдом (W , д. е.) и коэффициента теплопроводности гравия, λ_0 , Вт/(м·К)

Fig. 2. The coefficient of thermal conductivity of the gravel-ice mixture depending on the degree of filling of the pores with ice (W , d. e.) and the coefficient of thermal conductivity of gravel λ_0 , W/(m·K)

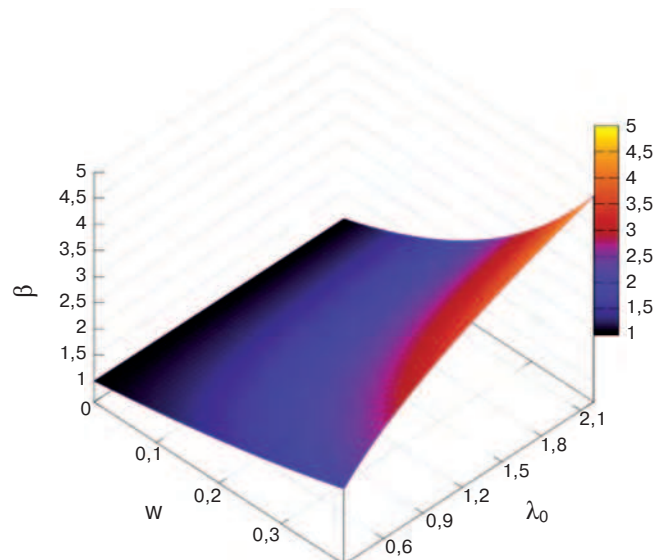


Рис. 4. Степень изменения коэффициента теплопроводности гравийной подсыпки (β) при разной степени заполнения порового пространства (W , д. е.) материалом с различным коэффициентом теплопроводности, λ_0 , Вт/(м·К)

Fig. 4. Change in the coefficient of thermal conductivity of gravel filling (β) with different degrees of filling of the pore space (W , d. e.) with a material with a different coefficient of thermal conductivity, λ_0 , W/(m·K)

чем больше коэффициент теплопроводности материала, заполняющего поры, тем степень увеличения коэффициента теплопроводности смеси выше.

Это, в общем-то, является очевидным в качественном смысле анализа данных. Однако поскольку целью было получение количественных характеристик, то фигура на рис. 4 демонстрирует именно количественную сторону анализа и наглядно показывает темпы изменения параметра β в широком диапазоне изменения степени заполнения пор материалами

с различным коэффициентом теплопроводности. Например, об этом свидетельствует вид крайних кривых фигуры на рис. 4, изменения параметра β при увеличении параметра W для наполнителя с коэффициентом теплопроводности 0,5 Вт/(м·К) (ближняя кривая, которая имеет почти линейный характер с небольшим углом наклона: изменение от 1 до 2,5) и 2,1 Вт/(м·К) (дальняя, явно нелинейная кривая, характеризующая изменение искомого параметра от 1 до 4,5). Для рассматриваемого случая изменение

коэффициента теплопроводности наполнителя в четыре раза — с 0,5 до 2,1 Вт/(м·К), приводит к увеличению коэффициента теплопроводности смеси (при полном заполнении пор) в 1,8 раза. В практическом плане подбором наполнителя порового пространства гравийной подсыпки можно существенно изменить термическое сопротивление конструктивного слоя дорожного основания или одежды. Это, в свою очередь, позволит регулировать температурный режим дорог, не прибегая к созданию новых конструктивных слоев.

Заключение

Проведена количественная оценка влияния степени заполнения пор в гравийном слое дорожной одежды льдом или песком на значение коэффициента теплопроводности льдогравийной и песчано-гравийной смеси.

Результаты численных расчетов представлены в виде графиков, которые позволяют наглядно оценить влияние используемого материала и степени заполнения порового пространства гравийной смеси на значение коэффициента теплопроводности и термического сопротивления конструктивного гравийного слоя.

Установлена количественная зависимость коэффициента теплопроводности материала, заполняющего поровое пространство смеси, и степени заполнения порового пространства от степени увеличения коэффициента теплопроводности гравийного слоя. Так, при заполнении пор сухим песком в интервале с 0,3 до 0,4 степень увеличения коэффициента теплопроводности смеси изменяется с 2,0 до 2,5. При заполнении льдом (в этом же интервале) — с 3,1 до 4,5, что почти в три раза больше. При уменьшении значения параметра, характеризующего степень заполнения пор, эта закономерность сохраняется, но количественно менее выражена.

Список литературы

1. Шац М.М. Современное состояние городской инфраструктуры г. Якутска и пути повышения ее надежности // *Геориск*. 2011. № 2. С. 40–46.
2. Сериков С.И., Шац М.М. Морозобойное растрескивание грунтов и его роль в состоянии поверхности и инфраструктуры г. Якутска // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика*. 2018. № 1. С. 56–69. DOI: 10.15593/2409-5125/2018.01.04
3. Шестернев Д.М., Литовко А.В. Комплексные исследования по выявлению деформаций на автомобильной дороге «Амур». *Материалы докладов XIV Общероссийской научно-практической конференции и выставки «Перспективы развития инженерных изысканий в строительстве в Российской Федерации»*. М., 2018. С. 309–314.

Показано, что подбором наполнителя порового пространства гравийной подсыпки можно существенно изменить термическое сопротивление конструктивного слоя дорожного основания или одежды. Это, в свою очередь, позволит регулировать температурный режим дорог, не прибегая к созданию новых конструктивных слоев.

Построен 3D-график для определения коэффициента теплопроводности льдогравийной и льдопесчаной смеси дорожного основания в широком диапазоне возможного изменения льдистости в период эксплуатации автомобильной дороги. Наличие графика позволяет оперативно оценить возможные варианты изменения коэффициента теплопроводности конструктивного слоя и принять правильное, обоснованное техническое решение при проектировании. Например, обосновать необходимость использования специального теплозащитного слоя в дорожной одежде.

Результаты проведенного исследования могут представлять интерес для инженеров-проектировщиков дорожной отрасли и научных работников, специалистов в области инженерной геокриологии. В методическом плане статья будет полезна для аспирантов, обучающихся по различным специальностям направления 1.6. «Науки о Земле», а также для студентов, обучающихся по специальности 08.02.05 «Строительство и эксплуатация автомобильных дорог и аэродромов».

Дальнейшие исследования в данной области должны быть направлены на оценку влияния принятой теоретической модели для расчета коэффициента теплопроводности на конечный результат (например, на расчетную глубину оттаивания или промерзания дорожного основания). В частности, сравнение результатов определения коэффициента теплопроводности по формуле К. Лихтенеккера с результатами определения по формуле В.И. Оделевского или О. Швердтфейгера.

References

1. Shats M.M. The current state of the city infrastructure of Yakutsk and ways to improve its reliability. *Georisk*. 2011. No. 2, pp. 40–46. (In Russian).
2. Serikov S.I., Shats M.M. Frost-breaking cracking of soils and its role in the state of the surface and infrastructure of Yakutsk. *Vestnik of the Perm National Research Polytechnic University. Applied Ecology. Urbanistics*. 2018. No. 1, pp. 56–69. (In Russian). DOI: 10.15593/2409-5125/2018.01.04
3. Shesternev D.M., Litovko A.V. Comprehensive studies on the detection of deformations on the Amur highway. *Proceedings of the Fourteenth All-Russian Scientific and Practical Conference and Exhibition of Research Organizations “Prospects for the Development of Engineering Research in Construction in the Russian Federation”*. Moscow. 2018, pp. 309–314. (In Russian).

4. Железняк М.Н., Шестернев Д.М., Литовко А.В. Проблемы устойчивости автомобильных дорог в криолитозоне. *Материалы докладов XIV Общероссийской научно-практической конференции и выставки «Перспективы развития инженерных изысканий в строительстве в Российской Федерации»*. М., 2018. С. 223–227.
5. Кондратьев В.Г., Кондратьев С.В. Как защитить федеральную автодорогу «Амур» Чита – Хабаровск от опасных инженерно-геокриологических процессов и явлений // *Инженерная геология*. 2013. № 5. С. 40–47.
6. Galkin A.F., Kurta I.V., Pankov V.Yu. Calculation of thermal conductivity coefficient of thermal insulation mixtures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. VIII International Scientific Conference Transport of Siberia*. Vol. 918. 2020. 22–27 May 2020. Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1088/1757-899X/918/1/012009
7. Галкин А.Ф., Железняк М.Н., Жирков А.Ф. Повышение тепловой устойчивости дорожных одежд в криолитозоне // *Строительные материалы*. 2021. № 7. С. 26–31. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-793-7-26-31>
8. Бессонов И.В., Жуков А.Д., Боброва Е.Ю., Говряков И.С., Горбунова Э.А. Анализ конструктивных решений в зависимости от типа изоляционных материалов в дорожных покрытиях в многолетнемерзлых грунтах // *Транспортное строительство*. 2022. № 1. С. 14–17.
9. Галкин А.Ф., Курта И.В., Панков В.Ю., Потапов А.В. Оценка эффективности использования слоистой конструкции тепловой защиты при строительстве дорог в криолитозоне // *Энергобезопасность и энергосбережение*. 2020. № 4. С. 24–28. DOI: 10.18635/2071-2219-2020-4-24-28
10. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
11. Соболев В.Р., Гоман П.Н., Януг В.И. Численная аппроксимация теплопроводности зеленого мха при варьировании его плотности // *Материалы XX научно-технической конференции «Системы безопасности – 2011»*. М., 2011. С. 18–20. <http://ipb.mos.ru/sb/2011/section-1>
12. Lichtenecker K. Zur Widerstands berechnung misch kristall freier Legierungen. «Physikalische Zeitschrift», Bd. 30, 1929, No. 22, SS. 805-810 mit.Abb. (Цит. по [10]).
13. Tavangar R., Molina J.M., Weber L. Assessing predictive schemes for thermal conductivity against diamond-reinforced silver matrix composites at intermediate phase contrast. *Scripta Materialia*. 2007. Vol. 56. Iss. 5, pp. 357–360.
14. Дульнев Г.И. Теплопроводность влажных пористых материалов // *ИТЖ*. 1989. Т. 56. № 2. С. 261–291.
4. Zheleznyak M.N., Shesternev D.M., Litovko A.V. Problems of stability of highways in the cryolithozone. *Proceedings of the Fourteenth All-Russian Scientific and Practical Conference and Exhibition of Research Organizations “Prospects for the Development of Engineering Research in Construction in the Russian Federation”*. Moscow. 2018, pp. 223–227. (In Russian).
5. Kondratiev V.G., Kondratiev S.V. How to protect the Federal highway “Amur” Chita – Khabarovsk from dangerous geocryological engineering processes and phenomena. *Inzhenernaya geologiya*. 2013. No. 5, pp. 40–47. (In Russian).
6. Galkin A.F., Kurta I.V., Pankov V.Yu. Calculation of thermal conductivity coefficient of thermal insulation mixtures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. VIII International Scientific Conference Transport of Siberia*. 2020. Vol. 918. Novosibirsk, Russia. DOI: 10.1088/1757-899X/918/1/012009
7. Galkin A.F., Zheleznyak M.N., Zhirkov A.F. Increasing the thermal stability of the embankment in permafrost regions. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 7, pp. 26–31. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-793-7-26-31>
8. Bessonov I. V., Zhukov A.D., Bobrova E.Yu., Govryakov I.S., Gorbunova E.A. Analysis of design solutions depending on the type of insulating materials in road surfaces in permafrost soils. *Transportnoe stroitel'stvo*. 2022. No. 1, pp. 14–17. (In Russian).
9. Galkin A.F., Kurta I.V., Pankov V.Yu., Potapov A.V. Evaluation of the effectiveness of the use of layered thermal protection structures in the construction of roads in the cryolithozone. *Energobezopasnost' i energosberezhenie*. 2020. No. 4, pp. 24–28. (In Russian). DOI: 10.18635/2071-2219-2020-4-24-28
10. Dulnev G.N., Zarichnyak Yu.P. *Teploprovodnost' smesey i kompozicionnyh materialov* [Thermal conductivity of mixtures and composite materials]. Leningrad: Energiya. 1974. 264 p.
11. Sobol V.R., Homan P.N., Yanut V.I. Numerical approximation of the thermal conductivity of green moss with varying its density. *Proceedings of the twentieth scientific and technical conference “Security Systems – 2011”*. Moscow: Academy of GPS of the Ministry of Emergency Situations of Russia. 2011, pp. 18–20. (In Russian). <http://ipb.mos.ru/sb/2011/section-1>
12. Lichtenecker K. Zur Widerstands berechnung misch kristall freier Legierungen. “Physikalische Zeitschrift”, Bd. 30, 1929, No. 22, SS. 805-810 mit.Abb. (Cited in [10]).
13. Tavangar R., Molina J.M., Weber L. Assessing predictive schemes for thermal conductivity against diamond-reinforced silver matrix composites at intermediate phase contrast. *Scripta Materialia*. 2007. Vol. 56. Iss. 5, pp. 357–360.
14. Dulnev G.I. Thermal conductivity of wet porous materials. *ITZH*. 1989. Vol. 56. No. 2, pp. 261–291. (In Russian).

В.В. НЕЛЮБОВА, д-р техн. наук (nelubova@list.ru),
Е.О. КУЗЬМИН, инженер (аспирант) (kuzmin9731@mail.ru),
В.В. СТРОКОВА, д-р техн. наук (vvstrokova@gmail.com)

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

Структура и свойства нанодисперсного кремнезема, синтезированного золь-гель методом

Обосновано, что среди всего многообразия пуццолановых добавок различного происхождения и состава одной из наиболее эффективных является нанодисперсный кремнезем. Это обусловлено его высокой активностью и возможностью использования в малых дозировках. При этом наиболее простым в аппаратном оформлении способом его получения является золь-гель синтез. Доказана эффективность авторского модернизированного получения водных растворов наночастиц кремнезема. Показаны структурно-топологические параметры (форма и размер отдельных частиц и их агломератов) нанодисперсного кремнезема, синтезированного модернизированным золь-гель методом. Произведено сравнение промышленно выпускаемого кремнезема с синтезированным. Обоснованы отличия в структуре порошков, полученных различными способами с учетом вида поверхностно-активного вещества. Показаны физико-химические особенности нанодисперсного кремнезема, синтезированного с использованием различных поверхностно-активных веществ. Показана принципиальная возможность получения структурно-устойчивого нанодисперсного кремнезема с высокой дисперсностью, сверхмалыми размерами отдельных частиц и правильной их формой при формировании порошкообразного вещества с высокой активностью. Обосновано, что подбор стабилизаторов и дополнительных компонентов сырьевой смеси позволяет направленно регулировать синтез вещества с требуемыми структурными параметрами (морфологией и размерами частиц) и физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: золь-гель синтез, нанокремнезем, структура, дисперсность, активность.

Для цитирования: Нелюбова В.В., Кузьмин Е.О., Строкова В.В. Структура и свойства нанодисперсного кремнезема, синтезированного золь-гель методом // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 38–44. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-38-44>

V.V. NELYUBOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (nelubova@list.ru), E.O. KUZMIN, Engineer, postgraduate student (kuzmin9731@mail.ru),

V.V. STROKOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (vvstrokova@gmail.com)

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukova Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

Structure and Properties of Nanodispersed Silica Synthesized by the Sol-Gel Method

It is substantiated that among the whole variety of pozzolanic additives of various origin and composition, one of the most effective is nanodispersed silica. This is due to its high activity and the possibility of using it in small dosages. At the same time, the simplest method of its teaching in terms of instrumentation is sol-gel synthesis. The effectiveness of the author's modernized production of aqueous solutions of silica nanoparticles has been proven. Structural and topological parameters (shape and size of individual particles and their agglomerates) of nanodispersed silica synthesized by the modernized sol-gel method are shown. Comparison of industrially produced silica with synthesized was made. Differences in the structure of powders obtained by various methods are substantiated, taking into account the type of surfactant. The physicochemical features of nanodispersed silica synthesized using various surfactants are shown. The principal possibility of obtaining structurally stable nanodispersed silica with high dispersity, ultra-small sizes of individual particles and their regular shape during the formation of a powdery substance with high activity is shown. It is substantiated that the selection of stabilizers and additional components of the raw mixture makes it possible to control the synthesis of a substance with the formation of the required structural parameters (morphology and particle size) and physicochemical properties.

Keywords: sol-gel synthesis, nanosilica, structure, dispersion, activity.

For citation: Nelyubova V.V., Kuzmin E.O., Strokov V.V. Structure and properties of nanodispersed silica synthesized by the sol-gel method. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 38–44. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-38-44>

Современные бетоны фактически невозможно представить без добавок различного функционала: пластифицирующих, обеспечивающих заданные реотехнологические параметры бетонной смеси [1, 2]; минеральных дисперсных компонентов, выполняющих роль наполнителей для формирования плотной низкопроницаемой матрицы [3, 4]; модификаторов, обуславливающих специальные свойства бетонных изделий, например коррозионную стойкость и др. [5, 6]. Среди всего многообразия используемых добавок особенно выделяются пуццолановые, роль которых заключается в связывании избытка формируемого при гидратации цемента портландита в дополнительные кристаллические образования, что обеспечивает существенный прирост прочности го-

товых изделий без перерасхода вяжущего [7, 8, 9]. В качестве таких компонентов в настоящее время широко применяются природное сырье различного состава [10]; отходы производств [11], а также синтезированные нанодисперсные добавки [12]. При этом модифицирование бетона наночастицами SiO₂ рассматривается как один из наиболее перспективных методов улучшения механических свойств цементобетонных материалов. Такой подход, широко зарекомендовавший себя за рубежом [13], в настоящее время постепенно входит в практику отечественного строительства. Тем не менее невысокие темпы внедрения связаны с отсутствием доступных промышленно применяемых технологий синтеза нанодисперсного кремнезема на основе российского сырья

и, как следствие, малого опыта практического использования синтезированных компонентов для модификации бетонных смесей.

В настоящее время существуют различные методы получения нанокремнезема. При этом в России наиболее изучены следующие: выделение с помощью мембран из гидротермальных растворов [14] методом испарения релятивистским пучком электронов с последующей конденсацией паров в потоке транспортного газа [15]; плавление в электрической дуге [16]; метод электрического взрыва проводников (ЭВП) [17] и др. Среди всех известных методов получения наночастиц большую популярность имеет золь-гель технология, которая благодаря простоте аппаратного оформления позволяет синтезировать материалы с необходимыми свойствами [18].

С учетом современных физико-химических представлений и подходов к получению наночастиц кремнезема авторским коллективом была предложена модернизация золь-гель метода получения водных растворов наночастиц кремнезема и подобрано его аппаратно-технологическое оформление, заключающееся в пооперационном выполнении следующих стадий [19]:

- получение спиртовых растворов нанокремнезема с ПАВ классическими методами золь-гель технологии;

- ректификационная отгонка спирта под вакуумом в течение 2 ч при температуре 60°C и подводе водного раствора негашеной извести;

- сушка полученного раствора при температуре 70°C в течение 12 ч;

- прокаливание при температуре 550°C в течение 2 ч.

Активность и, как следствие, эффективность нанодисперсного кремнезема как пуццолановой добавки напрямую зависят от размера отдельных частиц. При этом одной из главных проблем, возникающих при синтезе нанокремнезема золь-гель методом, является агрегативная и седиментационная неустойчивость его водных растворов, которые впоследствии переводятся в сухой порошок. В этой связи целью настоящей работы стало исследование структурно-топологических параметров и оценка физико-химических свойств нанодисперсного кремнезема, синтезированного предложенным золь-гель методом.

Для получения нанодисперсного кремнезема использованы следующие исходные компоненты: в качестве прекурсора – тетраэтил ортосиликат (VWR, США); в качестве растворителя – этиловый спирт в виде водно-спиртовой смеси с содержанием 95% спирта (ЗАО «РФК», Россия). В качестве стабилизаторов применялись неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ): сорбитан сексвиолеат (Span-83, Alfa Aesar, Германия) и полиоксиэтилен сорбитан моноолеат (Tween-80, Oleon, Бельгия). В качестве катализатора использовался аммиак (ООО «Сигма Тек», Россия). В результате для исследования синтезированы две партии нанодисперсного кремнезема, отличающиеся типом ПАВ. Сравнение полученных добавок осуществляли с промышленно

выпускаемым пирогенным диоксидом кремния торговой марки «Орисил» (ООО «Силика», Россия).

В качестве структурно-топологических параметров в работе рассмотрены форма и размер отдельных частиц и их агломератов. Оценка обозначенных параметров осуществляли с использованием электронной микроскопии: просвечивающей (на микроскопе JEM-2100) и растровой (на микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU). Оценка зернового состава порошков осуществлялась методом лазерной дифракции на анализаторе размеров частиц FRITSCHE Analysette 22 NanoTec plus. Кроме того, размер конгломератов оценивали оптическим методом определения размера частиц с помощью двухлучевого сканирующего спектрофотометра Unicо 2804. По экспериментальным значениям оптической плотности (не менее пяти точек на каждый коллоидный раствор) строили графики зависимости оптической плотности от длины волны $\ln D = f(\ln \lambda)$ и рассчитывали коэффициент. Далее по калибровочной кривой Геллера оценивали размер конгломератов. Физико-химические свойства нанокремнезема рассматривали в части оценки химического состава и активности по концентрации поверхностных центров адсорбции индикаторным способом в диапазоне рКа от -4,4 до 12,8. Исследования выполнены в Центре высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова и Центре коллективного пользования «Технологии и Материалы» НИУ БелГУ.

Согласно полученным данным, независимо от вида используемого ПАВ, синтезированный кремнезем характеризуется рыхлой глобулярной структурой с высоко развитой поверхностью (рис. 1). Отличия состоят в форме отдельных частиц, собранных в агломераты, а также в их размере. Так, вещество, синтезированное при использовании ПАВ в виде Span-83, отличается более гладкой формой изометричных частиц с их меньшим диаметром: преобладают наноразмерные частицы кремнезема размерами порядка 30–70 нм (рис. 1, а, б). При этом в структуре агломератов прослеживается четкая граница раздела между отдельными частицами. Тогда как вещество, полученное с использованием Tween-80, характеризуется развитой морфологией поверхности изометричных частиц: на поверхности отдельных частиц видны положительные и отрицательные формы рельефа различных конфигураций (рис. 1, с, д). Кроме того, данный порошок отличается более широким спектром размеров частиц с большей пористостью агрегатов в объеме: в структуре отмечаются как крупные частицы размерами 40–80 нм, так и мелкие составляющие на поверхности более крупных образований. Отдельные частицы контактируют друг с другом в большей степени точно, оставляя значительное количество пустот. Добиться столь малого диаметра пор агломератов на наноразмерном уровне становится возможным за счет связывания ПАВ-стабилизатором большого количества молекул воды при высоком уровне гидрофильно-липофильного баланса.

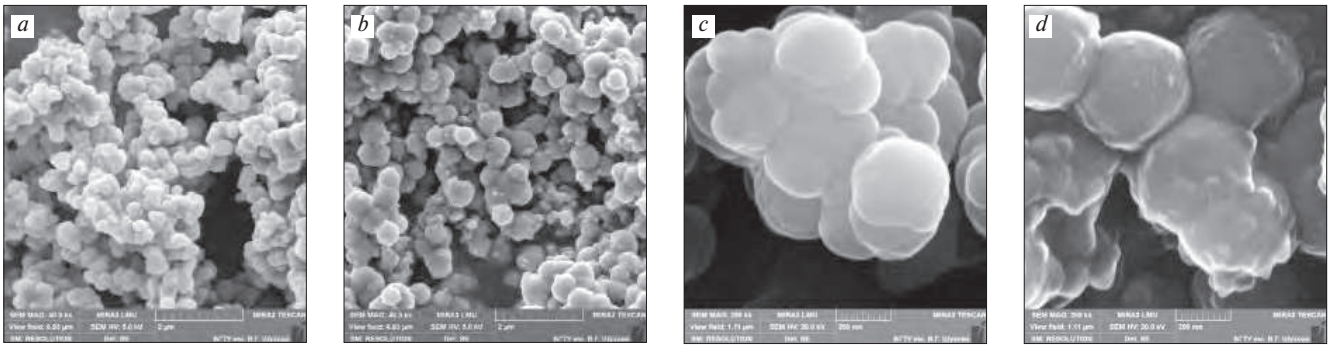


Рис. 1. Структура частиц синтезированного кремнезема на основе: *a, b* – Span-83; *c, d* – Tween-80 (по данным РЭМ)
Fig. 1. Particle structure of synthesized silica based on: *a, b* – Span-83; *c, d* – Tween-80 (according to SEM data)

По данным ПЭМ (рис. 2), отдельные сферические частицы, идентифицируемые с помощью РЭМ, состоят из более мелких (порядка 5–10 нм) глобул, агрегированных в изометричные скопления (рис. 2, *b, c, d*).

Различия в способах получения синтезированного в работе и промышленно выпускаемого нанокремнезема объясняет и различия в микроструктуре. После высушивания при температуре 100°C в течение 10 ч полученное золь-гель методом вещество сконцентрировано в крупные глобулы, тогда как промышленно выпускаемый пирогенный диоксид кремния (рис. 3) представляет единую достаточно плотную массу нанодисперсного вещества. При этом размер конгломератов не превышает 200 нм.

Согласно полученным данным по гранулометрическому составу (рис. 4), все порошки отличаются полимодальным характером распределения с максимумом в интервале от 10 до 100 мкм. Очевидно, что в данном случае учитывается размер не отдельных частиц, а их агрегатов. Так, в случае промышленного нанокремнезема пик приходится на 10 мкм, что хорошо согласуется с данными по структурным параметрам вещества (рис. 4, *a*). Использование Span-83 обеспечивает получение материала с максимумом размеров в диапазоне 50–60 мкм (рис. 4, *b*). Кремнезем, синтезированный с использованием Tween-80, отличается максимальным разбросом размеров частиц с пиком в области 20–30 мкм (рис. 4, *c*).

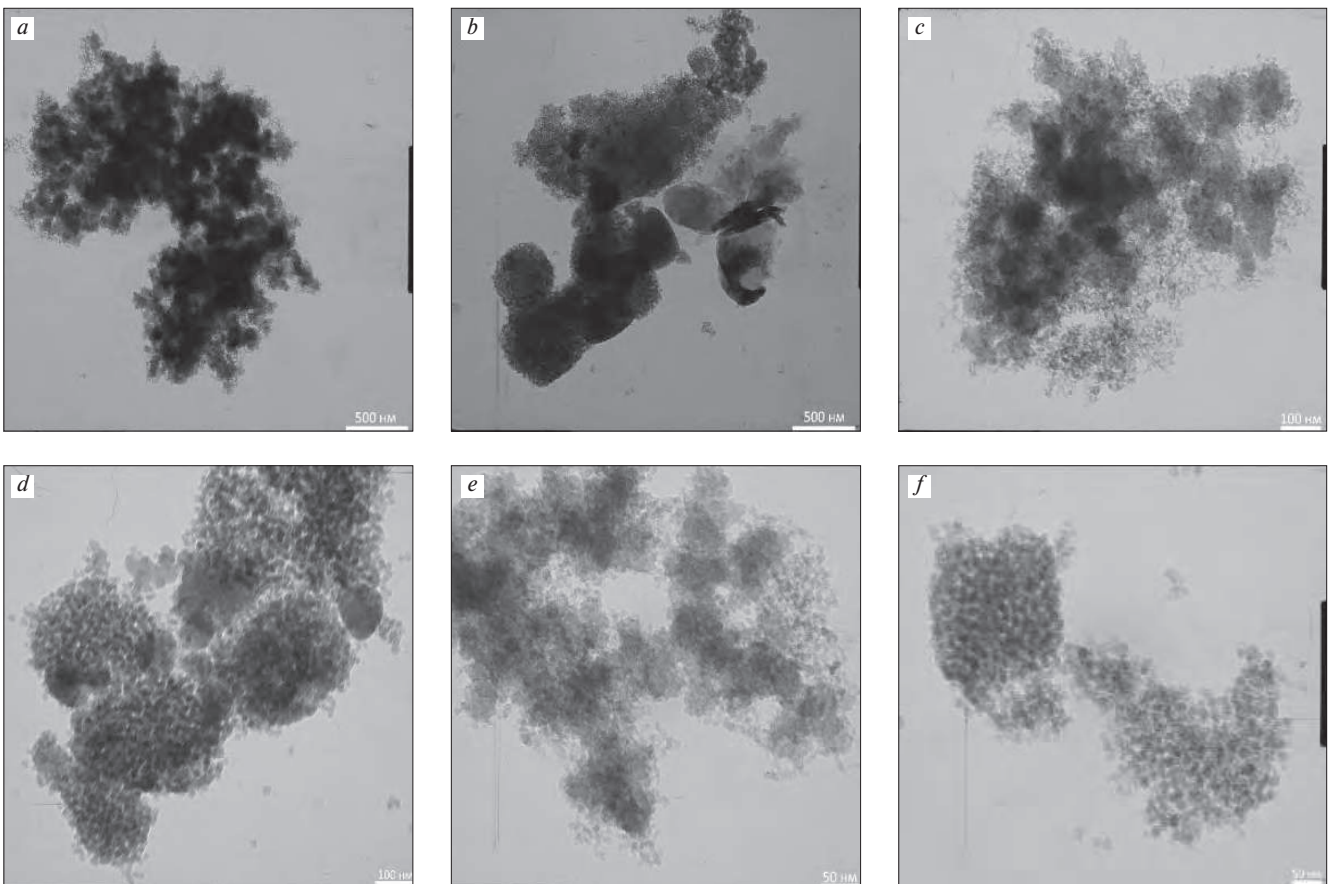


Рис. 2. Микроструктура агломератов частиц синтезированного кремнезема на основе: *a–c* – Span-83; *d–f* – Tween-80 (по данным ПЭМ)
Fig. 2. Microstructure of agglomerates of particles of synthesized silica based on: *a–c* – Span-83; *d–f* – Tween-80 (according to TEM data)

Таблица 1
Table 1

Оптическая плотность растворов синтезированного кремнезема в зависимости от длины волны и вида ПАВ
The optical density of synthesized silica solutions depending on the wavelength and type of surfactant

Длина волны λ , нм	Оптическая плотность D		Расчетное значение коэффициента n	
	Span-83	Tween-80	Span-83	Tween-80
580	0,0213	0,1228	3,93	3,71
1050	0,0137	0,0547	3,71	3,51
1000	0,0139	0,0572	3,73	3,53
950	0,0132	0,06	3,77	3,55
430	0,0302	0,1766	3,96	3,83
850	0,0153	0,0688	3,81	3,58
640	0,0199	0,1025	3,93	3,75
750	0,0166	0,0816	3,87	3,63

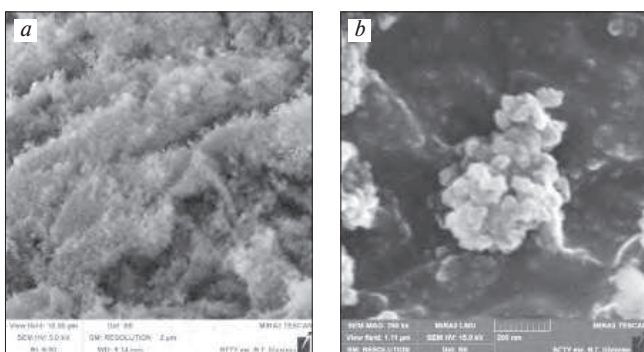


Рис. 3. Микроструктура агломератов промышленного нанокремнезема (по данным РЭМ)

Fig. 3. Microstructure of industrial nanosilica agglomerates (according to SEM data)

Оценка свойств коллоидных растворов («белых» зольей) синтезированного нанокремнезема позволила уточнить размер отдельных частиц. Исходя из данных по оптической плотности растворов нанокремнезема, синтезированного с использованием разных видов ПАВ, расчетных значений коэффициента n (табл. 1), по калибровочной кривой Геллера определено, что размер отдельных частиц в растворах находится в диапазоне 15–30 нм для Span-83 и 30–45 нм для Tween-80.

Эти данные хорошо коррелируют с оценкой размеров частиц с помощью просвечивающей микроскопии. Так, использование Tween-80 в качестве ПАВ позволяет получать материал с более широкой гранулометрией: от 5 до 35 нм (рис. 5, *b*). При этом средний размер частиц находится в пределах 15 нм. Применение Span-83 обеспечивает получение фактически монодисперсного порошка с пиком в области 10 нм (рис. 5, *a*).

Полученные данные, демонстрирующие отличия в структурно-топологических параметрах синтезированных веществ, можно объяснить рядом факторов. Традиционно в золь-гель методе кремнеземные прекурсоры сначала гидролизуются и взаимодействуют с основными группами поверхностно-активных веществ. Взаимодействие между поверхностно-активным веществом и предшественником диоксида кремния осуществляется либо электростатической силой,

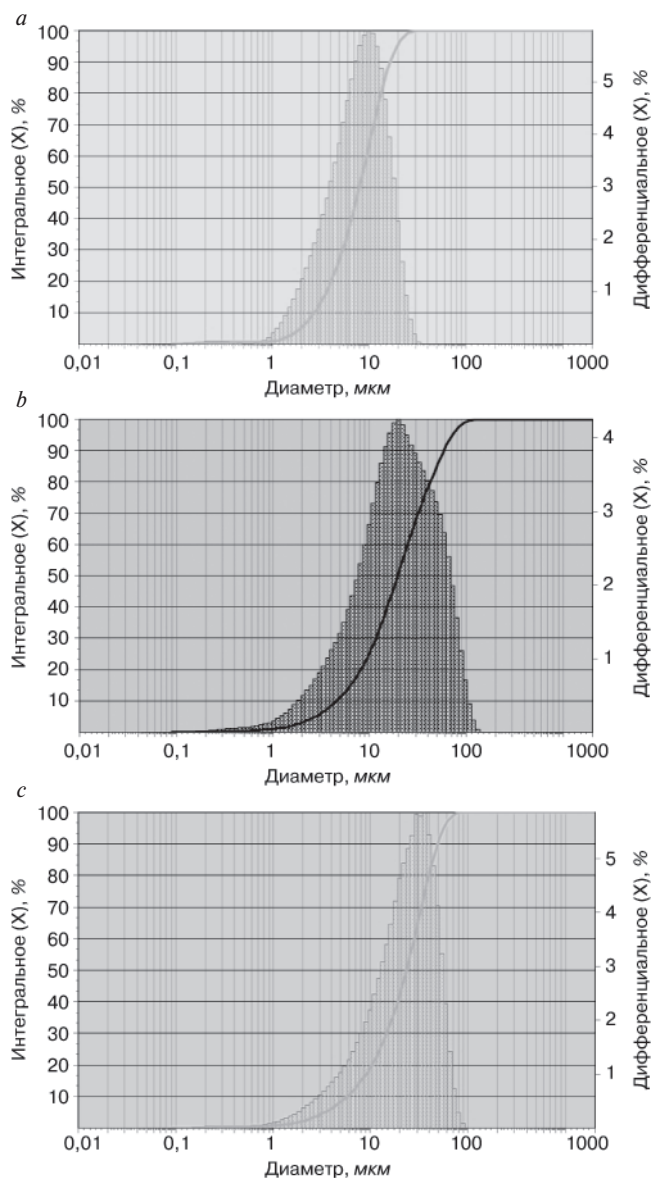


Рис. 4. Гранулометрия нанодисперсного кремнезема: *a* – промышленного; *b* – синтезированного с Span-83; *c* – синтезированного с Tween-80 (по данным лазерной дифракции)

Fig. 4. Granulometry of nanodispersed silica: *a* – industrial; *b* – synthesized with Span-83; *c* – synthesized with Tween-80 (according to laser diffraction data)

либо ван-дер-ваальсовыми силами, в зависимости от природы поверхностно-активных веществ [20].

Взаимодействие между ПАВ и предшественником диоксида кремния зависит от значения pH реакционной системы и влияет на морфологию частиц. В нейтральных условиях водородная связь между неионными поверхностно-активными веществами и прекурсором кремнезема занимает более продолжительное время, тогда как в щелочных условиях прекурсор и поверхностно-активное вещество с противоположным зарядом образуют сильные связи, приводящие к упорядоченным частицам кремнезема. В этой связи предложенный модифицированный способ золь-гель синтеза, предусматривающий подщелачивание реакционной смеси, приводит к смещению водородного показателя в сторону щелочных условий. Это обеспечивает формирование частиц, близких к

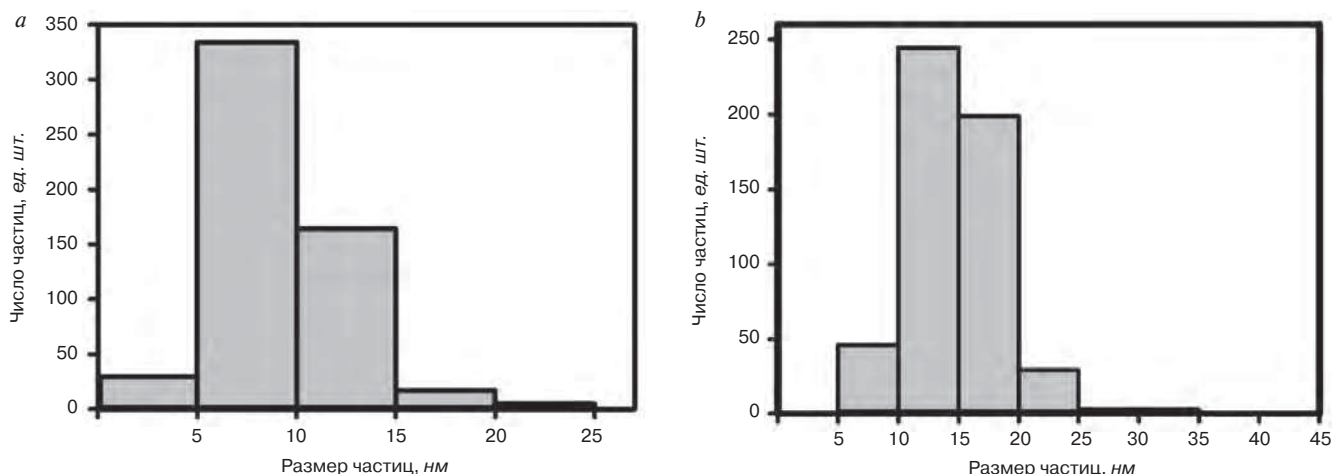


Рис. 5. Размер частиц нанокремнезема, синтезированного с использованием: *a* – Span-83; *b* – Tween-80 (по данным ПЭМ)
 Fig. 5. Particle size of nanosilica synthesized using: *a* – Span-83; *b* – Tween-80 (according to TEM data)

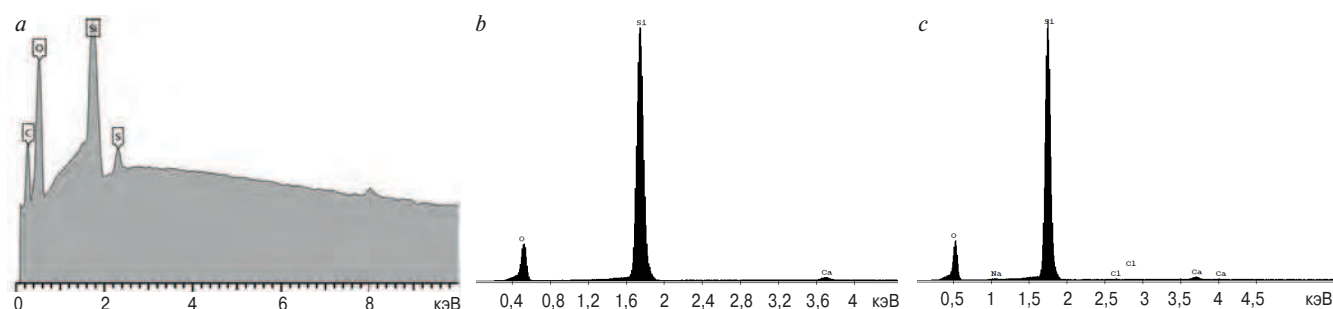


Рис. 6. Элементный состав нанокремнезема: промышленного (*a*); синтезированного с использованием Span-83 (*b*) и Tween-80 (*c*)
 Fig. 6. Elemental composition of nanosilica: industrial (*a*); synthesized using Span-83 (*b*) and Tween-80 (*c*)

правильной изометричной форме. При этом использование длинноцепочечных ПАВ с меньшей молекулярной массой обеспечивает стабилизацию отдельных частиц с формированием тонкодисперсных порошков, частицы которых свободно распределяются в объеме жидкой дисперсионной среды с образованием устойчивых коллоидных растворов. Ввиду более высокого значения гидрофильно-липофильного баланса для Tween-80, выступающего в роли солюбилизатора системы, в его присутствии происходит активное внедрение жидкой дисперсионной среды в объем сформированных при синтезе и дальнейшей стабилизации агломератов наночастиц. В результате при сушке формируется порошкообразное вещество с высокой пористостью, что и отмечается структурным анализом синтезированного нанодисперсного кремнезема.

Однако положительный эффект от столь развитой поверхности нанокремнезема может ингибироваться остаточным необожженным углеродом, сильно адсорбированным поверхностью в виде неионогенного ПАВ. Спектральный анализ промышленного нанодисперсного кремнезема свидетельствует о высокой доле кремния и кислорода в составе образца (рис. 6, *a*). При этом доля кислорода, по данным спектрального анализа, превышает 50%, что может свидетельствовать о частичном окислении вещества при сжигании с получением активного вещества. Кроме того, в составе идентифицируется значительная доля углерода, что характерно для пирогенных форм нанокремнезема.

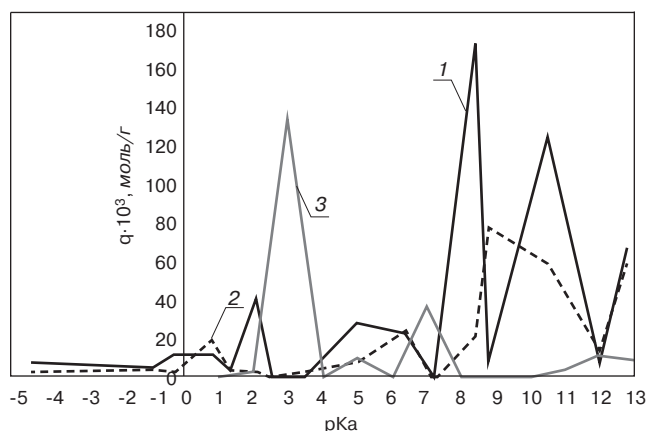


Рис. 7. Распределение центров адсорбции на поверхности наночастиц кремнезема: 1 – Span-83; 2 – Tween-80; 3 – промышленный
 Fig. 7. Distribution of adsorption centers on the surface of silica nanoparticles: 1 – Span-83; 2 – Tween-80; 3 – industrial

Таблица 2
 Table 2

Активность нанодисперсного кремнезема
 Activity of nanodispersed silica

Количество активных центров на поверхности, 10 ³ моль/г	Вид нанокремнезема		
	Промышленный	Синтезированный с использованием в качестве ПАВ	
		Span-83	Tween-80
Общее	217	513	299
Кислотных центров Бренстеда	48	109	60

В отличие от промышленного синтезированный нанокремнезем отличается высокой степенью чистоты (рис. 6, b, c): элементный состав представлен преимущественно кремнием и кислородом. Отдельные незначительные по интенсивности отражения Са связаны с введением извести как дополнительного подщелачивающего компонента при синтезе. Отражения же хлора и натрия носят примесный характер.

Анализ активности промышленного и синтезированного нанокремнезема согласуется с химическим составом веществ (рис. 7). Так, в случае промышленной добавки отмечается смещение в сторону основных центров адсорбции, что, вероятно, связано с частичным окислением поверхности частиц при пирогеом синтезе. Тогда как синтезированные порошки характеризуются наличием существенного количества центров адсорбции различной природы. Так, общая концентрация активных центров превышает аналогичное значение для промышленной добавки в 2,4 раза при использовании в качестве ПАВ при синтезе Span-83 и в 1,4 раза – при использовании Tween-80 (табл. 2).

Список литературы

1. Румянцев Е.В., Байбурун А.Х., Соловьев В.Г., Ахмедьянов Р.М., Бессонов С.В. Технологические параметры качества самоуплотняющихся мелкозернистых бетонных смесей для зимнего бетонирования стыков // *Строительные материалы*. 2021. № 5. С. 4–14. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-791-5-4-14>
2. Федосов С.В., Ибрагимов А.М., Редькина А.С., Нестеров С.А. Определение технологических параметров механомагнитной активации водных систем с пластифицирующей добавкой // *Строительные материалы*. 2010. № 3. С. 49–51.
3. Политаева А.И., Елисеева 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.
4. Панина А.А., Корнилов А.В., Лыгина Т.З., Пермьяков Е.Н. Активированные дисперсные минеральные наполнители для портландцемента // *Строительные материалы*. 2013. № 12. С. 74–75.
5. Степанова В.Ф., Розенталь Н.К., Чехний Г.В., Баев С.М. Определение коррозионной стойкости торкрет-бетона как защитного покрытия бетонных и железобетонных конструкций // *Строительные материалы*. 2018. № 8. С. 69–72.
6. Русина В.В., Корда Е.В., Львова С.А. Коррозионная стойкость мелкозернистых бетонов на основе техногенного сырья // *Строительные материалы*. 2011. № 8. С. 29–31.
7. Чайка Т.В. Влияние агломератов нанопорошка карбида вольфрама на свойства цемента // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2021. № 7. С. 8–16.

Согласно традиционным представлениям, за взаимодействие с портландитом при пуццолановой реакции в большей степени отвечают кислотные центры Бренстеда [20]. Несмотря на различия в способе получения или составе сырьевой смеси, общая доля кислотных бренстедовских центров для всех видов нанокремнезема не превышает 20% (табл. 2). Однако количество таких центров для синтезированного вещества на основе Span-83 превышает в 2,3 раза показатель по сравнению с промышленным модификатором и в 1,8 раза при синтезе с использованием Tween-80.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность получения структурно-устойчивого нанодисперсного кремнезема с высокой дисперсностью, сверхмалыми размерами отдельных частиц и правильной их формой при формировании порошкообразного вещества с высокой активностью. Обосновано, что подбор стабилизаторов и дополнительных компонентов сырьевой смеси позволяет направленно регулировать синтез вещества с требуемыми структурными параметрами (морфологией и размерами частиц) и физико-химическими свойствами.

References

1. Rumyantsev E.V., Bayburin A.Kh., Solov'ev V.G., Ahmed'yanov R.M., Bessonov S.V. Technological parameters of the quality of self-compacting fine-grained fresh concrete for winter concreting. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 5, pp. 4–14. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-791-5-4-14>
2. Fedosov S.V., Ibragimov A.M., Red'kina A.S., Nesterov S.A. Determination of technological parameters of mechanomagnetic activation of water systems with a plasticizing additive. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 3, pp. 49–51. (In Russian).
3. Politaeva A.I., Eliseeva N.I., Jakovlev G.I., Pervushin G.N., Gavranek I., Mihajlova O.Ju. The role of microsilica in the structure formation of the cement matrix and the formation of efflorescence in vibro-pressed products. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 49–55. (In Russian).
4. Panina A.A., Kornilov A.V., Lygina T.Z., Permjakov E.N. Activated dispersed mineral fillers for Portland cement. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 12, pp. 74–75. (In Russian).
5. Stepanova V.F., Rozental' N.K., Chekhonii G.V., Baev S.M. Determination of the corrosion resistance of shotcrete as a protective coating for concrete and reinforced concrete structures. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 8, pp. 69–72. (In Russian).
6. Rusina V.V., Korda E.V., Lvova S.A. Corrosion resistance of fine-grained concretes based on technogenic raw materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 8, pp. 29–31. (In Russian).
7. Chaika T.V. Effect of tungsten carbide nanopowder agglomerates on the properties of cement. *Vestnik of*

8. Нецвет Д.Д., Нелюбова В.В., Строкова В.В. Композиционное вяжущее с минеральными добавками для неавтоклавных пенобетонов // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2019. № 4. С. 122–131.
9. Бондаренко Д.О. Подбор и анализ сырьевых компонентов для защитного и декоративного слоя композиционного материала // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2021. № 12. С. 27–33.
10. Урханова Л.А., Доржиева Е.В., Гончикина Е.В., Яковлев А.П. Синтез коллоидной добавки на основе алюмосиликатных пород для модификации цементного камня // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 50–56. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-50-56>
11. Урханова Л.А., Розина В.Е. Высокопрочный бетон с использованием золы-уноса и микрокремнезема // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2011. № 10 (57). С. 97–100.
12. Потапов В.В., Горев Д.С. Сравнительные результаты повышения прочности бетона вводом нанокремнезема и микрокремнезема // *Современные наукоемкие технологии*. 2018. № 9. С. 98–102.
13. Singh M.R., Lipson R.H. Transport and optical properties of nanomaterials. *Proc. of the Intern. Conf. Ser: AIP Conf. Proc./Mater. Phys. and Appl. Ser.* 2009. 1147.
14. Потапов В.В. и др. Применение мембранных методов для очистки гидротермальных растворов от кремнезема // *Природообустройство*. 2008. № 3. С. 49–58.
15. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении. *Доклады Академии наук*. 2006. Т. 409. № 3. С. 320–323.
16. Иванчик Н.Н. и др. Оценка применения продуктов переработки отходов кремния в качестве ультрадисперсных активирующих флюсов для дуговой сварки. *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2016. № 12 (119). С. 165–172.
17. Богуславский Л.З. и др. Электрический взрыв проводников для получения наноразмерных карбидов и нанесения функциональных нанопокровов // *Электронная обработка материалов*. 2019. Т. 55. № 5. С. 10–23.
18. Потапов В.В. и др. Нанокремнезем: повышение прочности бетонов // *Наноиндустрия*. 2013. № 3. С. 40–49.
19. Патент РФ 2701911. *Способ получения гидрозоля монодисперсного нанокремнезема для изготовления бетона* / Баскаков П.С., Строкова В.В., Кузьмин Е.О. Заявл. 20.03.2019. Опубл. 02.10.2019. Бюл. № 28.
20. Шангина Н.Н. О влиянии поверхностных структурных компонентов на реологические свойства структурированных дисперсных систем. *Ресурсосберегающие технологии и управление качеством в производстве строительных материалов, изделий и конструкций*. 2004. С. 24–29.
- the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhova. 2021. No. 7, pp. 8–16. (In Russian).
8. Netsvet D.D., Nelyubova V.V., Strokhova V.V. Composite binder with mineral additives for non-autoclaved foam concrete. *Vestnik of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhova*. 2019. No. 4, pp. 122–131. (In Russian).
9. Bondarenko D.O. Selection and analysis of raw materials for the protective and decorative layer of a composite material. *Vestnik of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhova*. 2021. No. 12, pp. 27–33. (In Russian).
10. Urkhanova L.A., Dorzhieva E.V., Gonchikova E.V., Yakovlev A.P. Synthesis of a colloid additive based on aluminosilicate rocks for cement stone modification. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 1–2, pp. 50–56. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-50-56>
11. Urkhanova L.A., Rozina V.E. High-strength concrete using fly ash and microsilica. *Vestnik of the Irkutsk State Technical University*. 2011. No. 10 (57), pp. 97–100. (In Russian).
12. Potapov V.V., Gorev D.S. Comparative results of increasing the strength of concrete by introducing nanosilica and microsilica. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*. 2018. No. 9, pp. 98–102. (In Russian).
13. Singh M.R., Lipson R.H. Transport and optical properties of nanomaterials. *Proc. of the Intern. Conf. Ser: AIP Conf. Proc./Mater. Phys. and Appl. Ser.* 2009. P. 1147.
14. Potapov V.V. Application of membrane methods for purification of hydrothermal solutions from silica. *Prirodoobustroistvo*. 2008. No. 3, pp. 49–58. (In Russian).
15. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuskhanov N.K. Obtaining nanopowders by evaporation of initial substances on an electron accelerator at atmospheric pressure. *Doklady Akademii nauk*. 2006. Vol. 409. No. 3, pp. 320–323. (In Russian).
16. Ivanchik N.N. Evaluation of the use of silicon waste processing products as ultrafine activating fluxes for arc welding. *Vestnik of the Irkutsk State Technical University*. 2016. No. 12 (119), pp. 165–172. (In Russian).
17. Boguslavsky L.Z. Electric explosion of conductors for obtaining nanosized carbides and deposition of functional nanocoatings. *Elektronnaya obrabotka materialov*. 2019. Vol. 55. No. 5, pp. 10–23. (In Russian).
18. Potapov V.V. and others. Nanosilica: increasing the strength of concrete. *Nanoindustriya*. 2013. No. 3, pp. 40–49. (In Russian).
19. Patent RF 2701911. *Sposob polucheniya gidrozolya monodispersnogo nanokremnezema dlya izgotovleniya betona* [Method for producing monodisperse nanosilica hydrosol for concrete production]. Baskakov P.S., Strokhova V.V., Kuzmin E.O. Declared 20.03.2019. Published 02.10.2019. Bulletin No. 28. (In Russian).
20. Shangina N.N. On the effect of surface properties of components on the rheological properties of structured disperse systems. *Resursosberegayushchie tekhnologii i upravlenie kachestvom v proizvodstve stroitel'nykh materialov, izdelii i konstruktsii*. 2004, pp. 24–29. (In Russian).

УДК 666.965:541.182

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-45-51>

Е.А. КАРПОВА¹, канд. техн. наук (ek.karpova@istu.ru),
 Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru);
 И.К. АВЕРКИЕВ², магистр (аспирант) (averkiev97@udman.ru);
 М.А. ВОЛКОВ¹, магистр (аспирант) (volkov.misha97@mail.ru),
 Н.В. КУЗЬМИНА¹, магистр (аспирант) (gism@istu.ru),
 С.А. КНЯЗЕВА¹, магистр (аспирант) (SvetikSm_Knyazeva@mail.ru)

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

² Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН (426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132)

Влияние технического углерода и микрокремнезема на свойства самоуплотняющегося бетона

В ходе исследования проведены эксперименты по модификации СУБ смеси микрокремнеземом в сочетании с дисперсией технического углерода. Целью работы являлось изучение технологических параметров модифицированных смесей и физико-механических показателей смесей в затвердевшем состоянии. На основе оценки технологических параметров исследуемых СУБ смесей был установлен оптимальный состав, содержащий 0,25% технического углерода и 5% микрокремнезема от массы цемента. Для данной смеси были установлены следующие параметры: расплив нормального конуса, равный 680 мм; $t_{500}=3,1$ с; раствороотделение 11,46%; визуальный индекс стабильности смеси – VS10; отсутствие водоотделения; сохраняемость свойств в течение 120 мин от начала перемешивания смеси (расплив конуса изменялся с 680 до 510 мм). Для образца, модифицированного микрокремнеземом и техническим углеродом в количестве 5 и 0,25% от массы цемента, соответственно также был установлен прирост прочности при сжатии на 17,1% на 28-е сут твердения по сравнению с контрольным образцом, что обусловлено уплотнением структуры бетона за счет введения тонкодисперсных частиц и проявления пуццоланового эффекта микрокремнезема.

Ключевые слова: микрокремнезем, технический углерод, самоуплотняющийся бетон, дисперсия, модификатор, структура бетона.

Для цитирования: Карпова Е.А., Яковлев Г.И., Аверкиев И.К., Волков М.А., Кузьмина Н.В., Князева С.А. Влияние технического углерода и микрокремнезема на свойства самоуплотняющегося бетона // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 45–51.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-45-51>

E.A. KARPOVA¹, Candidate of Sciences (Engineering) (ek.karpova@istu.ru),

G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru);

I.K. AVERKIEV², PhD student (averkiev97@udman.ru); M.A. VOLKOV¹, PhD student (volkov.misha97@mail.ru),

N.V. KUZMINA¹, PhD student (gism@istu.ru), S.A. KNYAZEVA¹, master (postgraduate student) (SvetikSm_Knyazeva@mail.ru)

¹ Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426000, Russian Federation)

² Udmurt Federal Research Center (132, Kirova Street, Izhevsk, 426000, Russian Federation)

The Effect of Carbon Black and Silica Fume on the Properties of Self-Compacting Concrete

In the course of the study, experiments were carried out to modify the self-compacting concrete (SCC)-mixture with silica fume in combination with carbon black dispersion. The purpose of the work was to study the technological parameters of the modified mixtures and the physical and mechanical properties of the mixtures in the hardened state. Based on the evaluation of the technological parameters of the studied SCC mixtures, the optimal composition containing 0.25% carbon black and 5% microsilica by weight of cement was established. The following parameters were set for this mixture: normal cone flow equal to 680 mm; $t_{500}=3.1$ s; solution separation 11.46%; visual stability index of the mixture – VS10; lack of water separation; retention of properties for 120 minutes from the start of mixing the mixture (the flow of the cone changed from 680 mm to 510 mm). For a sample modified with microsilica and technical carbon in the amount of 5% and 0.25% of the cement mass, respectively, an increase in compressive strength by 17.1% on 28 days of hardening was also found compared to the control sample, due to the compaction of the concrete structure due to the introduction of fine particles and the manifestation of the pozzolan effect of microsilica.

Keywords: silica fume, carbon black, self-compacting concrete, dispersion, modifier, concrete structure.

For citation: Karpova E.A., Yakovlev G.I., Averkiev I.K., Volkov M.A., Kuzmina N.V., Knyazeva S.A. The effect of carbon black and silica fume on the properties of self-compacting concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 45–51. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-45-51>

Самоуплотняющиеся бетоны (СУБ) были впервые разработаны японским ученым Х. Окамурой в конце 1980-х гг. Данный тип бетонов имеет способность к уплотнению под действием собственного веса без применения технологий вибрирования [1].

В российской практике технология СУБ применяется весьма

ограниченно, главным образом при строительстве уникальных объектов [2, 3]. Неширокая распространённость СУБ в РФ связана с рядом ограничивающих факторов, к которым можно отнести качество сырьевых материалов, неизученность применимости сырьевых материалов регионов для СУБ смесей, неразвитость рынка химических

добавок в бетон, недостаточность исследований в области применения СУБ, неразвитая нормативная база, неподготовленность производства к внедрению СУБ, отсутствие квалифицированных кадров.

В отличие от традиционных бетонов СУБ являются многокомпонентными системами, при этом одним из немаловажных компо-

**Таблица 1
Table 1**

**Характеристики портландцемента ПЦ500 ДО
Characteristics of the Portland cement**

Показатель	Регламентированные значения согласно НД	Фактические значения
<i>Физико-механические и химические показатели цемента</i>		
Прочность при сжатии в возрасте 2 сут, МПа	Не менее 20	25,4
Прочность при сжатии в возрасте 28 сут (среднее значение за предшествующие 3 мес), МПа	Не менее 42,5 и не более 62,5	50,1
Коэффициент вариации активности за предшествующие 3 мес, %	Не нормируется	0,9
Начало схватывания, мин	Не ранее 60	170
Нормальная густота цементного теста, %	Не нормируется	26,1
Расширение, мм	Не более 10	0
Наличие признаков ложного схватывания	Не нормируется	Отсутствуют
Содержание вспомогательного компонента, %	0–5	4,7
Содержание оксида серы (IV) SO ₃ , %	Не более 4	3,28
Потери массы при прокаливании, %	Не более 5	3,01
Нерастворимый осадок, %	Не более 5	0,67
Содержание хлорид-иона, %	Не более 0,1	0,011
Содержание щелочных оксидов (Na ₂ O и K ₂ O) в пересчете на Na ₂ O, %	Не нормируется	0,79
Предел прочности при сжатии после ТВО, МПа	Более 27 для 1-й группы	37,2
Группа по эффективности пропаривания		Первая
Содержание оксида магния MgO, %	Не более 5	1,2
Суммарное количество специальных и технологических добавок, %	Не более 1	Отсутствуют
Количество органических добавок в сухом состоянии, %	Не более 0,2	Отсутствуют
<i>Химико-минералогические показатели клинкера</i>		
Содержание оксида магния MgO в клинкере, %	Не более 5	1,34
C ₃ S (трехкальциевый силикат), %	Не нормируется	65,1
C ₂ S (двухкальциевый силикат), %	Не нормируется	11,81
C ₃ A (трехкальциевый алюминат), %	Не нормируется	6,77
C ₄ AF (четырекальциевый алюмоферрит), %	Не нормируется	13,56
Суммарное содержание (C ₃ S+C ₂ S), %	Не менее 2/3 массы клинкера	76,91
Массовое отношение оксида кальция к оксиду кремния (CaO/SiO ₂)	Не менее 2	3,11

**Таблица 2
Table 2**

**Характеристики микрокремнезема МК-85
Characteristics of silica fume MK-85**

Показатель	Значение							
Внешний вид	Порошок серого цвета							
Массовая доля микрокремнезема в пересчете на сухой продукт, %	Не менее 99,6%							
Массовая доля воды, %	Не более 0,36%							
Массовая доля потерь при прокаливании (п.п.п.), %	Не более 0,8%							
Насыпная плотность, кг/м ³	152,2							
<i>Химический состав</i>								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C	S
90–92	0,68	0,69	0,85	1,01	0,61	1,23	0,98	0,26

нентов являются наполнители, введение которых позволяет управлять технологическими свойствами смесей, такими как подвижность и стабильность. Зачастую в качестве наполнителей находят применение отходы производства различных отраслей промышленности [4, 5], такие как микрокремнезем [6], метакаолин [7], зола-уноса [8], доменный гранулированный шлак [9], сажа [10, 11] и др.

Потенциал применения СУБ в строительстве может быть также расширен за счет модификации смесей добавками нанометровой размерности. При этом имеется ряд исследований, подтверждающих эффективность данных модификаций [12, 13].

Состав СУБ смеси также определяется типом конструкции, для которой он подбирается. Высокая подвижность СУБ смесей делает перспективным их применение при производстве изделий и конструкций сложной архитектурной формы, требующих густого армирования и высокого качества поверхности [14, 15]. Кроме того, для реализации архитектурных концепций зачастую необходимо применение различных цветовых решений, что возможно за счет введения в состав СУБ пигментов, влияние которых на свойства СУБ смесей требует дополнительного изучения [16] в силу неизвестности их воздействия на технологические свойства.

В ходе работы были проведены эксперименты по модификации СУБ смеси микрокремнеземом в сочетании с дисперсией технического углерода. Целью данного исследования являлось изучение технологических параметров модифицированных смесей и физико-механических показателей смесей в затвердевшем состоянии.

При проведении экспериментов для приготовления СУБ смеси в качестве вяжущего был использован портландцемент ПЦ500 ДО (ГОСТ 31108–2020 «Цементы общестроительные. Технические условия») производства АО «Мордовцемент» (р.п. Комсомольский, Чамзинский район, Республика

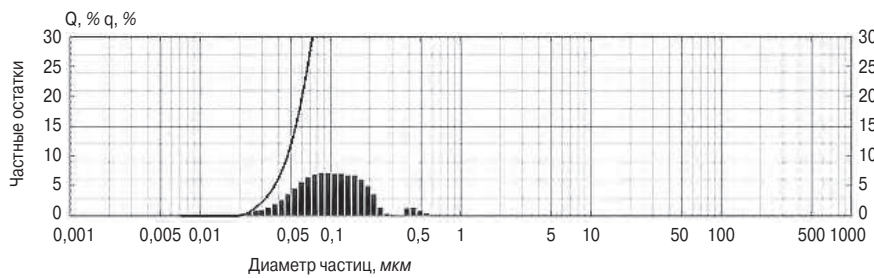


Рис. 1. Дисперсионный анализ технического углерода
Fig. 1. Particle size analysis of carbon black

Характеристики суперпластификатора «Линамикс ПК» тип 2
Characteristics of the superplasticizer «Linamix PC» type 2

Показатель	Значение
Внешний вид	Жидкость светло-коричневого цвета
pH	≥5
Плотность при 20°C	≥1,03 г/см ³
Содержание хлоридов	≤0,1%
Рекомендуемая дозировка	0,3–2,5% от массы цемента (бетоны и растворы); до 4% от массы цемента (для СУБ)

Таблица 3
Table 3

Составы исследуемых СУБ смесей, м³
Compositions of the studied SCC mixtures, м³

Состав	К	МК5	МК5 С0,05	МК5 С0,25	МК5 С0,5	МК5 С1,0	МК5 С2,0
Цемент	450	428	428	428	428	428	428
Песок	850	750	750	750	750	750	750
Щебень	1000	900	900	900	900	900	900
Микрокремнезем (МК)	–	23	23	23	23	23	23
Технический углерод (ТУ)	–	–	0,23	1,15	2,3	4,6	8,2
Суперпластификатор (СП)	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3	11,3
В/Т	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48

Таблица 4
Table 4

Мордовия). Физико-механические и химико-минералогические показатели цемента представлены в табл. 1.

Микрокремнезем МК-85 (ТУ 14-106-709–2004 «Микрокремнезем конденсированный»), являющийся техногенным продуктом металлургического производства, получаемый при выплавке ферросилиция, был применен при приготовлении исследуемых СУБ смесей в качестве наполнителя. Характеристики микрокремнезема представлены в табл. 2.

Технический углерод вводился в виде дисперсии производства ООО «Новый дом», содержание сухого вещества – 34%, удельная поверхность частиц 65–100 м²/г.

Дисперсионный анализ добавки, выполненный на лазерном анализаторе SALD–750nano, представлен на рис. 1. В ходе дисперсионного анализа было установлено, что частицы технического углерода находятся в диапазоне от 20 нм до 0,5 мкм.

В качестве крупного заполнителя был использован щебень фракции 5–10 мм (ОАО «Высокогорский горно-обогатительный комбинат», г. Нижний Тагил), отвечающий требованиям СТО 57110-004-05778402–2015. В качестве мелкого заполнителя применялся песок, соответствующий ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ. Технические условия» с М_к=2 (ООО «РПР», г. Воткинск).

Вода затворения соответствовала требованиям ГОСТ 23732–2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия».

В качестве пластифицирующей добавки применялся поликарбоксилатный суперпластификатор с эффектом замедления схватывания «Линамикс ПК» тип 2 (АО «ГК Полипласт»), основные технические характеристики которого приведены в табл. 3.

На основе вышеперечисленных компонентов готовились бетонные смеси с составами, приведенными в табл. 4.

Для исследуемых составов смесей была произведена оценка технологических параметров. Оценивались показатели подвижности смесей, время t₅₀₀, за которое смесь достигает расплыва 500 мм, параметры сегрегации и водоотделения, сохраняемость технологических свойств исследуемых смесей во времени. Методики тестирования смесей были приняты согласно ГОСТ Р 59715–2022 «Смеси бетонные самоуплотняющиеся. Методы испытаний» и ГОСТ 10181–2014 «Смеси бетонные. Методы испытаний».

На рис. 2 представлены результаты определения удобоукладываемости исследуемых бетонных смесей. Удобоукладываемость определялась по показателю расплыва нормального конуса высотой 300 мм. Конус заполнялся смесью без какого-либо уплотнения, отстаивался не более 30 с и поднимался в течение 1–3 с. В момент, когда конус отрывался от базовой плиты, включался секундомер для определения времени t₅₀₀, за которое исследуемая смесь достигала отметки расплыва 500 мм. После того как смесь стабилизировалась на базовой плите, измерялся диаметр расплыва в двух взаимно перпендикулярных направлениях, а также производилась визуальная оценка показателей расслоения и водоотделения.

Из диаграммы, представленной на рис. 2, видно, что введение микрокремнезема в количестве 5% от массы цемента приводит к снижению расплыва нормального конуса с 720 до 680 мм. При введении до-

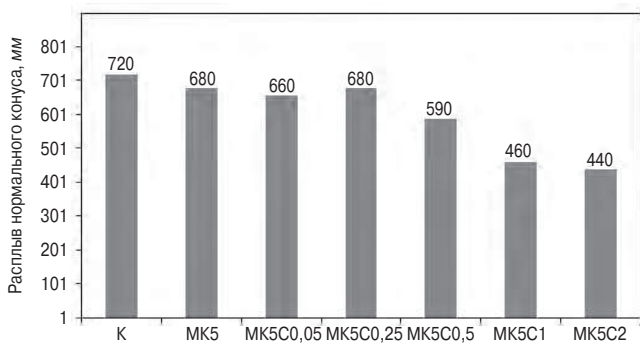


Рис. 2. Показатели удобоукладываемости смесей
Fig. 2. Workability of the mixtures

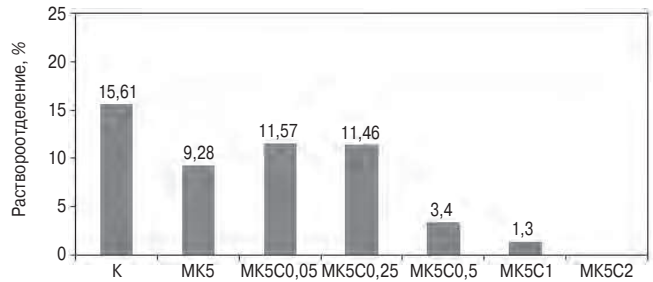


Рис. 3. Раствороотделение смесей
Fig. 3. Segregation of mixtures

Таблица 5
Table 5

Показатель t_{500} для исследуемых СУБ смесей
 T_{500} index for the studied SCC mixtures

Состав	K	MK5	MK5 C0,05	MK5 C0,25	MK5 C0,5	MK5 C1,0	MK5 C2,0
t_{500}, c	2,8	3	3,1	3,1	3,2	-	-

Таблица 6
Table 6
Визуальный индекс стабильности и водоотделение смесей
Visual stability index and bleeding of the mixtures

Состав	K	MK5	MK5 C0,05	MK5 C0,25	MK5 C0,5	MK5 C1,0	MK5 C2,0
Визуальный индекс стабильности смеси VSI	VSI1	VSI0	VSI0	VSI0	VSI0	-	-
$P_b, \%$	6,8	2,1	1,5	-	-	-	-

бавки технического углерода в бетонную смесь в дозировке от 0 до 2% от массы цемента наблюдается снижение показателя удобоукладываемости смеси с 720 до 440 мм.

Значения времени t_{500} , за которое исследуемая смесь достигала отметки расплыва в 500 мм, для исследуемых смесей, представлены в табл. 5. Как можно видеть из полученных данных, показатель t_{500} увеличивается при добавлении микрокремнезема и технического углерода в составе бетонной смеси с 2,8 до 3,2 с при увеличении дозировки технического углерода от 0 до 0,5% и постоянном содержании микрокремнезема в количестве 5% от массы цемента.

Увеличение показателя t_{500} связано с изменением гранулометрии смеси, увеличением количества мелкодисперсных наполнителей в объеме. Следует также отметить, что для смесей с содержанием технического углерода свыше 0,5% от массы цемента показатель t_{500} не определялся, так как ранее было установлено (рис. 2), что данные смеси не достигают расплыва в 500 мм, не являются самоуплотняющимися, тем самым делая невозможным применение к ним методик тестирования смесей, принятых для СУБ смесей.

После оценки удобоукладываемости смесей производилась оценка их расслаиваемости по показателю раствоороотделения на сите и водоотделению (рис. 3). Перед испытанием исследуемая смесь отстаивалась в течение $15 \pm 0,5$ мин. Определение раствоороотделения производилось в соответствии с ГОСТ Р 59715–2022.

Устойчивость смеси к расслоению по показателю раствоороотделения определялась по формуле:

$$P = \frac{m_{ps} - m_p}{m_c}, \quad (1)$$

где m_{ps} – масса сборника с ситом, включая массу, прошедшую сквозь сито, г; m_p – масса сборника с ситом, г; m_c – первоначальная масса смеси, которая подавалась в сито, г.

Как можно видеть из диаграммы, представленной на рис. 3, при добавлении в смесь микрокремнезема и технического углерода раствоороотделение смеси снижается. При добавлении в смесь микрокремнезема в количестве 5% от массы цемента и технического углерода в количестве 0,25% от массы цемента раствоороотделение смеси снизилось с 15,61% до 11,46%. Увеличение дозировки технического углерода до 1% от массы цемента привело к снижению раствоороотделения до 1,3%. Дальней-

шее увеличение дозировки технического углерода до 2% привело к невозможности оценки показателя раствоороотделения в силу существенного уменьшения подвижности смеси по сравнению с контрольным составом.

В качестве дополнительного метода исследования стабильности смеси применялась методика ее оценки по визуальным индексам стабильности в соответствии с ГОСТ Р 59715–2022.

Наряду с определением раствоороотделения производилась оценка водоотделения смеси. Для этого применялась методика, изложенная в ГОСТ 10181–2014. Исследуемая смесь укладывалась в мерный сосуд без уплотнения. Показатель водоотделения рассчитывался по формуле:

$$P_b = \frac{m_b}{\rho_b V_{б.см}} \cdot 100, \quad (2)$$

где m_b – масса отделившейся воды, г; ρ_b – плотность воды, принимаемая равной 1 г/см^3 ; $V_{б.см}$ – объем бетонной смеси, см^3 .

Результаты оценки стабильности смеси и показатели водоотделения представлены в табл. 6.

Наряду с определением реотехнологических показателей смеси непосредственно после перемешивания необходимо оценивать свой-

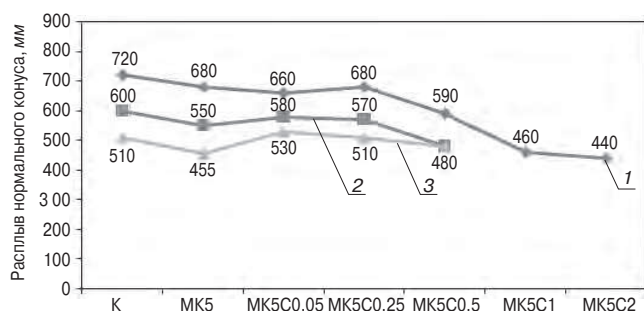


Рис. 4. Сохраняемость показателей удобоукладываемости смесей: 1 – 5 мин; 2 – 60 мин; 3 – 120 мин

Fig. 4. Persistence of indicators of workability of mixtures: 1 – 15 min; 2 – 60 min; 3 – 120 min

ства смеси в течение времени. Время, в течение которого смесь должна сохранять необходимые показатели, устанавливается исходя из продолжительности изготовления, отгрузки смеси с завода, транспортирования, проведения испытаний и последующей укладки смеси в опалубку. В ходе данного исследования определение сохраняемости свойств бетонных смесей, модифицированных микрокремнеземом и техническим углеродом, производилось после 60 и 120 мин от начала перемешивания.

Результаты расплыва исследуемых бетонных смесей после 60 и 120 мин выдерживания смеси от начала перемешивания представлены на рис. 4.

Из графиков на рис. 4 видно, что в случае модификации микрокремнеземом удастся обеспечить сохраняемость самоуплотняющихся свойств бетонной смеси в течение 60 мин. При выдерживании смеси в течение 120 мин расплыв нормального конуса составляет 455 мм, смесь начинает терять способность к самоуплотнению. При дополнительной модификации смеси техническим углеродом до 0,5% от массы цемента смесь сохраняет самоуплотняющиеся свойства до 120 мин. Так, для смесей, модифицированных техническим углеродом в количестве 0,05 и 0,25% от массы цемента, расплыв нормального конуса изменился с 660 до 530 мм и с 680 до 510 мм соответственно. При содержании технического углерода, равном 0,5% от массы цемента, расплыв конуса изменился с 590 до 480 мм

при выдерживании смеси в течение 120 мин; смесь начала терять самоуплотняющиеся свойства. Смесей, модифицированных техническим углеродом в количестве свыше 0,5% от массы цемента при оценке сохраняемости свойств во времени, не исследовались, так как после 5 мин выдерживания смеси от начала перемешивания они не обладали способностью к самоуплотнению.

На основе оценки технологических параметров исследуемых СУБ смесей был установлен оптимальный состав, содержащий 0,25% технического углерода и 5% микрокремнезема от массы цемента. Для данной смеси были установлены следующие технологические параметры: расплыв нормального конуса, равный 680 мм; $t_{500}=3,1$ с; раствороотделение 11,46%; визуальный индекс стабильности смеси – VS10; отсутствие водоотделения; сохраняемость свойств в течение 120 мин от начала перемешивания смеси (расплыв конуса изменялся с 680 до 510 мм).

Для разрабатываемых составов были также определены прочностные показатели. Определение прочности выполнялось согласно стандартным методикам, изложенным в ГОСТ 10180–2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». Испытания проводились на образцах-кубах размером $100 \times 100 \times 100$. Прочностные показатели определялись на 7-е и 28-е сут на испытательном гидравлическом прессе Метротест ПИ-1000-1-1-4. Результаты представлены на рис. 5.

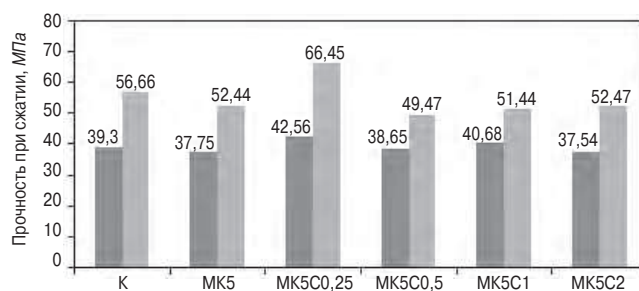


Рис. 5. Зависимость прочности при сжатии от количества добавки: ■ – 7 сут; ■ – 28 сут

Fig. 5. Dependence of compressive strength on the amount of additive: ■ – 7 days; ■ – 28 days

Оптимальный состав бетона по прочностным показателям был установлен для образца, модифицированного микрокремнеземом и техническим углеродом в количестве 0,25% от массы цемента. Прочность модифицированного образца увеличилась на 8,3 и 17,1% соответственно после 7-х и 28-х сут твердения в нормальных условиях.

Для исследования структуры и фазового состава затвердевшей самоуплотняющейся бетонной смеси были использованы растровый электронный микроскоп Termo Fisher Scientific Quattro S, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX «Octane Elect Plus EDS System» (ускоряющее напряжение 0,2–30 кВ, разрешающая способность до 0,8 нм), термогравиметрический анализатор TGA/DSC1 Mettler Toledo и ИК-Фурье-спектрометр IRAffinity-1.

На рис. 6 представлена микроструктура контрольного образца и образца, модифицированного техническим углеродом и микрокремнеземом. На снимках можно видеть формирование кристаллов этрингита, портландита и цементный гель. При добавлении технического углерода и микрокремнезема наблюдается уплотнение структуры образцов за счет эффекта наполнителя [17]. Кроме того, в случае применения микрокремнезема уплотнение структуры происходит за счет проявления его пуццолановых свойств.

Для контрольного и модифицированного образцов была проведена ИК-спектроскопия (рис. 7).

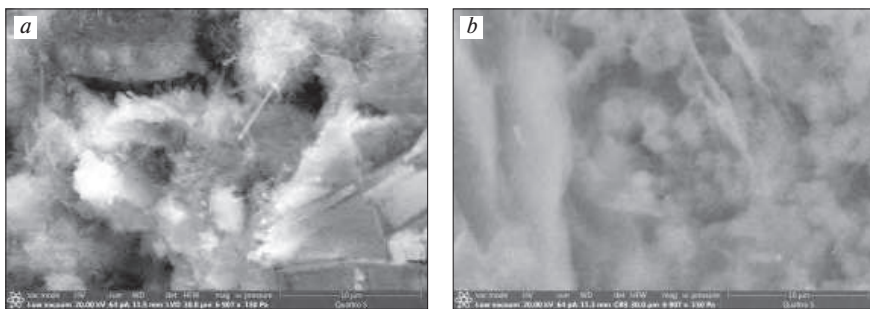


Рис. 6. Микроструктура образцов (28 сут): *a* – контрольный образец; *b* – образец, модифицированный техническим углеродом и микрокремнеземом

Fig. 6. Microstructure of samples (28 days): *a* – control sample; *b* – sample modified with technical carbon and silica

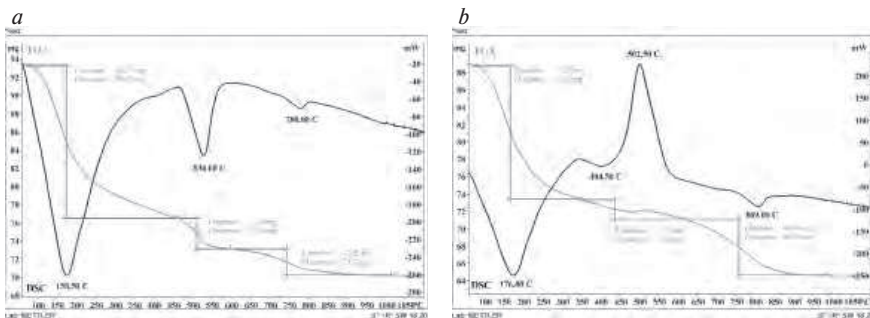


Рис. 8. Дифференциально-сканирующая калориметрия образцов (28 сут): *a* – контрольный образец; *b* – модифицированный техническим углеродом и микрокремнеземом

Fig. 8. Differential scanning calorimetry of samples (28 days): *a* – a control sample; *b* – modified with technical carbon and silica fume

В ходе ИК-спектроскопии были выявлены следующие линии поглощения: 3350, 3324,98 см^{-1} – линии, соответствующие валентным колебаниям атомов водорода; 1417,68; 873,75; 871,82 см^{-1} – линии, соответствующие колебаниям CO_3^{2-} ; 1112,93 см^{-1} – линии, соответствующие колебаниям SO_4^{2-} ; 873,75 см^{-1} , 871,71 см^{-1} – линии, соответствующие колебаниям CO_3^{2-} ; 972,12 см^{-1} , 970,19 см^{-1} , 538,14 см^{-1} – линии, соответствующие колебаниям SiO_2 , SiO_4^{4-} [18–20]. Интенсивность линий поглощения 972,12; 970,19; 538,14 см^{-1} несколько выше для модифицированного образца в сравнении с контрольным, что может подтверждать изменение в формируемых продуктах гидратации цемента.

В ходе ДСК (рис. 8), проводимой посредством термогравиметрического анализатора TGA/DSC1 Mettler Toledo, для контрольного образца были установлены эндотермические эффекты в диапазоне температуры 100–200°C (дегидратация продуктов гидратации цемента), 400–600°C (разложение портландита) и 750–850°C

(разложение кальцита). Сходные эффекты выявлены для модифицированного образца, однако в диапазоне температуры 400–600°C наблюдался экзотермический эффект при температуре 502,5°C, связанный с выгоранием органических продуктов, используемых для диспергирования технического углерода, а также пластифицирующих добавок, применяемых для улучшения подвижности бетонной смеси. Общая потеря массы для контрольного образца составила 22,97%, в то время как для модифицированного образца – 24,06%. Большая потеря массы свидетельствует об интенсификации процессов гидратации цемента, что оказывает положительное влияние на формирование структуры материала.

Таким образом, в ходе данного исследования был установлен состав бетонной смеси, обеспечивающий ее самоуплотнение без проявления признаков сегрегации и водоотделения при сохранении свойств смеси до двух часов от начала перемешивания. Для образца, модифицированного микро-

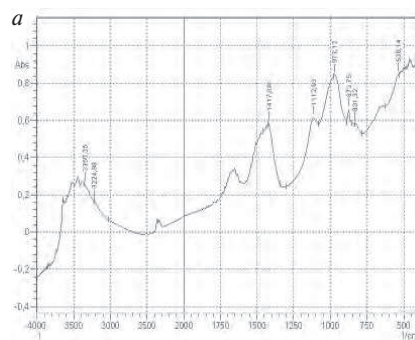


Рис. 7. ИК-спектры образцов (28 сут): *a* – контрольный; *b* – модифицированный техническим углеродом и микрокремнеземом

Fig. 7. IR spectra of samples (28 days): *a* – control; *b* – modified with technical carbon and silica

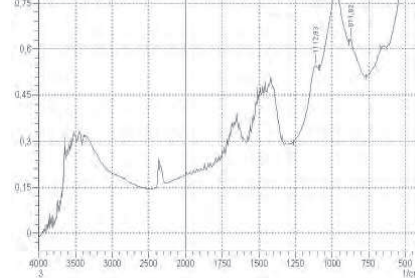


Рис. 7. ИК-спектры образцов (28 сут): *a* – контрольный; *b* – модифицированный техническим углеродом и микрокремнеземом

Fig. 7. IR spectra of samples (28 days): *a* – control; *b* – modified with technical carbon and silica

кремнеземом и техническим углеродом в количестве 5% и 0,25% от массы цемента соответственно, установлен прирост прочности при сжатии на 17,1% на 28-е сут твердения по сравнению с контрольным образцом, что обусловлено уплотнением структуры бетона за счет введения тонкодисперсных частиц и проявления пуццоланового эффекта микрокремнезема. СУБ смесь может найти применение при монолитном бетонировании, изготовлении изделий и конструкций из сборного железобетона, в том числе для архитектурного бетона, к которому предъявляются требования по качеству поверхности бетона, декоративной выразительности и цветовым решениям. Необходимы дальнейшие исследования, направленные на подбор и взаимодействие химических добавок, применяемых при производстве СУБ; методик перемешивания и контроля качества смесей, а также изучение физико-механических характеристик и показателей долговечности СУБ в затвердевшем состоянии.

Список литературы / References

- Okamura Hajime, Ouchi Masahiro. Self-compacting concrete. *Journal of advanced concrete technology*. 2003. No. 1 (1), pp. 5–15. <https://doi.org/10.1002/pse.2260010406>
- Фаликман В.Р., Денискин В.В., Калашников О.О., Сорокин В.Ю. Отечественный опыт производства и применения самоуплотняющегося бетона // *Национальная ассоциация ученых*. 2015. № 2–3 (7). С. 68–73.
- Falikman V.R., Deniskin V.V., Kalashnikov O.O., Sorokin V.Yu. Domestic experience in the production and use of self-compacting concrete. *Nacional'naya asociaciya uchenyh*. 2015. No. 2–3 (7), pp. 68–73. (In Russian).
- Комаринский М.В., Смирнов С.И., Бурцева Д.Е. Литые и самоуплотняющиеся бетонные смеси // *Строительство уникальных зданий и сооружений*. 2015. № 11 (38). С. 106–118.
- Komarinskiy M.V., Smirnov S.I., Burceva D.E. Cast and self-compacting concrete mixes. *Stroitel'stvo unikal'nyh zdaniy i sooruzhenij*. 2015. No. 11 (38), pp. 106–118. (In Russian).
- Adeyemi Adesina, Paul Awoyera. Overview of trends in the application of waste materials in self-compacting concrete production. *SN Applied Sciences*. 2019. No. 1, p. 962.
- Nikita Gupta, Rafat Siddique, Rafik Belarbi. Sustainable and greener self-compacting concrete incorporating industrial by-products: a review. *Journal of Cleaner Production*. 2021. No. 284.124803. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124803>
- Ha Thanh Le, Matthias Müller, Karsten Siewert, Horst-Michael Ludwig. The mix design for self-compacting high performance concrete containing various mineral admixtures. *Materials & Design*. 2015. Vol. 72, pp. 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.01.006>
- Harvinder Singh, Rafat Siddique. Utilization of crushed recycled glass and metakaolin for development of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 348. 128659. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128659>
- Abhishek Jain, Sandeep Chaudhary, Rajesh Gupta. Mechanical and microstructural characterization of fly ash blended self-compacting concrete containing granite waste. *Construction and Building Materials*. Part A. 2022. Vol. 314. 125480. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125480>
- Abhishek P., Ramachandra P., Niranjana P.S. Use of recycled concrete aggregate and granulated blast furnace slag in self-compacting concrete. *Materials Today Proceedings*. 2021. No. 42 (2), pp. 479–486. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.239>
- Alyhya W.S.S., Alameer S.A.A., Mahmmod L.M.R. Experimental investigation on self-compacting concrete with waste carbon black. *International Journal of Engineering & Technology*. 2018. No. 7 (4.20), pp. 414–419. DOI:10.14419/ijet.v7i4.20.26233
- Wajde Shober Saheb Alyhya, Sara Alaa Abed Alameer, Laith Mohammed Ridha Mahmmod. Experimental investigation on self-compacting concrete with waste carbon black. *International Journal of Engineering & Technology*. 2018. No. 7 (4.20), pp. 414–419.
- Жданок С.А., Полонина Е.Н., Леонович С.Н., Хрусталеv Б.М., Коледа Е.А. Влияние пластифицирующей добавки, содержащей углеродный наноматериал, на свойства самоуплотняющегося бетона // *Вестник гражданских инженеров*. 2018. № 6. С. 76–85.
- Zhdanok S.A., Polonina E.N., Leonovich S.N., Hrustalev B.M., Koleda E.A. Effect of plasticizing additive containing carbon nanomaterial on the properties of self-compacting concrete. *Vestnik grazhdanskih inzhenerov*. 2018. No. 6, pp. 76–85. (In Russian).
- Javier Puentes, Gonzalo Barluenga, Irene Palomar. Effects of nano-components on early age cracking of self-compacting concretes. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 73, pp. 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.061>
- Mansour Ghalehnovi, Elyas Asadi Shamsabadi, Ali Khodabakhshian, Farbod Sourmeh, Jorge de Brito. Self-compacting architectural concrete production using red mud. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 226, pp. 418–427. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.248
- Соловьев А.К., Соловьев К.А., Стекольников Н.В. Самоуплотняющийся бетон в архитектурных конструкциях // *Architecture and Modern Information Technologies*. 2018. № 2 (43). С. 171–184.
- Solov'ev A.K., Solov'ev K.A., Stekol'nikov N.V. Self-compacting concrete in architectural structures. *Architecture and Modern Information Technologies*. 2018. No. 2 (43), pp. 171–184.
- López A., Tobes J.M., Giaccio G., Zerbino R. Advantages of mortar-based design for coloured self-compacting concrete. *Cement & Concrete Composites*. 2009. Vol. 31 (10), pp. 754–761. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.07.005>
- Фаликман В.Р., Соболев К.Г. Простор за пределом, или Как нанотехнологии могут изменить мир бетона. Ч. 1 // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2010. № 2 (6). С. 17–31.
- Falikman V.R., Sobolev K.G. Space beyond the limit, or how nanotechnology can change the world of concrete. Part 1. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy internet-zhurnal*. 2010. No. 2 (6), pp. 17–31. (In Russian).
- Trezza M.A. Hydration study of ordinary Portland cement in the presence of zinc ions. *Materials Research*. 2007. No. 10 (4), pp. 331–334. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392007000400002>
- Shi T., Gao Y., Corr D.J., Shah S.P. FTIR study on early-age hydration of carbon nanotubes-modified cement-based materials. *Advances in Cement Research*. 2019. Vol. 31 (8), pp. 353–361. DOI: 10.1680/jadcr.16.00167
- Parveen S., Rana S., Fanqueiro R., Paiva M.C. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique. *Cement and Concrete Research*. 2015. No. 73, pp. 215–227. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.006>

Г.С. СЛАВЧЕВА, д-р техн. наук (gslavcheva@yandex.ru),
О.В. АРТАМОНОВА, д-р техн. наук (ol_artam@rambler.ru)

Воронежский государственный технический университет (394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84)

Разработка принципов создания армированных композитов для строительных 3D-аддитивных технологий

Обсуждаются теоретические принципы создания нового класса строительных материалов – армированных цементных композитов, полученных по экструзионной технологии 3D-печати. Особенность армированных конструкционных композитов для строительной 3D-печати будет состоять в том, что жесткая алюмосиликатная (на основе цемента и наполнителей различного состава и дисперсности) матрица в процессе печати будет армироваться волокнами с высокой прочностью при растяжении. Определены теоретические подходы к формированию структуры и свойств армокомпозитов, основанные на регулировании состава, вязкопластических свойств смеси и физико-механических свойств матрицы после ее затвердевания; свойств армирующих волокон; параметров сцепления «алюмосиликатная (цементная) матрица – армирующее волокно» в элементарной ячейке композита. Обоснованы геометрические, физико-механические и физико-химические средства регулирования выделенных групп факторов и технологические условия их реализации. Формирование заданного комплекса физико-механических свойств планируется обеспечить за счет рационального сочетания в структуре композита вещественного состава и геометрии слоя матрицы; вида, диаметра, количества, расположения армирующих волокон в объеме композита; создания прочного адгезионного соединения матрица–волокно.

Ключевые слова: строительная 3D-печать, 3D-печатные композиты, реология дисперсных систем, модифицирование структуры, армирование, параметры сцепления.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00280, <https://rscf.ru/project/22-19-00280/>

Для цитирования: Славчева Г.С., Артамонова О.В. Разработка принципов создания армированных композитов для строительных 3D-аддитивных технологий // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 52–58.
DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-52-58>

G.S. SLAVCHEVA, Doctor of Sciences (Engineering) (gslavcheva@yandex.ru),
O.V. ARTAMONOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (ol_artam@rambler.ru)
Voronezh State Technical University (84, 20-letiya Oktayabrya Street, Voronezh, 394006, Russian Federation)

Development of Principles for the Creation of Reinforced Composites for 3D Additive Construction Technologies

The theoretical principles of creating a new class of building materials – reinforced cement composites obtained by 3D printing extrusion technology are discussed. A feature of reinforced structural composites for construction 3D printing will be that a rigid aluminosilicate (based on cement and fillers of various composition and dispersion) matrix will be reinforced with fibers with high tensile strength during printing. Theoretical approaches to the formation of the structure and properties of reinforced composites are determined, based on the regulation of the composition, visco-plastic properties of the mixture and the physical and mechanical properties of the matrix after its hardening; properties of reinforcing fibers; adhesion parameters “aluminosilicate (cement) matrix – reinforcing fiber” in the unit cell of the composite. The geometrical, physico-mechanical and physico-chemical means of regulating the selected groups of factors and the technological conditions for their implementation are substantiated. The formation of a set complex of physical and mechanical properties is planned to be ensured by a rational combination of the material composition and geometry of the matrix layer in the composite structure; type, diameter, quantity, location of reinforcing fibers in the volume of the composite, creating a strong adhesive matrix – fiber connection.

Keywords: 3D-build printing, 3D-printable composites, rheology of dispersed systems, structure modification, reinforcement, cohesion parameters.

The research was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 22-19-00280, <https://rscf.ru/project/22-19-00280/>

For citation: Slavcheva G.S., Artamonova O.V. Development of principles for the creation of reinforced composites for 3D additive construction technologies. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 52–58. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-52-58>

Согласно Постановлению Правительства РФ от 14.07.2021 г. об утверждении «Стратегии развития аддитивных технологий в РФ на период до 2030 г.» строительная 3D-печать квалифицирована как технология для формирующихся рынков будущего. Отмечается, что технология и решения еще не сформированы, но потенциально способны обеспечить значительный объем потребления в перспективе, т. е. для этой технологии есть значительный потенциал. Однако на данном этапе уровня развития технологии перспективы ее практической реализации в строительстве еще не очевидны.

В настоящее время наиболее значимыми научными и инженерными достижениями в развитии и внедрении технологии строительной 3D-печати являются:

- научные и технологические решения по созданию материалов, адаптированных к технологическим условиям печати и эксплуатации в тонких слоистых 3D-печатных конструкциях;
- инженерные разработки в рамках создания технологических комплексов для печати.

Наиболее значимые результаты применительно к разработке материалов для печати достигнуты по двум направлениям:

– решения по управлению технологическими свойствами смесей для обеспечения эффективности процессов подачи к месту укладки (перекачки и экструзии), послойной безопалубочной печати;

– решения по обоснованию составов строительных композитов с комплексом технологических свойств, обеспечивающих безопалубочную 3D-печать.

Научные исследования первого направления развивают Roussel N. (Laboratoire Navier, Champs-sur-Marne, France), Wolfs R.J.M., Bos F.P. (Department of the Built Environment, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands), Perrot A., Lanos C. (Université de Bretagne Sud, Centre de Recherche de St Maudé) [1–7].

В результате изучения поведения вязкопластичных смесей в технологических процессах 3D-печати определены требования к их основным характеристикам:

– показатели перекачиваемости и экструзируемости, определяемые вязкостью и пластичностью смесей;

– показатели формоустойчивости при укладке слоев, определяемые способностью слоя сохранять геометрию сопла в момент укладки и выдерживать давление вышележащих слоев в процессе непрерывной печати;

– показатели скорости схватывания и твердения.

В результате развития научных работ в рамках второго направления [8–15] получена и апробирована большая номенклатура составов 3D-печатных композитов. Как правило, композиты получают на основе порландского цемента, в меньшей мере на основе сульфаломинатного цемента и гипса. Смеси характеризуются многокомпонентностью, используются заполнители различного химико-минералогического состава и дисперсности (кварцевый, карбонатный, шлаковый песок и т. д.), микрозаполнители (зола-уноса, микрокремнезем и т. д.). В качестве добавок одновременно используются и суперпластификаторы, модификаторы вязкости (метаколин, каолин, полимеры), регуляторы структурообразования. Для полученных композитов характерно ускоренное твердение (конец схватывания не позднее 90–100 мин, прочность при сжатии в первые сутки твердения 20–30 МПа), высокая конечная прочность до 80–100 МПа. К основным нерешенным проблемам относятся низкая прочность при растяжении (2–4 МПа, что более чем в десять раз ниже прочности при сжатии), ярко выраженная анизотропность свойств слоистых печатных композитов, в первую очередь обусловленная недостаточной прочностью сцепления слоев.

В результате инженерных разработок созданы достаточно универсальные роботизированные технологические комплексы для строительной 3D-печати. Лидерами в этой области являются Singapore Centre for 3D Printing (School of Mechanical & Aerospace Engineering, Nanyang Technological University), Department of Civil and Building Engineering (Loughborough University, UK), Epstein Department of Industrial and Systems Engineering (University of Southern California, Los Angeles). Варианты технологических комплексов отличаются схемами трехкоординатного позиционирования исполнительного ме-

ханизма печати, конструкциями экструдера, системами подачи смесей, видами смесей и т. д.

Постановка задачи

Несмотря на большой объем исследований и работ, в настоящее время 3D-печать в строительной практике применяется только для возведения оболочки вертикальных конструкций, преимущественно стен, армирование и отделка которых осуществляются традиционным ручным способом. За исключением стен, остальные конструкции данных объектов (перекрытия, балки, лестницы и т. д.), как правило, также изготавливаются по традиционной технологии бетонного литья. В результате реализации такого научного и практического подхода затраты труда и времени, стоимость 3D-печатных объектов остаются на уровне традиционных строительных технологий. Это противоречит идее строительной 3D-печати как роботизированной интеллектуальной технологии, что является препятствием для развития и внедрения 3D-печати в практику строительства.

Выход из данной ситуации связан с реализацией двух стратегий. Первая состоит в усовершенствовании процесса армирования напечатанных конструкций традиционными арматурными элементами (сетками, стержнями) вдоль или поперек слоя [16–20]. Также предложены варианты трехмерной печати стальной арматуры с помощью газовой дуговой сварки [21, 22], печати пластиковой опалубки с ребристыми конструкциями в качестве замены стальной арматуры [23]. Однако для реализации данной стратегии требуются большие затраты ручного труда, что также противоречит идее 3D-печати как роботизированной технологии. Для роботизации же процесса потребуются две разные установки: одна для печати арматуры или для вставки арматурных элементов в экструдированный слой, а другая – непосредственно для печати бетона, что значительно увеличит стоимость комплексов для печати и эксплуатационные расходы.

Вторая стратегия связана с повышением прочности при растяжении, снижением трещиностойкости самих печатных композитов за счет введения непрерывных армирующих волокон непосредственно при экструзии и укладке слоев бетона [24–27] или применения фибры [28, 29]. Известен опыт использования стальных, нейлоновых, углеродных, арамидных волокон, полиэтиленовых микрокабелей. Наилучшие результаты дает введение стальной проволоки и углеродного волокна, позволяя увеличить прочность на растяжение при изгибе до 150–250%. Можно прогнозировать, что именно реализация данной стратегии представляется наиболее перспективной для развития и внедрения 3D-печати в практику строительства. Она полностью отвечает технологическим возможностям экструзионной строительной 3D-печати, не требует ее существенного усложнения.

Однако проведенные в настоящее время исследования являются поисковыми, вопросы создания 3D-печатных армированных композитов как нового

класса строительных материалов требуют системного теоретического обоснования и комплексных экспериментальных работ. Необходимо формирование общей научной концепции, моделирование и экспериментальное изучение механического поведения, комплекса физико-механических свойств, формирование требований к технологическим режимам печати.

Теоретическому обоснованию принципов создания 3D-печатных армированных композитов посвящена данная статья.

Теоретические подходы к формированию структуры армокомпозитов для строительной 3D-печати

Идея создания армированных конструкционных композитов для строительной 3D-печати состоит в том, что жесткая алюмосиликатная матрица (на основе цемента и наполнителей различного состава и дисперсности) в процессе печати будет армироваться волокнами с высокой прочностью при растяжении.

Обоснование факторов и технологических средств формирования структуры, управления механическим поведением армокомпозитов базируется:

- в рамках регулирования реологических и механических свойств алюмосиликатных (цементных) матриц – на подходах фундаментальной структурной реологии и физико-химической механики дисперсных систем, сформированных в работах научных школ П.А. Ребиндера и А.В. Думанского;

- в рамках управления прочностью адгезионного соединения «матрица–волокно» – на совокупности теорий адгезии: механической или микрореологической (Мак-Бен), электрической (Б.В. Дерягин и Н.А. Кротова), диффузионной (С.С. Воюцкий), адсорбционной или молекулярной (Дебройн и Мак-Ларен), химической.

Структура 3D-печатных армокомпозитов рассматривается как система «алюмосиликатная (цементная) матрица + армирующее волокно», одновременно отличающаяся слоистостью. Формирование заданного комплекса физико-механических свойств планируется обеспечить за счет рационального сочетания в структуре композита вещественного состава и геометрии слоя матрицы; вида, диаметра, количества, расположения армирующих волокон; создания прочного адгезионного соединения матрица–волокно.

Ключевой вклад в формирования заданных физико-механических свойств 3D-печатных армокомпозитов вносят свойства границы раздела матрица – волокно. Именно прочность границы раздела между волокнами и матрицей (адгезионная прочность τ_0) в элементарной ячейке композита обеспечит работу системы «алюмосиликатная (цементная) матрица + армирующее волокно» как единого целого.

Адгезионная прочность τ_0 – это сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения, отнесенная к площади адгезионного контакта или к связанной с ней величине. Именно она определяет, насколько полно будет реализован вклад прочностных характеристик волокон в прочность композицион-

ного материала и по какому механизму будет происходить разрушение композита.

Присутствие в цементной матрице волокон с механическими свойствами, отличными от свойств цементной системы, может привести к изменению механизма разрушения адгезионного соединения благодаря изменению процесса роста и распространения трещин. Встречая на своем пути препятствие, трещина может остановиться, изменить направление, разветвиться и т. п. Если фаза включения достаточно пластична, на конце трещины может возникнуть пластическая деформация, замедляющая процесс разрушения и в конечном счете способствующая росту ударной вязкости и трещиностойкости композиционного материала. Однако по мере увеличения в связующем количества волокон, адгезия которых к наполнителю мала, увеличивается вероятность повреждения границы раздела и образования дефектов, способствующих разрушению. Таким образом, адгезионная прочность должна иметь некоторую среднюю величину.

Адгезионная прочность сцепления волокна с цементной матрицей в композите является результатом комбинированного проявления адгезионного взаимодействия, сил трения, сил механического зацепления в зоне контакта волокон и цементной матрицы.

Вклад каждого из этих факторов в величину сцепления может быть различным и зависит от состава, структуры и свойств матрицы, вида волокон и их характеристик.

Адгезионное взаимодействие лежит в основе образования прочного контакта между субстратом (волокно) и адгезивом (цементная матрица), являющимися основными компонентами адгезионного соединения. Количественной характеристикой адгезии является работа адгезии W_a , необходимая для обратимого изотермического разделения двух приведенных в контакт конденсированных фаз по площади единичного сечения:

$$W_a = w \cdot N,$$

где w – средняя энергия единицы связи, обеспечивающей адгезию; N – число связей, приходящихся на единицу площади контакта адгезива и субстрата.

Энергия связей, действующих через поверхность раздела, определяется химической природой адгезива и субстрата. Число связей N на границе раздела является результатом химических реакций, действия межмолекулярных сил или диффузии.

Силы трения в зоне взаимодействия матрица–волокно возникают из-за разности величины деформаций матрицы и волокна при действии внешних нагрузок (механических и физико-климатических). Величина этих сил, следовательно, зависит от показателей деформативности волокна и матрицы, вида и величины внешних воздействий.

Силы механического зацепления определяются шероховатостью поверхности волокон. Они препятствуют проскальзыванию волокон в теле матрицы, повышают степень влияния прикладываемой нагрузки, необходимой для смещения волокон.

На основании вышеизложенного физико-механические свойства слоистых 3D-печатных армированных композитов будут определяться тремя группами факторов.

1. *Свойства матрицы.* Химико-минералогический и фазовый состав матрицы влияет на энергию и число связей на границе раздела. Реологические свойства (вязкость, пластичность на стадии печати) определяют закономерности смачивания вязкопластичной матрицы поверхности волокна. Физико-механические свойства (прочность, деформативность, прочность сцепления слоев), геометрия слоев непосредственно вносят вклад в формирование физико-механических свойств композита, а также влияют на величину сил трения в зоне взаимодействия матрица–волокно и на границе раздела слоев матрицы.

2. *Свойства волокон.* Физико-механические свойства (прочность при растяжении, деформативность), количество и ориентация в объеме непосредственно влияют на формирование физико-механических свойств композита, величину сил трения в зоне взаимодействия матрица–волокно и на границе раздела слоев матрицы. Химический и фазовый состав, дефектность, шероховатость поверхности определяют проявление сил адгезионного взаимодействия, сил механического зацепления на границе раздела матрица–волокно. Одновременно волокна определяют зонирование структуры твердения матрицы, способствуют образованию кристаллогидратов на поверхности волокна и формированию дополнительной надмолекулярной структуры; формированию новообразований как протяженных упорядоченных структур твердения с плотной упаковкой кристаллогидратов; микродисперсному армированию структуры кристаллогидратов.

3. *Параметры адгезионного соединения матрица–волокно* синергетически зависят от свойств матрицы и волокон. Сила адгезионного взаимодействия также будет определяться площадью контакта, зависящей от количества и ориентации волокон в структуре матрицы, а также от термодинамической совместимости адгезива и субстрата. Дополнительным фактором являются условия формирования адгезионного соединения, которые определяются технологическими режимами печати (температурно-влажностными условиями печати и твердения).

Концепция управления физико-механическими свойствами армированных композитов для строительной 3D-печати

Средства регулирования выделенных групп факторов при формировании структуры армированных композитов можно условно разделить на геометрические, физико-механические и физико-химические (см. таблицу).

Геометрические параметры (геометрия слоя матрицы, диаметр, количество и ориентация волокон), а также физико-механические свойства волокон являются независимыми средствами регулирования и могут однозначно задаваться при проектировании структуры композита.

Как показано авторами в [30], физико-механические параметры матрицы определяются ее структурой.

Реологические свойства матрицы в вязкопластичном состоянии как неоднородной гетерогенной системы «дисперсная фаза + дисперсионная среда» зависят:

1) от концентрации частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде;

2) от свойств дисперсной фазы – размера частиц и их морфологии, химико-минералогического состава, физико-химических свойств поверхности частиц;

3) от свойств дисперсионной среды – ее ионного состава, вязкости, плотности.

В затвердевшем состоянии физико-механические свойства матрицы определяются химико-минералогическим составом, размером и морфологией компонентов твердой фазы, характеристиками пористости материала единичного слоя. Физико-механические свойства матрицы с учетом ее слоистости дополнительно зависят от числа и прочности контактов частиц, размеров и числа дефектов на границе раздела слоев.

Физико-механические параметры границы контакта матрица–волокно определяются как геометрическим параметром площади контакта, так и физико-химическими параметрами. Физико-химические параметры будут зависеть от адгезионной прочности соединения матрица–волокно, которая будет определяться:

1) энергией связей, действующих через поверхность раздела в зависимости от химической природы адгезива и субстрата; наличия на поверхности субстрата и в структуре адгезива функциональных групп, способных к химическому взаимодействию;

2) числом связей, образующихся на границе раздела в результате химических реакций, действия межмолекулярных сил или диффузии в зависимости от площади контакта адгезива и субстрата. Ключевая роль в том, насколько полно будет реализована площадь фактического контакта, она определяется закономерностями смачивания жидким адгезивом поверхности субстрата и термодинамической совместимостью адгезива и субстрата;

3) дефектностью границы раздела в зависимости от возникновения остаточных напряжений на границе раздела адгезив–субстрат. При хорошем смачивании жидкий адгезив декорирует поверхность субстрата, обеспечивая полный бездефектный контакт компонентов адгезионного соединения;

4) структурно-морфологической организацией и фазовым составом поверхности раздела в зависимости от механизма возникновения и распространения дефектов. В процессе твердения в объеме материала и вблизи границы раздела может формироваться как однофазная, так и гетерофазная структура адгезива.

Технологические условия создания армированных 3D-печатных композитов

При проектировании структуры слоистого композита задаваемыми параметрами варьирования будут являться размеры слоя матрицы, диаметр, количество и ориентация волокон в слое.

В качестве алюмосиликатных матриц будут использоваться цементные композиты для 3D-печати,

Средства формирования структуры и свойств армированных композитов для строительной 3D-печати
Tools of structure and properties formation for 3D-build printable reinforced composites

	Средства регулирования структуры и свойств		
	Геометрические параметры	Физико-механические параметры	Физико-химические параметры
Матрица	Геометрия слоя, шероховатость поверхности слоя	<p>В вязкопластичном состоянии (в момент изготовления):</p> <ul style="list-style-type: none"> – вязкость; – пластичность (пределы текучести) <p>В затвердевшем состоянии:</p> <ul style="list-style-type: none"> – плотность; – прочностные характеристики (прочность при сжатии и растяжении осевое, прочность на растяжение при изгибе, прочность сцепления слоев); – показатели деформативности (модуль упругости, коэффициент поперечной деформации, коэффициент Пуассона, усадка, набухание, предельная сжимаемость и растяжимость, характеристика ползучести, относительная деформация ползучести при сжатии и растяжении) 	<p>В вязкопластичном состоянии (в момент изготовления):</p> <ul style="list-style-type: none"> – концентрация дисперсной фазы в дисперсионной среде; – ионный состав, вязкость, плотность дисперсионной среды (затворителя); – концентрация, размер, морфология, химико-минералогический состав частиц, физико-химические свойства поверхности частиц дисперсной фазы (сухих компонентов) <p>В затвердевшем состоянии:</p> <ul style="list-style-type: none"> – химико-минералогический состав, размер и морфология компонентов твердой фазы; – число и прочность контактов частиц; – объем пор; – размеры пор; – размеры и число дефектов
Волокно	Длина и диаметр волокна Количество волокон в слое Ориентация волокон	<p>Прочность при растяжении</p> <p>Модуль упругости при растяжении</p> <p>Относительное удлинение при растяжении</p>	<p>Химический и фазовый состав волокон</p> <p>Зонирование структуры композита</p>
Граница контакта матрица–волокно	Площадь контакта	<p>Прочность контакта</p> <p>Деформации в зоне контакта</p>	<p>Энергия связей, действующих через поверхность раздела</p> <p>Число связей на границе раздела</p> <p>Дефектность границы раздела</p> <p>Структурно-морфологическая организация и фазовый состав поверхности раздела</p>

варианты составов которых отработаны авторским коллективом в предыдущих исследованиях [31–35]. Полученные композиты характеризуются плотностью 2100–2200 кг/м³, прочностью при сжатии 60–80 МПа, высокой физико-климатической стойкостью (морозостойкость не менее 200 циклов, водопоглощение менее 2%, деформативность при изменении влагосодержания не более 0,5 мм/м).

В качестве армирующих элементов предполагается использовать:

- стальную проволоку, $d=0,8–1,4$ мм; прочность при растяжении 3000–4500 МПа;

- углеродное волокно на основе ПАН-прекурсора $d=4,5–10$ мкм, прочность при растяжении 3500–7000 МПа;

- базальтовое волокно, $d=50–150$ мкм, прочность при растяжении 3000–4800 МПа.

Возможность формирования прочного адгезионного соединения на границе контакта цементной матрицы и выбранных видов волокон определяется следующим.

Стальное волокно имеет неоднородную структуру (ферритные и цементитные участки), при этом адгезионное соединение с цементной матрицей, с одной стороны, будет определяться механическим зацеплением, так как между волокном и цементной матрицей образуются заклепки, связывающие компоненты адгезионного соединения путем механического заклинивания. С другой стороны, адгезия может быть результатом взаимодействия новообра-

зований матрицы и волокна за счет межмолекулярных сил.

Углеродное волокно, полученное на основе полиакрилонитрильного прекурсора $(-CH_2-CHCN-)_n$, является химически инертным по отношению к цементной матрице. Однако наличие в структуре волокна функциональной нитрильной группы может способствовать взаимодействию волокна с цементной матрицей за счет недисперсионных межмолекулярных сил притяжения, что обеспечит формирование адгезионного соединения.

Базальтовое волокно состоит из смеси оксидных фаз ($SiO_2 - 45–55\%$; $Al_2O_3 - 14–20\%$; $CaO - 7–11\%$; $MgO - 3–8\%$ и т. д.), родственных по химико-минералогическому составу цементной матрице. Адгезия в первую очередь будет определяться химическим взаимодействием компонентов адгезионного соединения.

При этом регулирование прочности адгезионного соединения цементная матрица – армирующее волокно будет осуществляться:

- путем оптимизации реологических характеристик смесей (вязкости, пластичности), определяющих условия смачивания матрицей поверхности волокон. В качестве параметров управления рассматриваются вид цемента, вид и дисперсность наполнителей, модификаторы вязкости различной природы (полимеры, алюмосиликаты типа каолина и метакаолина, модификаторы на основе наночастиц SiO_2);
- путем варьирования технологических режимов печати – времени между укладкой слоев, способов

укладки волокон, температурно-влажностных условий твердения.

Заключение

Решение задачи создания армированных 3D-печатных композитов с сопоставимыми показателями прочности и деформативности при сжатии и растяжении возможно за счет рационального сочетания в их структуре неорганических алюмосиликатных (цементных) матриц высокой плотности, высокой прочности при сжатии, низкой деформативности и армирующих волокон высокой прочности при растяжении при условии формирования прочного адгезионного соединения на границе их контакта. Применение таких композитов в перспективе позволит изменить традиционные способы проектирования конструкций, перейти от традиционных полнотелых армированных строительных конструкций к пустотелым конструкциям, в которых материал будет располагаться только по линиям действующих напряжений, а его объем составлять не более 10–20% объема конструкции. Только в этом случае, при условии значительного снижения материалоемкости конструкций, строительная 3D-печатка будет конкурентоспособна по отношению к традиционным строительным технологиям.

Список литературы / References

1. Bos F., Wolfs R., Ahmed Zand Salet T. Additive manufacturing of concrete in construction: potentials and challenges of 3D concrete printing. *Virtual and Physical Prototyping*. 2016. No. 11 (3), pp. 209–225. dx.doi.org/10.1080/17452759.2016.1209867
2. Toutou Z., Roussel N., Lanos C. The squeezing test: A tool to identify firm cement-based material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability. *Cement and Concrete Research*. 2005. No. 35 (10), pp. 1891–1899. dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.007
3. Perrot A., Rangeard D., Pierre A. Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Materials and Structures*. 2016. No. 49, pp. 1213–1220. dx.doi.org/10.1617/s11527-015-0571-0
4. Perrot A., Rangeard D., Mélinge Y., Estellé P., Lanos C. Extrusion criterion for firm cement-based materials. *Applied Rheology*. 2009. No. 19, pp. 111–127. dx.doi.org/10.3933/ApplRheol-19-53042
5. Perrot A., Mélinge Y., Rangeard D., Micaelli F., Estellé P., Lanos C., Estellé P. Use of ram extruder as a combined rheo-tribometer to study the behaviour of high yield stress fluids at low strain rate. *Rheologica Acta*. Springer Verlag. 2012. No. 51(8), pp. 743–754.
6. Ma S., Qian Y., Kawashima S. Experimental and modeling study on the non-linear structural build-up of fresh cement pastes incorporating viscosity modifying admixtures. *Cement and Concrete Research*. 2018. No. 108, pp. 1–9. dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.022
7. Perrot A., Pierre A., Nerella V.N., Wolfs R.J.M., Keita E., Nair S.A.O., Neithalath N., Roussel N., Mechtcherine V.. From analytical methods to numerical simulations: A process engineering toolbox for 3D concrete printing. *Cement and Concrete Composites*. 2021. No. 122. 104164. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104164>
8. Feng P., Menga X., Chenb J., Yea L. Mechanical properties of structures 3D printed with cementitious powders. *Construction and Building Materials*. 2015. No. 93, pp. 486–497. dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.132
9. Shakor P., Sanjayan J., Nazari A., Nejadi S. Modified 3D printed powder to cement-based material and mechanical properties of cement scaffold used in 3D printing. *Construction and Building Materials*. 2017. No. 138, pp. 398–409. dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.037
10. Tay Y.W., Panda B., Chandra S. Paul S.C., Ming Jen Tan M.J., Qian S. Leong K.F., Chua C.K. Processing and properties of construction materials for 3D printing. *Materials Science Forum*. 2016. Vol. 861, pp. 177–181. dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.861.177
11. Paul S.C., Tay Y.W.D., Panda B., Tan M.J. Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2018. No. 18 (1), pp. 311–319. dx.doi.org/j.acme.2017.02.008
12. Ngo T.D. Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*. Vol. 143. 103 p. dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012
13. Lin J.C., Wu X., Yang W., et al. Application of P.O and R-SAC mortar for 3D printing in construction. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 292. No. 1, pp. 1–7. dx.doi.org/10.1088/1757-899X/292/1/012070
14. Malaeb Z., Hachem H., Tourbah A., et al. 3D Concrete Printing: machine and mix design. *International Journal of Civil Engineering and Technology*. 2015. Vol. 6 (4), pp. 14–22.
15. Poluektova V.A., Shapovalov N.A. Concrete chemicalization for digital printing: control of rheology and structure formation. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2021. No. 95, pp. 59–65.
16. Perrot A., Jacquet Y., Rangeard D., Courteille E., Sonebi M. Nailing of layers: a promising way to reinforce concrete 3D printing structures. *Materials*. 2020. No. 13. 1518. <https://doi.org/10.3390/ma13071518>
17. Bester F., van den Heever M., Kruger J., Cho S., van Zijl G. Steel fiber links in 3D printed concrete. *In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Eindhoven, Netherlands. 2020, pp. 398–406.
18. Geneidy O., Kumarji S., Dubor A., Sollazzo A. simultaneous reinforcement of concrete while 3D printing. *In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Eindhoven, Netherlands. 2020, pp. 895–905.
19. Marchment T., Sanjayan J. Penetration reinforcing method for 3D concrete printing. *In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Eindhoven, Netherlands. 2020, pp. 680–690.

20. Hass L., Bos F. Bending and pull-out tests on a novel screw type reinforcement for extrusion-based 3d printed concrete. *In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Eindhoven, Netherlands. 2020, pp. 632–645.
21. Mechtcherine V., Grafe J., Nerella V.N., Spaniol E., Hertel M., Füssel U. 3D-printed steel reinforcement for digital concrete construction – manufacture, mechanical properties and bond behaviour. *Construction and Building Materials*. 2018. No. 179, pp. 125–137. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.202>
22. Weger D., Baier D., Straßer A., Prottung S., Kränkel T., Bachmann A., Gehlen C., Zäh M. Reinforced particle-bed printing by combination of the selective paste intrusion method with wire and arc additive manufacturing – a first feasibility study. *In Proceedings of the Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Eindhoven, Netherlands. 2020, pp. 978–987.
23. Katzer J., Szatkiewicz T. Properties of concrete elements with 3-D printed formworks which substitute steel reinforcement. *Construction and Building Materials*. 2019. No. 210, pp. 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.204>
24. Bos F.P., Ahmed Z.Y., Jutinov E.R., Salet T.A.J.M. Experimental exploration of metal cable as reinforcement in 3D printed concrete. *Materials*. 2017. No. 10 (11). 1314. doi: 10.3390/ma10111314
25. Mechtcherine V., Michael A., Liebscher M., Schmeier T. Extrusion-based additive manufacturing with carbon reinforced concrete: concept and feasibility study. *Materials*. 2020. No. 132568. DOI: 10.3390/ma13112568
26. Ducoulombier N., Demont L., Chateau C., Bornert M., Caron J.-F. Additive manufacturing of anisotropic concrete: a flow-based pultrusion of continuous fibers in a cementitious matrix. *Procedia Manufacturing*. 2020. Vol. 47, pp. 1070–1077. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.04.117>
27. Lim J.H., Panda B., Pham Q.-C. Improving flexural characteristics of 3D printed geopolymers composites with in-process steel cable reinforcement. *Construction and Building Materials*. 2018. No. 178, pp. 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.010>
28. Ma G., Li Z., Wang L., Wang F., Sanjayan J. Mechanical anisotropy of aligned fiber reinforced composite for extrusion-based 3D printing. *Construction and Building Materials*. 2019. No. 202, pp. 770–783. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.008>
29. Ding T., Xiao J., Zou S., Zhou X. Anisotropic behavior in bending of 3D printed concrete reinforced with fibers. *Composite Structure*. 2020. No. 254. 112808. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112808>
30. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Реологическое поведение дисперсных систем для строительной 3D-печати: проблема управления на основе возможностей арсенала «нано» // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2018. Т. 10(3). С. 107–122. <https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122>
30. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. The rheological behavior of disperse systems for 3D printing in construction: the problem of control and possibility of «nano» tools application. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy internet-zhurnal*. 2018. Vol. 10, No. 3, pp. 107–122. (In Russian). <https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122>
31. Патент РФ 2729085 С1. Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Артамонова О.В., Бритвина Е.А., Бабенко Д.С., Ибряева А.И. Заявл. 21.10.2019. Оpubл. 04.08.2020.
31. Patent RF 2729085 C1. *Dvukhfaznaya smes' na osnove tsementa dlya kompozitov v tekhnologii stroitel'noi 3D-pechati* [Two-phase cement-based mixture for 3d building printable composites]. Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Britvina E.A., Babenko D.S., Ibryaeva A. Declared 21.10.2019. Published 04.08.2020. (In Russian).
32. Патент РФ 2729086 С1. Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Артамонова О.В., Шведова М.А., Бритвина Е.А. Заявл. 21.10.2019. Оpubл. 04.08.2020.
32. Patent RF 2729086 C1. *Dvukhfaznaya smes' na osnove tsementa dlya kompozitov v tekhnologii stroitel'noi 3D-pechati* [Two-phase cement-based mixture for 3D building printable composites]. Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Shvedova M.A., Britvina E.A. Declared 21.10.2019. Published 04.08.2020. (In Russian).
33. Патент РФ 2729220 С1. Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Артамонова О.В., Шведова М.А., Бритвина Е.А. Заявл. 21.10.2019. Оpubл. 04.08.2020.
33. Patent RF 2729220 C1. *Dvukhfaznaya smes' na osnove tsementa dlya kompozitov v tekhnologii stroitel'noi 3D-pechati* [Two-phase cement-based mixture for 3d building printable composites]. Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Shvedova M.A., Britvina E.A. Declared 21.10.2019. Published 04.08.2020. (In Russian).
34. Патент РФ 2729283 С1. Двухфазная смесь на основе цемента для композитов в технологии строительной 3D-печати / Славчева Г.С., Артамонова О.В., Бритвина Е.А., Бабенко Д.С., Ибряева А.И. Заявл. 21.10.2019. Оpubл. 05.08.2020.
34. Patent RF 2729283 C1. *Dvukhfaznaya smes' na osnove tsementa dlya kompozitov v tekhnologii stroitel'noi 3D-pechati* [Two-phase cement-based mixture for 3d building printable composites]. Slavcheva G.S., Artamonova O.V., Britvina E.A., Babenko D.S., Ibryaeva A. Declared 21.10.2019. Published 05.08.2020. (In Russian).
35. Патент РФ 2767643 С1. Наномодифицированный цементный композит для строительной 3D-печати / Артамонова О.В., Славчева Г.С., Шведова М.А., Бритвина Е.А., Бабенко Д.С. Заявл. 20.08.2021. Оpubл. 18.03.2022.
35. Patent RF 2767643 C1. *Nanomodifitsirovannyi tsementnyi kompozit dlya stroitel'noi 3D-pechati* [Nanomodified cement composite for 3D build printing]. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Shvedova M.A., Britvina E.A., Babenko D.S. Declared 20.08.2021. Published 18.03.2022. (In Russian).

УДК 536.2

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-59-62>

С.В. ФЕДОСОВ¹, д-р техн. наук, академик РААСН (fedosovsv@mgsu.ru);
 В.Н. ФЕДОСЕЕВ², д-р техн. наук (4932421318@mail.ru),
 В.А. ВОРОНОВ², канд. техн. наук (amenamiiii@gmail.com)

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

² Ивановский государственный политехнический университет, (153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 21)

Численно-аналитический метод сведения задач нестационарной теплопроводности с граничными условиями III рода к задачам с условиями I рода

В технологических задачах строительства часто возникают проблемы, связанные с разработкой математических моделей процессов термической обработки твердых тел. Стоит отметить, что решение проблем разработки математических моделей подобных процессов и синтез методов оптимизации работы оборудования для их осуществления, проводятся на основе постановки и решения краевых задач нестационарного теплообмена в системе «газ – твёрдое тело». Современные программно-технические комплексы позволяют создавать математические модели строительных конструкций сложных геометрических форм. При этом становится допустимым упрощение как математических моделей сложных систем, так и методов расчета. При таком подходе сложные геометрические формы, такие как двухслойные цилиндры и сферы, представляющие собой технологическое оборудование, для целей моделирования могут быть рассмотрены как пластина, поскольку отношение толщины слоя материала к радиусу цилиндра (шара) представляет величину менее 0,5. Необходимо также отметить, что в реальных процессах тепловой обработки все теплофизические характеристики зависят от температуры и соответственно изменяют свои значения во времени процесса. Изменяются во времени процесса и теплофизические характеристики среды, в которой происходит обработка материала (температурно-влажностные параметры). Ниже излагается подход, суть которого заключается в использовании численно-аналитического метода микропроцессов. Основное преимущество предлагаемого подхода применительно к рассматриваемой задаче – это уход от необходимости поиска корней трансцендентного характеристического уравнения, поскольку корни характеристических уравнений приобретают упрощенный вид.

Ключевые слова: математическая модель, теплопроводность, нестационарные процессы, строительство, технологическое оборудование, микропроцессы.

Для цитирования: Федосов С.В., Федосеев В.Н., Воронов В.А. Численно-аналитический метод сведения задач нестационарной теплопроводности с граничными условиями III рода к задачам с условиями I рода // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 59–62. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-59-62>

S.V. FEDOSOV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (fedosovsv@mgsu.ru);
 V.N. FEDOSEEV², Doctor of Sciences (Engineering) (4932421318@mail.ru),
 V.A. VORONOV², Candidate of Sciences (Engineering) (amenamiiii@gmail.com)

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

² Ivanovo State Polytechnic University (21, Sheremetevsky Avenue, Ivanovo, 153000, Russian Federation)

Numerical-Analytical Method for Reducing Problems of Non-Stationary Heat Conduction with Boundary Conditions of the III Kind to Problems with Conditions of the I Kind

In the technological problems of construction, problems often arise associated with the development of mathematical models for the processes of heat treatment of solids. It should be noted that the solution to the problems of developing mathematical models of such processes and the development of methods for optimizing the operation of equipment is the formulation and solution of boundary value problems of non-stationary heat and moisture transfer in the “gas-solid body” system. Modern software and hardware systems will make it possible to create mathematical models of building structures of complex geometric shapes. At the same time, simplification of both mathematical models of complex systems and calculation methods becomes acceptable. With this approach, complex geometric shapes such as two-layer cylinders and spheres, which are technological equipment, can be considered as a plate for modeling purposes, since the ratio of the thickness of the material layer to the radius of the cylinder (ball) is less than 0.5. It should also be noted that in real heat treatment processes, all thermophysical characteristics depend on temperature and, accordingly, change their values during the process. The thermophysical characteristics of the environment in which the material is processed (temperature and humidity parameters) also change with the time of the process. An approach is outlined below, the essence of which is to use the numerical-analytical method of “microprocesses”. The main advantage of the proposed approach in relation to the problem under consideration is the “avoidance” of the need to search for the roots of the transcendental characteristic equation, since the roots of the characteristic equations acquire a simplified form.

Keywords: mathematical model, thermal conductivity, non-stationary processes, construction, technological equipment, microprocesses.

For citation: Fedosov S.V., Fedoseev V.N., Voronov V.A. Numerical-analytical method for reducing problems of non-stationary heat conduction with boundary conditions of the III kind to problems with conditions of the I kind. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 59–62. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-59-62>

Во многих технологических процессах производства строительных материалов, изделий и конструкций, определяющих их теплоэнергетические показатели и качество получаемых изделий, являются процессы термической обработки твердых тел (тепловлажностная обработка, обжиг, гидратационные процессы твердения вяжущих и многие другие), протекающие в системе «газ – твердое тело». При этом в решениях проблем разработки математических моделей подобных процессов и разработки инженерных методов расчетов оборудования и разработки методов оптимизации работы этого оборудования являются постановка и решение краевых задач нестационарного теплообмена в системе «газ – твердое тело».

Вместе с тем существует общепринятое понятие тела канонической формы. Таковыми с геометрической точки зрения [1–6] являются пластина, цилиндр, сфера. В современных методологиях разработки математических моделей для изделий различной геометрической формы оказывается возможным сложные геометрические формы строительных конструкций сооружений различной формы приводить к системе тел канонической формы. При этом становится допустимым упрощение как математических моделей сложных систем, так и методов расчета [7, 8].

В качестве примера на рис. 1 приведены иллюстрации двухслойных тел: пластин, цилиндров, сфер, которые представляют технологическое оборудование – листы, трубопроводы, газгольдеры. На всех этих емкостях (резервуарах), представляющих с точки зрения геометрии пластину, цилиндр и сферу, находится слой нанесенного материала, который для целей моделирования может быть рассмотрен как пластина, поскольку отношение толщины слоя материала к радиусу цилиндра (шара) представляет величину менее 0,5.

Классический подход в математическом моделировании

Классически и исторически принято считать граничные условия на поверхностях пластин как условие I, II, III, IV рода. Подробное описание этих условий мы здесь не приводим, отсылая читателя к «классике» [1–6].

Отметим при этом, что традиционно условия взаимодействия в системе «газ – твердое тело» выбираются из рода I–III.

В то же время наиболее общим является граничное условие III рода, запись для которого имеет вид [2, 5]:

$$\lambda \frac{\partial t(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=R_H} = \alpha [t_c - t(x, \tau)]_{x=R_H}, \quad (1)$$

где $t(x, \tau)$ – функция, определяющая поле температур по толщине пластины в момент времени процесса τ ; t_c – температура среды, с которой происходит теплообмен пластины, К; α – коэффициент внешнего теплообмена (теплоотдачи) пластины с внешней средой,

Вт/(м²·К); λ – коэффициент теплопроводности материала, Вт/(м·К); x – координата, м.

При этом более общим считается данное условие потому, что при $\alpha \rightarrow 0$ оно обращается в условие II рода, а при $\alpha \rightarrow \infty$ становится условием I рода.

Нелинейное дифференциальное уравнение теплопроводности в твердом теле в отсутствие действующих источников (стоков) теплоты обычно записывается в виде [2, 9]:

$$\rho(t) \cdot c(t) \frac{\partial t(x, y, z, \tau)}{\partial \tau} = \nabla \cdot [\lambda(t) \nabla t(x, y, z, \tau)], \quad (2)$$

где $\rho(t)$, $c(t)$ – плотность и теплоемкость материала, кг/м³ и Дж/(кг·К).

Необходимо также отметить, что в реальных процессах тепловой обработки все теплофизические характеристики зависят от температуры и соответственно изменяют свои значения во времени процесса. Изменяются во времени процесса и теплофизические характеристики среды, в которой происходит обработка материала (температурно-влажностные параметры).

Разумеется, существуют методы расчета температурных полей для нелинейных задач теплопроводности [2, 5, 9, 10]. Наиболее эффективными являются численно-аналитические методы. К таковым относятся и метод микропроцессов [7, 8]. Покажем методологию этого численно-аналитического подхода на примере задачи теплопроводности неограниченной пластины. Краевая задача нестационарной теплопроводности с неравномерным начальным распределением и граничными условиями III рода при постоянных значениях коэффициентов переноса имеет вид [2, 3, 7, 8]:

$$\frac{\partial t(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t(x, \tau)}{\partial x^2}; \quad \tau > 0; \quad 0 \leq x \leq R. \quad (3)$$

Заметим, что для упрощения выкладок и анализа задача теплопроводности представлена в одномерной постановке.

Традиционно принимаем безразмерные переменные вида:

$$T(\bar{x}, Fo) = \frac{t_c - t(x, \tau)}{t_c - t_0}; \quad \bar{x} = \frac{x}{R}; \quad Fo = \frac{a\tau}{R^2}. \quad (4)$$

В этих условиях исходная краевая задача теплопроводности в безразмерных переменных запишется следующим образом:

$$\frac{\partial T(\bar{x}, Fo)}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 T(\bar{x}, Fo)}{\partial \bar{x}^2}; \quad Fo > 0; \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1. \quad (5)$$

Начальное условие:

$$T(\bar{x}, Fo)|_{Fo=0} = \frac{t_c - t(x, \tau)}{t_c - t_0} \Big|_{\tau=0} = T_0(\bar{x}). \quad (6)$$

На поверхности, контактирующей с теплоносителем:

$$\frac{\partial T(\bar{x}, Fo)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=0} = -Bi \cdot T(\bar{x}, Fo) \Big|_{\bar{x}=0}. \quad (7)$$

На поверхности изолированной (или в центре симметрии):

$$\frac{\partial T(\bar{x}, Fo)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=1} = 0. \quad (8)$$

Решение краевой задачи теплопроводности в формулах (5)–(8) достаточно широко известно и

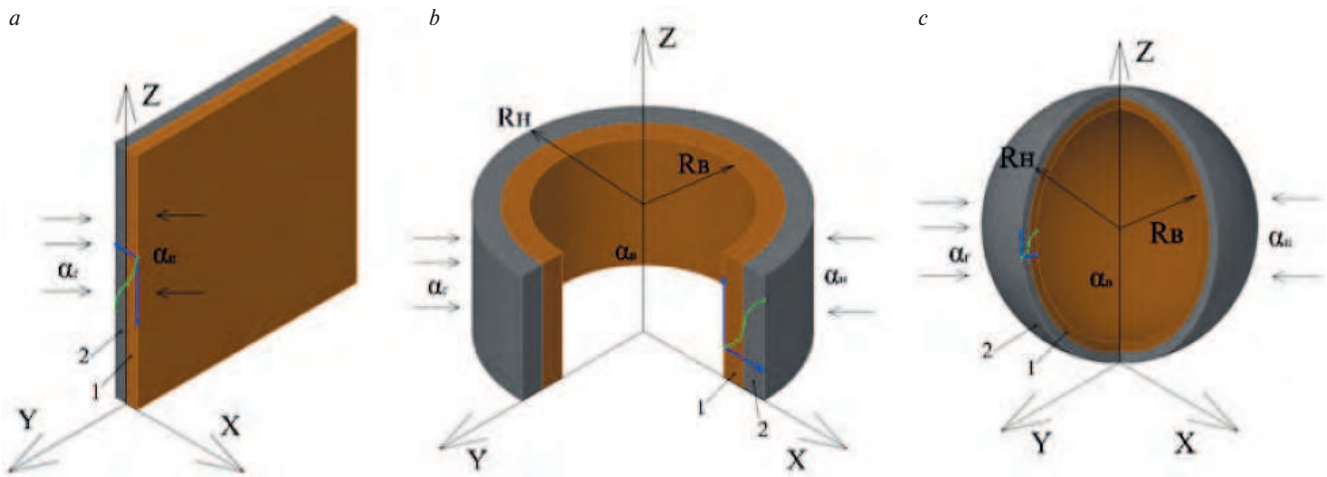


Рис. 1. Иллюстрация двухслойных тел: а – пластина; б – цилиндр; с – сфера
 Fig. 1. Illustration of two-layer bodies: a – plate; b – cylinder; c – sphere

приведено в специальной и учебной литературе [2, 5, 6, 9]. В так называемом классическом виде оно, как правило, представлено в форме рядов Фурье и функциональной зависимости безразмерной температуры от бесконечного ряда тригонометрических функций, содержащих числа Био и Фурье трансцендентных характеристических уравнений.

Подход с использованием численно-аналитического метода микропроцессов

Основное преимущество предлагаемого подхода применительно к рассматриваемой задаче – это уход от необходимости поиска корней трансцендентного характеристического уравнения, поскольку корни характеристических уравнений приобретают упрощенный вид:

$$\sin(\mu_n) = 0; \cos(\mu_n) = 0. \quad (9)$$

Для этих двух случаев соответственно:

$$\mu_n = \frac{\pi}{2}(2n - 1); \mu_n = \pi n. \quad (10)$$

В краевой задаче (5)–(8) при этом изменяется условие (7). Оно упрощается и принимает вид:

$$T(\bar{x}, Fo)|_{x=0} = 1. \quad (11)$$

Соответственно этому решение, полученное методом интегрального преобразования Лапласа [8], получает вид:

$$T(\bar{x}, Fo) = \frac{t_c - t(x, \tau)}{t_c - t_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sin(\mu_n \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_n^2 Fo) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \sin(\mu_n \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_n^2 Fo) \cdot \int_0^1 T_0(\xi) \sin(\mu_n \xi) d\xi. \quad (12)$$

При этом производная будет определяться так:

$$\frac{\partial T(\bar{x}, Fo)}{\partial \bar{x}} = -\frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n \cdot \cos(\mu_n \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_n^2 Fo) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n \cdot \cos(\mu_n \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_n^2 Fo) \cdot \int_0^1 T_0(\xi) \cdot \sin(\mu_n \xi) d\xi. \quad (13)$$

Очевидно, что в соответствии с физическими представлениями и записью граничного условия (8)

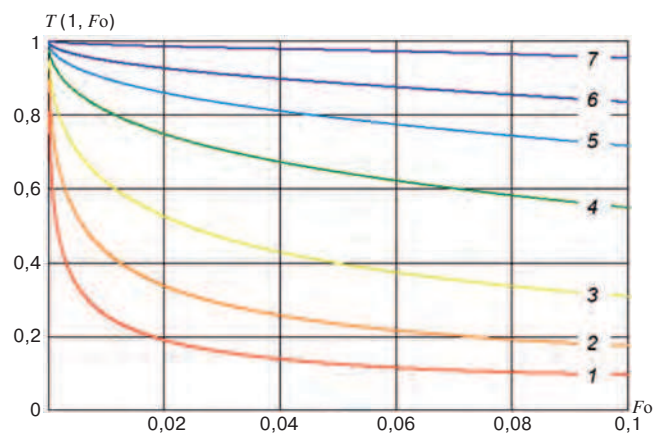


Рис. 2. Изменение безразмерной температуры поверхности пластины в зависимости от значений чисел Био и Фурье Bi: 1 – 20; 2 – 10; 3 – 5; 4 – 2; 5 – 1; 6 – 0,5; 7 – 0,1
 Fig 2. Change in dimensionless surface temperature plates depending on the values of the Bio and Fourier numbers Bi: 1 – 20; 2 – 10; 3 – 5; 4 – 2; 5 – 1; 6 – 0,5; 7 – 0,1

в месте контакта (границы раздела) фаз существует равенство плотностей потоков теплоты: от среды к пластине посредством тепловой конвекции и от границы внутрь тела (или в обратном направлении) посредством теплопроводности.

В соответствии с этим для реализации численно-аналитического метода предполагается следующий формат действий.

Задаются теплофизические характеристики твердой и газовой фазы:

для процессов теплообмена это: плотность – $\rho_T, \rho_C, \text{кг/м}^3$; теплопроводность – $\lambda_T, \lambda_C, \text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$; коэффициент теплоотдачи – $\alpha, \text{Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$, а также температуры каждой из фаз.

Задаваясь отрезком времени (временем микропроцесса), определяется значение числа Fo:

$$Fo_1 = a \Delta \tau_1 / R^2. \quad (14)$$

Производится расчет распределения безразмерных температур по толщине пластины по выражению (12), а затем и безразмерного градиента темпе-

ратур, для которого при значении $\bar{x} = 0$ определяется величина градиента на границе раздела фаз:

$$\frac{\partial T(\bar{x}, Fo_1)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=0} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} (2n-1) \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2n-1)^2 Fo_1 \right] + \pi \sum_{n=1}^{\infty} (2n-1) \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2n-1)^2 Fo_1 \right] \cdot \int_0^2 T_0(\xi) \sin \left[\frac{\pi}{2} (2n-1) \xi \right] \cdot d\xi. \quad (15)$$

С использованием выражения (8) находится соответствующее значение безразмерной температуры на поверхности пластины к моменту времени Fo_1 .

Выбирается второй шаг расчета по времени микропроцесса – $\Delta\tau_2$; определяется $Fo_2 = a\Delta\tau_2/R^2$.

Выводы и обсуждение результатов

Заметим при этом, что если имеются формулы зависимости теплофизических характеристик от температуры, то становится возможным провести соответствующие корректировки этих величин.

Новое значение температуры становится и новым значением для граничного условия I рода при осуществлении расчетов для определяемого поля температур и значения градиента.

Расчеты повторяются до момента, когда будет достигнуто значение конечной температуры нагрева или определено требуемое время окончания процесса теплообмена:

$$\tau_{\text{кон}} = \sum_{i=1}^K \Delta\tau_i. \quad (16)$$

В качестве примера результаты некоторых расчетов приведены на рис. 2.

В результате авторам удалось достигнуть поставленной задачи численно-аналитическим методом микропроцессов, который в перспективе будет использован с целью оптимизации работы технологического оборудования инженерных систем.

Список литературы

1. Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория переноса энергии и вещества. Минск: Изд-во Акад. наук БССР, 1959. 332 с.
2. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 600 с.
3. Рудобашта С.П. Массоперенос в системе с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.
4. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: КолосС, 2013. 478 с.
5. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 480 с.
6. Федосов С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии: Монография. Иваново: ИПК «ПресСто», 2010. 363 с.
7. Карслоу Г., Егер Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.

8. Кудинов И.В., Стефанюк Е.В. Теоретические основы теплотехники. Ч. 1. Термодинамика: Учебное пособие. Самара: СГАСУ, 2013. 172 с.
9. Федосов С.В., Баканов М.О. Моделирование процессов нестационарной теплопроводности и диффузии в телах канонической формы с использованием метода «микропроцессов». Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума III Международного Косыгинского Форума «Современные задачи инженерных наук». М., 2021. С. 25–30.
10. Федосов С.В., Баканов М.О. Модели и методы высокотемпературной термической обработки в технологии пеностекла. М.: Спутник+, 2021. 302 с.

References

1. Lykov A.V., Mikhailov Yu.A. Teoriya perenosa energii i veshchestva [Theory of energy and substance transfer] Minsk: Acad. Sciences of the BSSR. 1959. 332 p.
2. Lykov A.V. Teoriya teploprovodnosti [Theory of thermal conductivity]. Moscow: Higher school, 1967. 600 p.
3. Rudobashta S.P. Mass transfer in a solid phase system [Mass transfer in a system with a solid phase]. Moscow: Khimiya. 1980. 248 p.
4. Rudobashta S.P., Kartashov E.M. Diffuziya v khimiko-tehnologicheskikh protsessakh [Diffusion in chemical-technological processes]. Moscow: KolosS, 2010. 478 p.
5. Kartashov E.M. Analiticheskie metody v teorii teploprovodnosti tverdykh tel [Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids]. Moscow: Vysshaya shkola. 2001. 480 p.
6. Fedosov S.V. Teplomassopereenos v tekhnologicheskikh protsessakh stroitel'noy industrii: monografiya [Heat and mass transfer in the technological process of the construction industry]. Ivanovo: IPK "PresSto". 2010. 363 p.
7. Carslow G., Eger R. Teploprovodnost' tverdykh tel [Thermal conductivity of solids]. Moscow: Nauka. 1964. 488 p.
8. Kudinov I.V., Stefanuk E.V. Teoreticheskie osnovy teplotekhniki. Chast' 1. Termodinamika: uchebnoe posobie. [Theoretical foundations of heat engineering. Part 1. Thermodynamica: textbook]. Samara: SGASU. 2013. 172 p.
9. Fedosov S.V., Bakanov M.O. Modeling of non-stationary heat conduction and diffusion processes in canonical bodies using the "microprocesses" method. Collection of scientific papers of the International Scientific and Technical Symposium of the III International Kosygin Forum "Modern problems of engineering sciences". Moscow. 2021, pp. 25–30.
10. Fedosov S.V., Bakanov M.O. Modeli i metody vysokotemperaturnoy termicheskoy obrabotki v tekhnologii penostekla [Models and methods of high-temperature heat treatment in foam glass technology]. Moscow: Sputnik+, 2021. 302 p.

Главная выставка строительной техники
и технологий в России

23—26 мая 2023

Крокус Экспо, Москва

СТТ
EXPO



www.ctt-expo.ru

При поддержке

 **Крокус Экспо**
Международный выставочный центр

ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ ВЫСТАВКИ

- Строительная техника и транспорт
- Производство строительных материалов
- Добыча, обогащение и транспортировка полезных ископаемых
- Запчасти и комплектующие для машин и механизмов. Смазочные материалы

Надежных застройщиков и поставщиков строительных ресурсов определяет гражданский контроль

24–25 ноября 2022 г. в Санкт-Петербурге состоялся ежегодный Всероссийский Саммит застройщиков и производителей строительных ресурсов, который проводит Фонд развития механизмов гражданского контроля (Фонд РМГК).

Следует отметить, что в этом году формат мероприятия изменился. Изначально при подведении итогов строительного года проводилась церемония вручения Золотого знака «Надежный застройщик России». С 2022 г. будет определяться также «Надежный поставщик строительных ресурсов». Это обусловлено радикальными изменениями бизнес-климата, спровоцированными беспрецедентными санкциями в отношении России. В настоящее время требуется качественно новый уровень бизнес-кооперации между российскими производителями строительных ресурсов и строительными компаниями, которая позволит наращивать объемы строительства, повышать качество и доступность жилья для граждан, содействовать процессам импортозамещения в строительной отрасли и устойчивому развитию отечественного строительного бизнеса.

На Всероссийский Саммит-2022 приехали руководители российских компаний-застройщиков и производителей строительных материалов, техники и оборудования из более чем 50 регионов России. Площадкой для проведения мероприятий был выбран государственный комплекс «Дворец конгрессов» – Константиновский дворец – знаменитый памятник архитектуры XVIII в., где коллеги обсудили приоритетные вопросы развития строительной отрасли России, а также смогли наладить прямые деловые контакты на уровне первых лиц.

В работе Саммита приняли участие В.С. Казейкин, президент Международной ассоциации фондов жилищного строительства и ипотечного кредитования (МАИФ); А.Б. Солон, исполнительный директор Ассоциации «Национальное объединение производителей строительных материалов, изделий и конструкций» (НОПСМ); А.А. Кузьмина, главный архитектор Московской области, президент Совета главных архитекторов субъектов Российской Федерации и муниципальных образований; С.И. Лутченко, главный архитектор Ленинградской области; О.А. Байдин, руководитель департамента строительства, архитектуры и комплексного развития территории в аппарате Правительства Республики Башкортостан; М.В. Пучков, заместитель министра строительства и развития инфраструктуры Свердловской области.

Выступающие неоднократно отмечали, что Золотой знак «Надежный застройщик России» является одной из наиболее известных и авторитетных наград в сфере жилищного строительства России: по данным ЕРЗ, входит в число самых престижных наград строительной отрасли.

Он вручается строительным компаниям с 2014 г. за высокие достижения в области соблюдения законных прав и интересов участников долевого строительства по итогам года. В отличие от условий других конкурсов участники не подают никаких заявок. Эксперты проверяют все жилые комплексы застройщиков, изучают документы, включая проектные декларации, разрешения на строительство и типовые договоры, получа-

ют информацию методом «тайный покупатель» в отделах продаж строительных компаний. После первичного отбора в региональные органы исполнительной власти, осуществляющие контроль/надзор в сфере долевого строительства, направляются запросы на предмет наличия/отсутствия претензий со стороны контролирующих органов и покупателей к отобранным на первом этапе компаниям. На основании объективного анализа информации о деятельности компании определяются победители по регионам.

Это обуславливает равные условия для всех участников строительства, и часто по такой интегральной оценке крупнейшие застройщики не попадают в победители.

Золотой знак «Надежный застройщик России» в активе компании – это своего рода зеленый свет для потенциальных покупателей жилья, а также знак качества и заветная профессиональная цель для девелоперов. Он является символом доверия в сфере недвижимости.

Аналогично – по результатам гражданского контроля и опроса строительных компаний – с поправкой на отраслевую специфику выявляются победители конкурса «Надежный российский производитель строительных ресурсов».

Цель новой номинации – стимулирование продаж продукции надежных российских производителей строительных материалов, техники и оборудования, повышение качества бизнес-кооперации между производителями и строительными компаниями.

На первом этапе проверяется деятельность производителя и выпускаемой продукции на соответствие действующему законодательству в рамках исследуемых параметров (лицензии, свидетельства, декларации, сертификаты), анализируется участие компании в судебных процессах.

Затем проводится опрос существующих клиентов и строительных компаний для оценки удобства логистики, качества взаимодействия с персоналом, соблюдения сроков поставки, соответствия продукции заявленному качеству, условий оплаты, соотношения цена/качество.

Все участники конкурса получают отчет по результатам опросов.

Первыми победителями конкурса, кому был вручен Золотой знак «Надежный производитель строительных ресурсов России», стали:

ООО «Цемикс» – цементы декоративные белые;

ООО «КНАУФ ГИПС» – строительные и отделочные материалы на основе гипса и цемента;

ООО «КНАУФ Инсулейшн» – материалы тепло- и звукоизоляционные, вата;

ООО «ФОНДИТАЛЬ» – котлы настенные газовые, радиаторы отопительные алюминиевые, радиаторы отопительные биметаллические;

ООО «Т.Б.М.» – металлоконструкции строительные и их части из алюминия и алюминиевых сплавов;

ООО НПО «АсфальтМаш» – РВС-резервуары вертикальные стальные, РГС-резервуары горизонтальные стальные, НТМ-нагреватели термального масла, ПБВ-установки по производству полимерно-битумных вяжущих, БЗУ-установки для приготовления дорожной битумной эмульсии.



УДК 691.54:666.962

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-64-71>

А.Н. ГУМЕНЮК, инженер, старший преподаватель (gumeniuk.an@gmail.com),
 И.С. ПОЛЯНСКИХ, канд. техн. наук (irina_maeva@mail.ru),
 А.Ф. ГОРДИНА, канд. техн. наук (afspirit@rambler.ru),
 К.Д. ПЕСТЕРЕВА, студентка бакалавриата (s.com53290@gmail.com)

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

Влияние технической серы на свойства фторангидритовой композиции

Техногенные отходы, образующиеся в результате антропогенной деятельности человека в промышленном масштабе, такие как техническая сера и фторангидрит, представляют определенную проблему как с точки зрения складирования, так и утилизации. Свойства данных техногенных отходов позволяют предположить возможность формирования композиционных строительных материалов на их основе, обладающих оптимальными механическими и электротехническими характеристиками. Проведен ряд исследований, направленных на использование рассматриваемых промышленных отходов в качестве компонентов строительных материалов, при этом отмечается повышение эксплуатационных свойств полученных изделий и расширение функционального назначения при совмещении нескольких техногенных компонентов. Варьирование содержания дисперсного компонента в виде технической серы в составе композиций позволило достичь повышения ряда физико-технических и электротехнических показателей изделий. В целях изучения закономерностей изменения физико-технических и физико-химических свойств материала применен комплекс стандартных методов для определения механических характеристик в совокупности с современными методами физико-химического анализа, такими как растровая электронная микроскопия, энергодисперсионный, рентгеновский анализ и инфракрасная спектроскопия. По результатам проведенных исследований установлено, что при введении 10% технической серы на 28-е сут твердения показатель прочности при сжатии в среднем равен 35,65 МПа, водостойкость составляет 0,69, удельное объемное сопротивление 35,4 кОм·см. Положительное изменение характеристик обусловлено взаимодействием между реакционноспособными полиморфными модификациями серы, образующимися в результате перехода α -серы в β -серу при ее термоактивации, с компонентами фторангидрита. Полученные результаты доказывают возможность формирования строительного материала, компонентный состав которого полностью представлен отходами промышленного производства, а технические и экономические параметры не уступают аналогам.

Ключевые слова: фторангидрит, техническая сера, композиционный материал, утилизация отходов, экологичность, дисперсный компонент.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ (МК-3391.2022.4).

Для цитирования: Гуменюк А.Н., Полянских И.С., Гордина А.Ф., Пестерева К.Д. Влияние технической серы на свойства фторангидритовой композиции // *Строительные материалы*. 2022. № 12. С. 64–71.
 DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-64-71>

A.N. GUMENIUK, Engineer (Assistant) (gumeniuk.an@gmail.com), I.S. POLYANSKIKH, Candidate of Sciences (Engineering) (irina_maeva@mail.ru), A.F. GORDINA, Candidate of Sciences (Engineering) (afspirit@rambler.ru), K.D. PESTEREVA, student (s.com53290@gmail.com)
 Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

The Impact of Industrial Sulfur on Fluor Anhydrite-Based Composites

Industrial sulfur and fluor anhydrite are types of by-products that have been formed due to anthropogenic activities of humankind and there are significant problems with their storage and utilization as it is with all by-products. Considering the properties of those by-products (industrial sulfur and fluor anhydrite) it might be suggested that it is possible to use them to form composite building materials and these materials are likely to have optimal characteristics including strength and electrical properties. There has been investigated the using of these by-products as constituents for building materials formation and it has been confirmed that the combining of several by-products allows to increase the characteristics of materials and to widen the functional areas of such materials. In order to increase physical technical and electrical properties the amount of dispersed industrial sulfur is to be varied. To analyze changes in physical technical and physical chemical properties of the materials wide range of common testing technique have been applied combining with up-to-date techniques including scanning electron microscopy, X-ray analysis and IR-analysis energy dispersive spectroscopy. It was found out that when 10% of industrial sulfur is in the composite then in 28 days of hardening compressive strength is 35.5 MPa, coefficient of softening is 0.69, volume resistivity is 35.5 kOm·cm. All that changes are due to interaction between industrial sulfur while it is transforming its polymorphic state (transformation α form to β form) while heat treatment and constituents of fluor anhydrite. Results show that it is possible to form a building material that consists of by-products only and its properties equals to common materials in terms of technical and economical aspects.

Keywords: fluor anhydrite, industrial sulfur, composite material, waste disposal, environmental friendliness, dispersed component.

Research was supported by the Grant of Russian President (grant MK-3391.2022.4).

For citation: Gumeniuk A.N., Polyanskikh I.S., Gordina A.F., Pestereva K.D. The impact of industrial sulfur on fluor anhydrite-based composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 12, pp. 64–71. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-64-71>

Промышленное производство традиционного портландцемента ежегодно сопровождается выбросами в атмосферу углекислого газа, увеличивая нагрузку на экологическое состояние окружающей среды. В свою очередь, для осуществления декарбонизации отрасли в ряде исследований было предложено применение в качестве вяжущего вместо портландцемента одного из распространенных видов ангидритсодержащих отходов – фторангидрита. Данный тип синтетического ангидрита получают в процессе производства плавиковой кислоты в результате синтеза фтористого водорода из флюорита. Промышленный синтез фтористого водорода основан на реакции флюорита с концентрированной серной кислотой [1–3].

В процессе переработки флюорита выход ангидрита составляет 1,75 т/т исходного вещества, а в мировом масштабе объем отходов достигает 4–6 млн т/г [2]. Фторангидрит, получаемый на предприятиях химической промышленности Российской Федерации, характеризуется однородностью химического и минералогического состава с наличием незначительного количества примесей, соответствует требованиям санитарных правил и пригоден для изготовления строительных материалов [3, 4].

Как показывают исследования [4, 5], данный тип вяжущего требует дополнительной активации. На сегодняшний день известен спектр катализаторов твердения, обеспечивающих стабильные физико-механические характеристики минеральной матрицы, полученной на основе активированного синтетического ангидрита.

По экспертным оценкам, ежегодно в мире образуется более 300 млн т синтетического сульфатсодержащего продукта, из которых 20 млн т составляют фторогипс, титаногипс и др., а остальную часть – фосфогипс. В последние годы прирост объема сульфатсодержащих побочных продуктов химической промышленности составляет в среднем 7–8%/г. В настоящее время синтетический гипс применяется в небольших количествах в сельском хозяйстве и незначительно в строительстве, основная масса сульфатсодержащих отходов хранится в открытых отвалах или сбрасывается в водоемы [6, 7].

Кроме того, известна проблема утилизации одного из самых распространенных отходов нефтеперерабатывающей промышленности – технической серы [8, 9]. Общемировой нефтегазовый комплекс добывает тысячи тонн серы в день. В 2000 г. общемировое производство технической серы составило 57,4 млн т. В январе 2019 г. во всем мире производилось 103 тыс. т серы в день [10, 11]. Данные цифры растут в соответствии с общемировым ростом потребления нефтепродуктов и природного газа [12, 13]. Например, Saudi Aramco, крупнейший экспортер серы на Ближнем Востоке, экспортирует около 3,5 млн т серы в год [14, 15]. Поэтому во многих развивающихся странах, являющихся ключевыми производителями нефтепродуктов, актуальной задачей является проведение исследований в области поиска

эффективных методов утилизации, использование которых способствует снижению уровня их воздействия на окружающую среду [16, 17]. Данный поиск также актуален с точки зрения воздействия серосодержащих компонентов на человека, так как серная пыль может раздражать глаза и горло и вызывать помутнение зрения [18, 19].

Композиционные строительные материалы на основе серы находят применение в различных отраслях строительного производства, при возведении промышленных и транспортных объектов. Они применяются главным образом в тех условиях, где традиционные материалы на основе портландцемента теряют требуемые свойства, например при эксплуатации в кислых и щелочных средах [20, 21]. Данные возможности обусловлены основными свойствами серы, такими как химическая инертность, низкая электропроводность (изолятор). Элементарная сера обладает способностью образовывать большое число различных аллотропных модификаций. В связи с этим физические и химические свойства серы в значительной степени определяются ее аллотропным состоянием [22, 23].

Анализ исследований в области электроизоляционного тяжелого бетона показал, что составы на основе серы обладают значительным потенциалом для применения в энергетическом строительстве [24, 25].

Изделия на основе фторангидрита известны своей огнестойкостью, тепло- и звукоизоляционными свойствами. Однако материалы на основе фторангидрита – это композиционные, капиллярно-пористые материалы, на электротехнические показатели которых в значительной степени оказывают влияние свойства компонентов состава, продукты их химического взаимодействия, а также капиллярно-пористая структура, изменяющаяся с течением времени под воздействием различных условий окружающей среды [26, 27]. Таким образом, ввиду особенностей структуры, низкой водостойкости и механической прочности фторангидрит ограниченно используют для производства материалов и конструкций [28, 29].

На сегодняшний день основным направлением исследований в области применения синтетического ангидрита являются разработки методов повышения гидрофизических свойств изделий [30, 31]. Потребность в данных исследованиях также обусловлена растущим спросом на рынках развивающихся стран, нуждающихся в качественных и экономически эффективных строительных материалах.

Обзор исследований показал недостаточную изученность вопроса о возможности стабилизации диэлектрических свойств композиционных материалов на основе активированного синтетического ангидрита.

Материалы и методы

Для исследования влияния предварительно обработанной дисперсной термопластичной добавки на основе серы [32] на физико-химические и электротехнические свойства изделий на основе фторангид-

рита, были проведены серии экспериментов по модификации вяжущего.

Изготовление составов осуществлялось путем перемешивания основных компонентов и катализатора твердения, который предварительно растворяли в жидкости затворения. Термопластичная добавка вводилась на стадии перемешивания основных компонентов. Формование полученной смеси осуществлялось в металлические формы 70×70×70 мм. Распалубка проводилась через 2 ч с последующей термообработкой образцов в соответствии с ранее определенными параметрами [33].

Фторангидрит. В исследовании применялся фторангидрит производства ООО «Галоген» (г. Пермь). Данное сырье представляет собой однородный, рыхлый материал постоянного химического состава с размерами частиц от 1 до 20 мм. В лабораторной мельнице осуществлялся домол вяжущего до состояния, когда остаток на сите 0,4 мм составлял менее 13 мас. %. При затворении водой достигает стандартной консистенции (расплыв по вискозиметру Суттарда 180 мм) и образует тесто нормальной густоты при $V/G=0,31$. Сроки схватывания: начало 0 ч 23 мин, конец 0 ч 44 мин. Компонентный состав представлен: $CaSO_4$ (γ - $CaSO_4=20\%$; β - $CaSO_4=78\%$); $CaF_2=1,8\%$; $H_2SO_4=1,2\%$.

Сульфат натрия. В качестве катализатора твердения был использован сульфат натрия, соответствующий ГОСТ 21458–75 «Сульфат натрия кристаллизационный». Оптимальный процент введения был установлен на основании исследований [34].

Техническая сера. В качестве термопластичной серной добавки применялась техническая сера 9998 сорта, соответствующая ГОСТ 127.1–93. Применяемое сырье имеет полусферическую форму, насыпную плотность 1,3 г/см³. Компонентный состав представлен: массовая доля серы – 99,99%; массовая доля золы – 0,005%; массовая доля органических веществ – 0,005%; массовая доля воды – 0,01%. Диапазон концентрации серной добавки был выбран в соответствии с гипотезой, обсуждавшейся ранее в работе [33].

Изучение изменений физико-химического состава минеральной матрицы на основе фторангидрита осуществлялось посредством растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и инфракрасной спектроскопии. Растровые электронные изображения микроструктуры были получены с помощью автоэмиссионного растрового электронно-ионного (FIB) микроскопа Scios в Федеральном научно-исследовательском центре «Кристаллография и фотоника» РАН. Инфракрасные спектры были получены с помощью спектрометра «IRAffinity-1». Изображения и спектры представлены без дополнительной обработки (кроме регулировки яркости и контрастности изображений). Для изучения комплексных изменений физико-химического состава применялся метод дифференциально-термического анализа образцов контрольного и модифицированного составов, включая исследования с помощью

термогравиметрического анализа (ТГ). Применялись методы дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Лабораторные исследования проводились на термоанализаторе TGA/DSC1 ЗАО «Меттлер-Толедо Восток». Условия съемки: интервал измерений 50–1100°C; скорость нагрева 10 град/мин; тигли платиновые; рабочая среда – воздух.

Физико-механические показатели образцов измеряли с помощью гидравлического пресса ПГМ-100МГ4-А.

Гидрофизические свойства образцов определяли на основании показателя водостойкости материала в соответствии с ГОСТ 12730.3–2020 «Бетоны. Метод определения водопоглощения». Производилось сравнение прочностных характеристик образцов в сухом и насыщенном водой состоянии. Электротехнические свойства полученного композиционного материала определяли зондовым методом [35], для этого на стадии формования образцов в смесь после заливки в формы погружались медные электроды, как представлено на (рис. 1).

В качестве ключевого показателя был принят расчетный параметр – удельное объемное сопротивление, измеряемый в кОм·см [36]. Параметр рассчитывался как величина, обратно пропорциональная электропроводности материала [37]. Показатели для расчета удельного объемного сопротивления получали посредством экспериментально-расчетного метода. На экспериментальном этапе измеряли сопротивление между электродами, применяя прибор МНИПИ Е7-20. В дальнейшем расчет удельного объемного электрического сопротивления осуществлялся по формуле [38]:

$$\rho = R \cdot A / L, \text{ к}\Omega \cdot \text{см},$$

где ρ – удельное объемное сопротивление образца; R – сопротивление образца; L – расстояние между электродами; A – площадь поперечного сечения образца.

Результаты исследования

Сравнительная оценка результатов проводилась согласно изменениям прочности при сжатии и изгибе модифицированных образцов и контрольного состава. В качестве контрольного был принят состав, содержащий фторангидрит и 2% катализатора от массы вяжущего.

Испытания проводились на образцах-балочках с размерами 40×40×160 мм. После выдержки в нормальных условиях в течение 2 ч после распалубки образцы помещались в сушильный шкаф ШС-80-01 СПУ для термообработки при температуре 180°C в течение 60 мин [21]. Для предотвращения дегидратации минеральной матрицы образцы в течение термообработки были загерметизированы. После проведения термообработки образцы охлаждали в сушильном шкафу до комнатной температуры. В дальнейшем образцы выдерживали в нормальных условиях в течение 7, 14,

Таблица 1
Table 1

Компонентный состав изготавливаемых образцов
Component composition of manufactured samples

Состав	Фторангидрит, г	Дозировка катализатора, %	Техническая сера, %	Температура обработки, °С
Контроль	1200	2	0	180
Ф1			2	
Ф2			5	
Ф3			7	
Ф4			10	

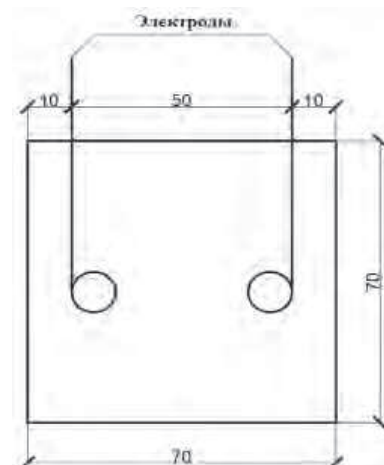


Рис. 1. Схема расположения электродов
Fig. 1. Layout of the electrodes

28 сут, в контрольные даты производилось измерение характеристик. Экспериментальные составы представлены в табл. 1.

Показатель прочности при сжатии с введением 10% термопластичной добавки на 28-е сут твердения в среднем составил 35,77 МПа (рис. 2), что значительно превышает показатели контрольного состава. Водостойкость, определяемая по значению коэффициента размягчения, для фторангидритовой композиции на 28-е сут твердения составила 0,69 для состава Ф4 (рис. 3).

Как видно из результатов исследования физико-механических свойств, оптимальным количеством модифицированной технической серы является 10%. Динамика роста механических характеристик положительная, возможно повышение содержания серы в составе материала в дальнейших исследованиях.

Изменения показателя электропроводности в зависимости от количества вводимой добавки в возрасте 28 сут представлены на рис. 4. Система на основе фторангидрита обладает высоким удельным объемным сопротивлением и является диэлектриком, что подтверждается характеристиками контрольного состава. При этом введение технической серы в количестве до 10% обеспечивает повышение сопротивления более чем на 20% по сравнению с контрольным составом. В свою очередь, следует отметить, что дальнейшее повышение концентрации технической серы приведет к повышению механической прочности искусственного камня, это подтверждается аналогичными исследованиями [40].

Рост прочности обусловлен условиями химического взаимодействия между различными реакционно-способными полиморфными модификациями серы, образующимися в результате перехода α -серы в β -серу при ее термоактивации, с основными компонентами фторангидрита. Также необходимо отметить, что рост физико-механических показателей материала обусловлен образованием полимерной серы при полимеризации в температурном диапазоне от 70 до 206°С, экстремум этого пика наблюдается при 189°С, энергия перехода соответствует $\Delta E_p = 19,35$ Дж/г.

При сравнении микроструктуры контрольного и модифицированного образцов установлены плотные, однородные образования в структуре модифицированного искусственного камня, при этом отме-

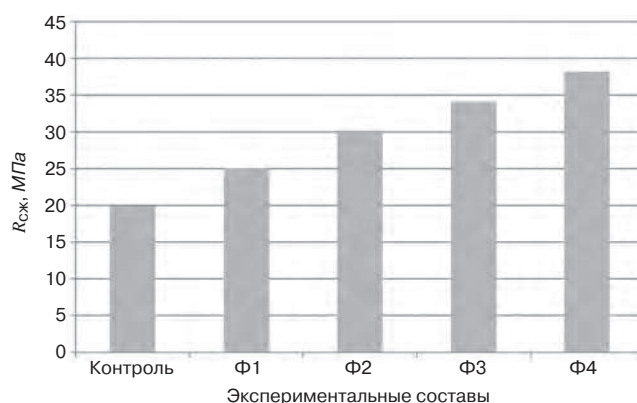


Рис. 2. Прочность модифицированных изделий на основе фторангидрита на 28-е сут (значение коэффициента вариации при определении прочности составило $V=4,1\%$)

Fig. 2. The strength of modified products based on fluoroanhydrite on the 28th day (The value of the coefficient of variation in determining the strength was $V=4.1\%$)

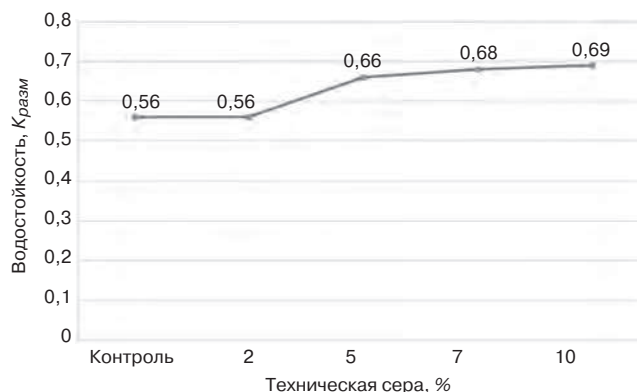


Рис. 3. Изменение коэффициента размягчения образцов композиционного материала

Fig. 3. Change in the softening coefficient of composite material samples

чается повышенная адгезия ангидритовой матрицы к полимерному компоненту.

Структурные изменения представлены на рис. 5, анализ модифицированного образца выявил формирование аморфной и плотной структуры, в которой содержание кристаллической фазы, характерной для гидратированного фторангидрита, практически отсутствует. Представленная на рис. 6 энергодисперси-

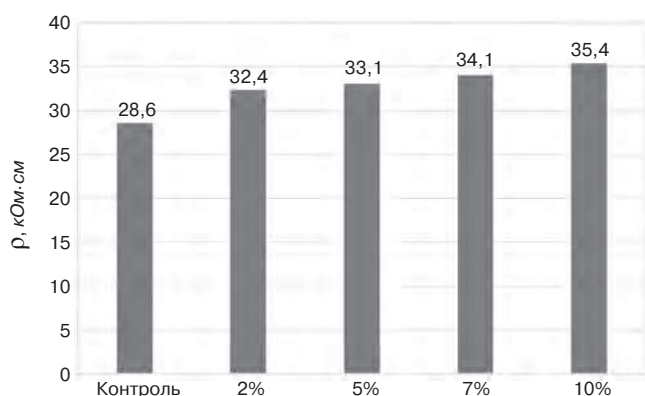


Рис. 4. Влияние количества вводимой добавки на величину удельного объемного сопротивления

Fig. 4. Influence of the amount of additive introduced on the volume resistivity value

онная рентгеновская спектроскопия с картированием контрольного и модифицированного образцов (состав Ф4) с привязкой к анализируемой области демонстрирует изменения компонентного состава.

Элементный состав показывает повышенную интенсивность содержания серы, что предположительно свидетельствует о ее структурирующей роли в модифицированном составе.

Анализ ИК-спектров контрольного и модифицированного составов показал (рис. 7), что при введении модифицированной технической серы наблюдается изменение характера пиков основных функциональных групп, включая увеличение интенсивности и площади пика, обусловленного колебаниями сульфатных и силикатных групп в интервале $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$.

На дериватограмме контрольного образца (рис. 8, изотермы 1 и 2) отмечен двойной эндотермический

эффект 195 и $221,5^\circ\text{C}$, характерный для удаления кристаллизационной воды, а также эндотермический эффект $848,5^\circ\text{C}$, обусловленный процессами разложения кальцита на оксид кальция и углекислый газ, частичной диссоциации сульфата кальция и низкоосновных гидросиликатов кальция в незначительном объеме. Эффекты в области $420\text{--}470^\circ\text{C}$ связаны с перестройкой кристаллической решетки с образованием нерастворимого ангидрита. Фторангидрит, в свою очередь, представлен сочетанием ангидрита, карбоната кальция и гипса.

При модификации фторангидрита 10% (рис. 8, изотермы 3 и 4) технической серой отмечен незначительный эндозффект в области $90\text{--}150^\circ\text{C}$, связанный с изменением фазового состояния серы, а именно перехода из альфа- в бета-форму. Отмечен сдвиг температуры, соответствующий удалению кристаллизационной воды до $196,5$ и 225°C соответственно, что косвенно подтверждает изменения условий гидратации фторангидрита в сторону ускорения и полноты протекания реакции. Сильный экзотермический эффект в области температуры $340\text{--}370^\circ\text{C}$ связан с выгоранием серы на воздухе с образованием SO_2 и SO_3 , при этом эффект проявляется в значительном объеме, сглаживая сопутствующие эффекты перестройки кристаллической решетки выжущего, не позволяя их идентифицировать. Также отмечен эндотермический эффект в области 800°C , связанный с диссоциацией сульфата кальция и низкоосновных гидросиликатов кальция.

Таким образом, спектральные данные согласуются с результатами микроструктурного анализа, свидетельствуя о формировании матрицы повышенной плотности, включающей аморфные структуры. Изменение размеров и интенсивности пиков основных волновых

Таблица 2
Table 2

Изменение волновых чисел при сравнении инфракрасных спектров контрольного и модифицированного составов
Change in wave numbers when comparing the infrared spectra of the control and modified compositions

Ион	Волновые числа см^{-1} , контрольный образец	Волновые числа см^{-1} , модифицированный образец
SO_4^{2-}	594,08; 611,43; 679,94; 1141,86; 1118,71	611,43; 671,23; 1184,29; 1211,30
CO_3^{2-}	1442,75; 873,5	1425,40; 875,68
–O–Si–O–	–	1095,57; 1039,63; ~700
OH ⁻	3547,09; 3406,29; 3244,27	3604,96; 3315,63; 3246,20
H_2O	1620,21	1622,13

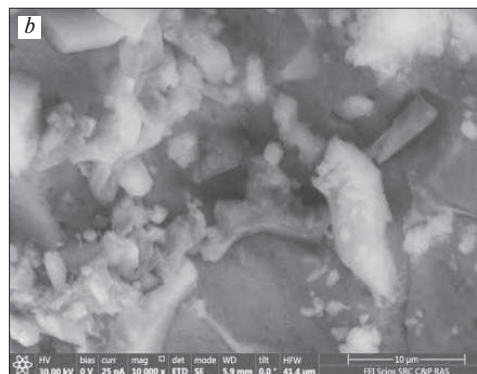
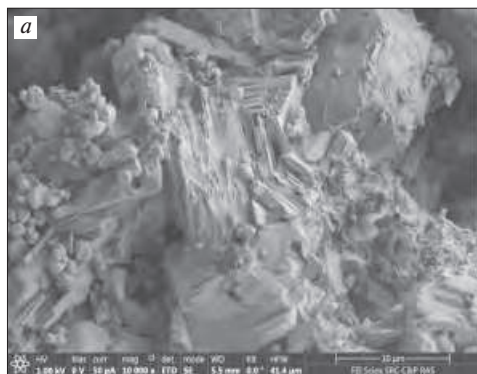


Рис. 5. Исследование микроструктуры образцов контрольного (а) и модифицированного Ф4 (b), проведенное с помощью растровой электронной микроскопии

Fig. 5. The study of the microstructure of the control samples (a) and the modified F4 (b), carried out using scanning electron microscopy

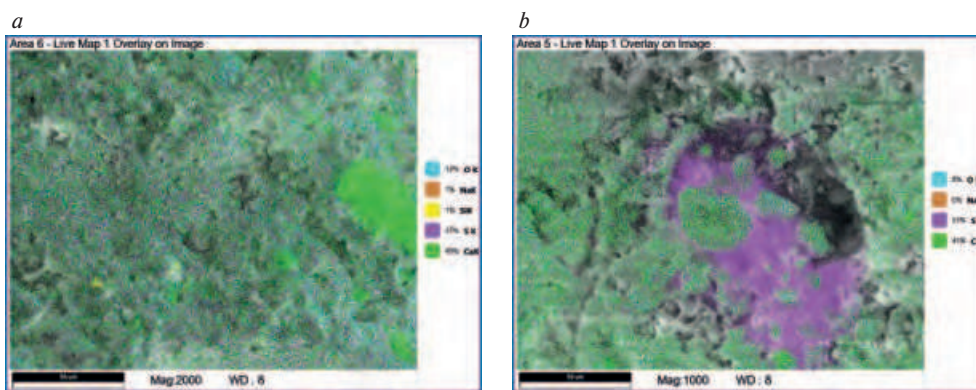


Рис. 6. Сравнение результатов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с картированием области контрольного (а) и модифицированного Ф4 (b)

Fig. 6. Comparison of the results of energy dispersive X-ray spectroscopy with mapping of the area of the control (a) and modified F4 (b)

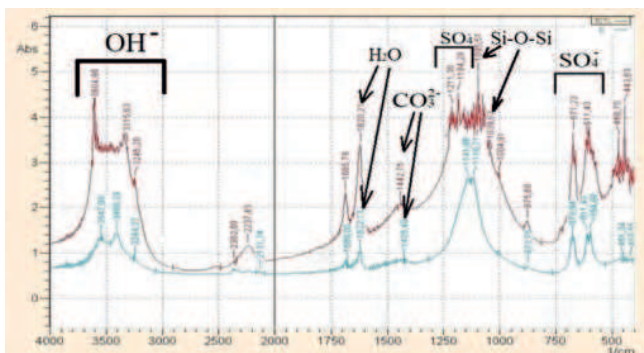


Рис. 7. Сравнение ИК-спектров контрольного (1 – красный) и модифицированного образца (2 – бирюзовый) с введением 10% технической серы
Fig. 7. Comparison of the IR spectra of the control (red) and modified sample (turquoise) with the introduction of 10% technical sulfur

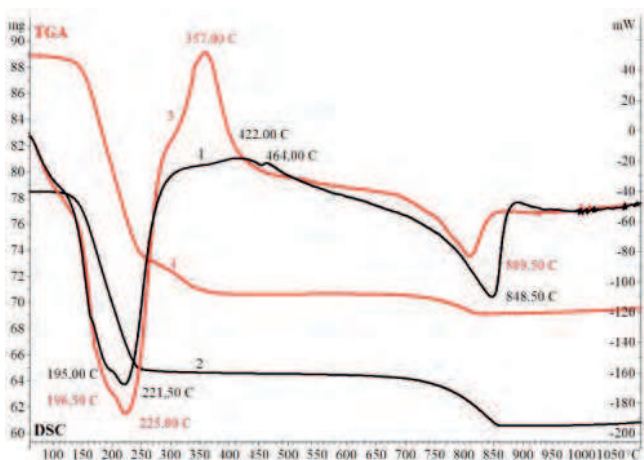


Рис. 8. Спектры дифференциально-сканирующей калориметрии: контрольный образец (1, 2), модифицированный образец Ф4 (3, 4)
Fig. 8. Spectra of differential scanning calorimetry: control sample (1, 2), modified F4 sample (3, 4)

чисел и/или характеристических реакций подтверждает гипотезу о влиянии техногенной добавки на условия структурообразования фторангидрита.

Выводы

1. В результате проведенных исследований было установлено, что композиционный материал, полученный на основе технической серы и фторангидритового вяжущего, обладает повышенными физико-техническими показателями. При введении 10% модифицированной технической серы прочность при сжатии повышается в два раза по сравнению с кон-

трольным составом, коэффициент размягчения составляет 0,69%.

2. Введение добавки на основе технической серы оказывает существенное влияние на физико-химические свойства искусственного камня на основе техногенного ангидрита. Сравнительный анализ результатов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал, что в процессе модификации происходит формирование аморфной структуры высокой плотности, возможно, формирующейся за счет изменений условий гидратации, подтверждаемых результатами ИК спектрального анализа и появлением колебаний в области волновых чисел 1184,29 и 1211,30, соответствующих SO_4^{2-} .

3. Установлено, что введение модифицированной технической серы с последующей термоактивацией добавки существенно повышает удельное объемное электрическое сопротивление, которое составило для оптимального состава 35,4 кОм·см. Система на основе фторангидрита обладает высоким удельным объемным сопротивлением и является диэлектриком.

4. Полученные результаты подтверждают возможность рационального использования техногенных отходов и перспективность термоактивации серы в структуре матрицы с целью улучшения технических характеристик и расширения области применения изделий на основе техногенного ангидрита.

Список литературы / References

1. Курмангалиева А.И., Аниканова Л.А., Волкова О.В., Кудяков А.И., Саркисов Ю.С., Абзаев Ю.А. Активация процессов твердения фторангидритовых композиций химическими добавками солей натрия // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2020. Т. 63. № 8. С. 73–80. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6137
1. Kurmangalieva A.I., Anikanova L.A., Volkova O.V., Kudyakov A.I., Sarkisov Y.S., Abzaev Y.A. Activation of hardening processes of fluorogypsum compositions by chemical additives of sodium salts. *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*. 2020. Vol. 63. No. 8, pp. 73–80. DOI 10.6060/ivkkt.20206308.6137
2. Manjit Singh, Mridul Garg Making of anhydrite cement from waste gypsum. *Cement and Concrete Research*. 2000. No. 30, pp. 571–577. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00209-X

3. Kamarou M., Korob N., Kwapinski W., Romanovski V. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial waste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. No. 100, pp. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.006>
4. Romanovski V., Klyndyuk A., Kamarou M. Green approach for low-energy direct synthesis of anhydrite from industrial wastes of lime mud and spent sulfuric acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9 (6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106711>
5. Gijbels K., Pontikes Y., Samyn P., Schreurs S., Schroevers W. Effect of NaOH content on hydration, mineralogy, porosity and strength in alkali/sulfate-activated binders from ground granulated blast furnace slag and phosphogypsum. *Constructions*. 2020. Vol. 10 (2). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106054>
6. Azad N.M., Samarakoon S.M. Utilization of industrial by-products/waste to manufacture geopolymers cement/concrete. *Sustainability*. 2021. Vol. 13 (2). 873. <https://doi.org/10.3390/su13020873>
7. Singh M., Garg M. Activation of fluorogypsum for building materials. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2009. No. 68, pp. 130–134.
8. Korolev E.V., Smirnov V.A., Evstigneev A.V. Nanostructure of matrices of sulfur building composites: methodology, methods, instrumentation. *Nanotechnology in construction: scientific online journal*. 2014. No. 6, pp. 106–148. DOI: 10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148
9. Скрипунов Д.А., Филатова О.Е., Алехина М.Н., Власова Н.Е. Современное состояние производства и использования серы в России // *Химическая промышленность сегодня*. 2014. № 12. С. 6–14.
9. Skripunov D.A., Filatova O.E., Alekhina M.N., Vlasova N.E. The current state of production and use of sulfur in Russia. *Chemical industry today*. 2014. No. 12, pp. 6–14. (In Russian).
10. Скрипунов Д.А., Филатова О.Е. и др. Проблема избыточной серы в газах, пути решения. *Газохим 2011: Материалы II Международной конференции*. Москва: Газпром ВНИИГАЗ. 2011.
10. Skripunov D.A., Filatova O.E. and others. The problem of excess gas sulfur, solutions. *Gasochem 2011: materials of the II International Conference*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ. 2011. (In Russian).
11. Moon J., Kalb P.D., Milian L. Characterization of a sustainable sulfur polymer concrete using activated fillers. *Cement and Concrete Composites*. 2016. Vol. 67, pp. 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.002>
12. Галдина В.Д. Серобитумные вяжущие: Монография. Омск: СибАДИ, 2011. 124 с.
12. Galdina V.D. Serobitumnyye vyazhushchie [Sulfur-bituminous binders: monograph]. Omsk: SibADI, 2011. 124 p.
13. Diez S., Hoefling A., Theato P., Pauer W. Mechanical and electrical properties of sulfur-containing polymeric materials prepared via inverse vulcanization. *Polymers*. 2017. Vol. 9(2). <https://doi.org/10.3390/polym9020059>
14. Rasheed M.F., Rahim A., Irfan-ul-Hassan M. et al. Sulfur concrete made with waste marble and slag powders: 100% recycled and waterless concrete. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. Vol. 29, pp. 65655–65669.
15. Dugarte M., Martinez-Arguelles G., Torres J. Experimental evaluation of modified sulfur concrete for achieving sustainability in industry applications. *Sustainability*. 2019. No. 11. <https://doi.org/10.3390/su11010070>
16. Milica M. Vlahovic, Sanja P. Martinovic, Tamara Dj. Boljanac, Predrag B. Jovanic, Tatjana D. Volkov-Husovic. Durability of sulfur concrete in various aggressive environments. *Construction and Building Materials*. 2011. No. 25, pp. 3926–3934. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.04.024
17. Rimkevicius M., Kaminskas A. Mechaniskai aktyvinto ekstrakcino pusvandenio fosfogipso savybes. *J. Civ. Eng. Manag.* 2003. No. 9, pp. 49–54.
18. Kosenko N.F., Belyakov A.S., Smirnova M.A. Effect of mechanical activation procedure on the phase composition of gypsum. *Inorganic Materials*. 2010. No. 5, pp. 545–550.
19. Кудяков А.И., Аниканова Л.А., Редлих В.В., Саркисов Ю.С. Влияние сульфата и сульфита натрия на процессы структурообразования фторангидритовых композиций // *Строительные материалы*. 2012. № 10. С. 50–52.
19. Kudyakov A.I., Anikanova L.A., Redlich V.V. Influence of sodium sulfate and sulfite on the processes of structure formation of fluoroanhydrite compositions. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 10, pp. 50–52. (In Russian).
20. Будников П.П., Зорин С.П. Ангидритовый цемент. М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1954. 93 с.
20. Budnikov P.P., Zorin S.P. Angidritovyy tsement [Anhydrite cement]. Moscow: State publishing house of literature on building materials. 1954. 93 p.
21. Аниканова Л.А., Кудяков А.И., Ковлер К. Управление процессами структурообразования вяжущих, стеновых и отделочных материалов на основе фторангидритового сырья. *Повышение качества и эффективности строительных и специальных материалов: Сборник Национальной научно-технической конференции с международным участием*. 18–22 февраля 2019 г. Новосибирск. С. 106–110.
21. Anikanova L.A., Kudyakov A.I., Kovler K. Control of the structure formation of binding, wall and decorating materials based on fluoroanhydrite raw materials. *In the collection: improving the quality and efficiency of building and special materials. Collection of the National Scientific and Technical Conference with International Participation*. 2019. pp. 106–110. (In Russian)
22. Аниканова Л.А. Эффективность использования фторангидрита в производстве стеновых и отделочных материалов // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2015. № 1. С. 163–171.

22. Anikanova L.A. Efficient use of acid fluoride in walling and finishing material production. *Vestnik of Tomsk state university of architecture and building*. 2015. No. 1, pp. 163–171.
23. Бондаренко С.А. Модифицированное фторангидритовое вяжущее и строительные материалы на его основе: Дис. ... канд. техн. наук. Челябинск. 2008. 146 с.
23. Bondarenko S.A. Modified fluoroanhydrite binder and building materials based on it. Diss... Candidate of sciences (Engineering). Chelyabinsk. 2008. 146 p. (In Russian).
24. Joseph C.G., Taufiq-Yap Y.H., Krishnan V., Li Puma G. Application of modified red mud in environmentally-benign applications: A review paper. *Environmental Engineering Research*. 2022. Vol. 25 (1). <https://doi.org/10.4491/eer.2019.374>
25. Arunothayan A.R., Nematollahi B., Ranade R., Khayat K.H., Sanjayan J.G. Digital fabrication of eco-friendly ultra-high-performance fiber-reinforced concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2022. Vol. 125. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104281>
26. Rosales J, Gázquez M, Cabrera M, Bolivar JP, Francisco Agrela. Application of phosphogypsum for the improvement of eco-efficient cements. *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials. Innovative Sustainable Materials for a Circular Economy. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*. 2021, pp. 153–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820549-5.00016-4>
27. Патуроев В.В. Полимербетоны. М.: Стройиздат; НИИ бетона и железобетона, 1987. 286 с.
27. Paturoev V.V. Polimerbetony [Polymer concretes]. Moscow: Stroyizdat, Research Institute of Concrete and Reinforced Concrete. 1987. 286 p.
28. Romanovski V., Klyndyuk A., Kamarou M. Green approach for low-energy direct synthesis of anhydrite from industrial wastes of lime mud and spent sulfuric acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9 (6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106711>
29. Zhakupova G, Sadenova M.A., Varbanov P.S., Possible alternatives for cost-effective neutralisation of fluoroanhydrite minimising environmental impact. *Chemical Engineering Transactions*. 2019. Vol. 76. DOI: 10.3303/CET1976179
30. Rajković M, Tošković DV. Investigation of the possibilities of phosphogypsum application for building partitioning walls-elements of a prefabricated house. *Acta Periodica Technologica*. 2002. Iss. 33, pp. 71–92. <https://doi.org/10.2298/APT0233071R>
31. Биспен Т.А., Масленников И.Г., Молдавский Д.Д. Получение фтористого водорода и плавиковой кислоты высокой чистоты // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института*. 2016. № 33 (59). 13–18.
31. Bispfen T.A., Maslennikov I.G., Moldavsky D.D. Obtaining hydrogen fluoride and high purity hydrofluoric acid. *Izvestiya of the St. Petersburg State Technological Institute*. 2016. No. 33 (59), pp. 13–18. (In Russian).
32. Патент на изобретение 2760962 С1, 01.12.2021. Многофункциональный состав на основе термопластичного отхода топливно-энергетического комплекса и способ его приготовления / Гуменюк А.Н., Гордина А.Ф. Заявка № 2020133692 от 13.10.2020.
32. Patent for an invention. 2760962 С1, 12/01/2021. Multifunctional composition based on thermoplastic waste from the fuel and energy complex and method for its preparation. Gumenyuk A.N., Gordina A.F. Application No. 2020133692 dated 10/13/2020. (In Russian).
33. Гуменюк А.Н., Полянских И.С., Первущин Г.Н., Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Хазеев Д.Р. Структурирующая добавка на основе отхода производства для минеральных вяжущих // *Строительные материалы*. 2019. № 7. С. 41–46. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-41-46>
33. Gumeniuk A.N., Polyanskikh I.S., Pervushin G.N., Gordina A.F., Yakovlev G.I., Khazeev D.R. Structuring additive based on production waste for mineral binders. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2019. No. 7, pp. 41–46. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-41-46>
34. Kamarou M., Korob N., Kwapinski W., Romanovski V. High-quality gypsum binders based on synthetic calcium sulfate dihydrate produced from industrial waste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. Vol. 100, pp. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.006>
35. Dehghanpour H., Yilmaz K., Ipek M. Evaluation of recycled nano carbon black and waste erosion wires in electrically conductive concretes. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 221, pp. 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.025>
36. Hong S.H., Choi J.S., Yuan T.F., Yoon Y.S. Mechanical and electrical characteristics of lightweight aggregate concrete reinforced with steel fibers. *Materials*. 2021. Vol. 14 (21). <https://doi.org/10.3390/ma14216505>
37. Schultz J. Conductive material prevents build-up of static electricity. *AORN journal*. 1970. Vol. 27 (6), pp. 1226–1228. [https://doi.org/10.1016/S0001-2092\(07\)60644-9](https://doi.org/10.1016/S0001-2092(07)60644-9)
38. Garcia-Macias E., D'Alessandro A., Castro-Triguero R., Pérez-Mira D., Ubertini F. Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites. *Composites Part B: Engineering*. 2016. Vol. 108, pp. 451–469. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.025>
39. Hong S.-H., Choi J.-S., Yuan T.-F., Yoon Y.-S. Mechanical and electrical characteristics of lightweight aggregate concrete reinforced with steel fibers. *Materials*. 2021. 14. 6505. <https://doi.org/10.3390/ma14216505>
40. Brencich A., Łątka D., Matysek P., Orban Z., Sterpi E. Compressive strength of solid clay brickwork of masonry bridges: Estimate through Schmidt Hammer tests. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 306. 124494. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124494



КОМПОЗИТ-ЭКСПО

Пятнадцатая международная специализированная выставка

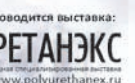
28 – 30 марта 2023

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр», павильон 1

Основные разделы выставки:

- Сырье для производства композитных материалов, компоненты: Наполнители и модификаторы
- Стеклопластик (пластик, армированный стекловолокном), углепластик (пластик, армированный углеродным волокном), графитопластик, базальтопластик, базальтовые волокна, древесно-полимерный композит (ДПК), искусственный камень, искусственный мрамор, металлокомпозиты, нанокомпозиты, биокомпозиты и т.д.
- Полуфабрикаты (препреги)
- Инженерные пластики
- Промышленные (готовые) изделия из композитных материалов
- Оборудование и технологическая оснастка для производства композитных материалов
- Инструмент для обработки композитных материалов
- Измерительное и испытательное оборудование
- Компьютерное моделирование

Специальный раздел выставки: КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ



Параллельно проводится выставка:
ПОЛИУРЕТАНЭКС
Четырнадцатая международная специализированная выставка
www.polyurethanex.ru

Информационная поддержка:



Дирекция:

Выставочная Компания «Мир-Экспо»
115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507
Тел.: 8 495 988-1620 | E-mail: info@composite-expo.ru | Сайт: www.composite-expo.ru

YouTube youtube.com/user/compoexporusia **Twitter** @compoexporus **Telegram** @ocompo

Организатор:



ПОЛИУРЕТАНЭКС

Четырнадцатая международная специализированная выставка

28 - 30 марта 2023

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр», павильон 1

Основные разделы выставки:

- Сырье для производства полиуретанов
- Оборудование и станки для производства и переработки полиуретанов
- Обслуживание
- Тестовое оборудование
- Конечная продукция
- Производство лакокрасочных материалов (ЛКМ)
- Использование полиуретанов в:
 - машиностроении, - автомобилестроении, - строительстве (теплоизоляция),
 - железнодорожном транспорте (вкл. вагоностроение), - авиационном транспорте, - трубопроводном транспорте, - электротехнике, - изготовлении товаров бытового назначения, - обувной промышленности, - легкой промышленности, - медицине, - мебельной промышленности, - химической промышленности, - строительной индустрии, - горнообогатительной промышленности, - металлургии.

Специальный раздел выставки: КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ



Параллельно проводится выставка:
КОМПОЗИТ-ЭКСПО
14-я международная специализированная выставка
www.composite-expo.ru

Информационная поддержка:



Дирекция:

Выставочная Компания «Мир-Экспо»
115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд, дом 7, строение 10, офис 507
Тел.: 8 495 988-1620 | E-mail: info@polyurethanex.ru | Сайт: www.polyurethanex.ru

YouTube youtube.com/user/polyexporu **Twitter** @polyexporus

Организатор:



7–8 ИЮНЯ 2023
ОМСК, РОССИЯ
ГК «ТУРИСТ»

7–8 on JUNE, 2023
RUSSIA, OMSK
THE HOTEL COMPLEX TOURIST

XXI

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«РАЗВИТИЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ»

КЕРАМТЭКС

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ ООО «ИНТА-СТРОЙ»
«Институт новых технологий и автоматизации промышленности строительных материалов»



ИНСТИТУТ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И АВТОМАТИЗАЦИИ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Посещение

Кирпичного завода «КЕРАМИКСТРОЙ»

и НПО «КОНТУР»



Кирпичный завод
КЕРАМИКСТРОЙ



Партнер МИАП KERAMTEX



www.rifsm.ru

mail@rifsm.ru

www.journal-cm.ru