

Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]

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

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®

№ 1-2



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1955 г. WWW.RIFSM.RU WWW.JOURNAL-CM.RU ЯНВАРЬ-ФЕВРАЛЬ 2020 г. (778)



В НОГУ СО ВРЕМЕНЕМ

**В коллекциях
электронных библиотек
и подписных агентств**

Elibrary.ru <https://elibrary.ru>
IVIS <https://shop.eastview.com/>
Руконт <https://rucont.ru/>
Деловая пресса <https://delpress.ru>

**В международном
пространстве**

RSCI на платформе
Web of Science
Chemical abstracts service (CAS)
CrossRef

У вас на столе





КОМПОЗИТ-ЭКСПО

Тринадцатая международная специализированная выставка

21 - 23 апреля, 2020

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, нанокompозиты, 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**



выставка участник системы



независимый выставочный аудит

Параллельно проводится выставка:



ПОЛИУРЕТАНЭКС

Двенадцатая 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/compoexporussia](https://www.youtube.com/user/compoexporussia) @compoexporus

Организатор:



ПОЛИУРЕТАНЭКС

Двенадцатая международная специализированная выставка

21 - 23 апреля
2020

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, - лёгкой промышленности, - медицине, - мебельной промышленности, - химической промышленности, - строительной индустрии, - горнообогатительной промышленности, - металлургии.

Специальный раздел выставки: **КЛЕИ И ГЕРМЕТИКИ**



выставка участник системы



независимый выставочный аудит

Параллельно проводится выставка:



КОМПОЗИТ-ЭКСПО

13-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](https://www.youtube.com/user/polyexporu) @polyexporus

Организатор:



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

Редакционный совет:

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

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

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

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

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

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

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

ЛЕОНИЧ 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)

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

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

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

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

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

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)

К проведению XII Международной конференции

**«Нанотехнологии для экологически чистого и устойчивого строительства»,
27–31 марта, Шарм-Эль-Шейх, Египет**

Л.А. УРХАНОВА, С.А. ЛХАСАРАНОВ, Э.В. БАДМАЕВА

**Исследование влияния пирогенного нанокремнезема
на тепловыделение и микроструктуру цементного камня 3**

Н.П. ЛУКУТЦОВА, Р.А. ЕФРЕМОЧКИН, О.И. БОРСУК, С.Н. ГОЛОВИН

Фотокаталитически активный самоочищающийся мелкозернистый бетон. 8

Г.Д. ФЕДОРОВА, Г.Н. АЛЕКСАНДРОВ, А.П. СКРЯБИН

**Активация структурообразующих свойств оксида графена
в цементных композитах 17**

Ю.В. ТОКАРЕВ, М.А. ВОЛКОВ, А.В. АГЕЕВ, Н.В. КУЗЬМИНА,
В.П. ГРАХОВ, Г.И. ЯКОВЛЕВ, Д.Р. ХАЗЕЕВ

**Оценка эффективности применения водной дисперсии углеродных частиц
в ангидритовом вяжущем. 24**

Д.А. КАЛАБИНА, Г.И. ЯКОВЛЕВ, Р. ДРОХИТКА, В.П. ГРАХОВ,
Г.Н. ПЕРВУШИН, К.А. БАЖЕНОВ, В.В. ТРОШКОВА

**Реологическая активация фторангидритовых композиций эфирами
поликарбоксилата 38**

А.Н. ГУМЕНЮК, И.С. ПОЛЯНСКИХ, Г.И. ЯКОВЛЕВ,
А.Ф. ГОРДИНА, Ф.Е. ШЕВЧЕНКО, И.С. БАЖЕНОВА

**Синергетический эффект при введении техногенных добавок
в гипсовую композицию 48**

Н.М. КРАСИНИКОВА, Е.В. КИРИЛЛОВА, В.Г. ХОЗИН

**Вторичное использование бетонного лома в качестве сырьевых компонентов
цементных бетонов 56**

Е.А. СИНИЦИНА, И.В. НЕДОСЕКО, Р.М. ХАЛИКОВ, А.Н. ПУДОВКИН

**Применение технологии фильтрационного прессования
в производстве кровельных изделий 66**

Материалы и технологии

М.Ш. САЛАМАНОВА, С.-А.Ю. МУРТАЗАЕВ, М.Р. НАХАЕВ

Возможные пути альтернативного решения проблем в цементной индустрии 73

Г.И. СТОРОЖЕНКО, Л.К. КАЗАНЦЕВА

**Гранулированные пеностеклокристаллиты на основе кремнеземистых пород
Южного Урала 78**

А.В. КОРОЧКИН

**Влияние армирующих геосинтетических материалов на прочность
жестких дорожных одежд с асфальтобетонным покрытием 82**

В.И. ТРАВУШ, Н.И. КАРПЕНКО, В.Т. ЕРОФЕЕВ,
И.В. ЕРОФЕЕВА, Б.А. БОНДАРЕВ, А.Б. БОНДАРЕВ

Циклическая прочность бетонов нового поколения 88

В.И. КОНДРАЩЕНКО, Чжуан ВАН

Композиционные подрельсовые основания. Материалы 95

Founder of the journal:
 «STROYMATERIALY»
 Advertising-Publishing Firm, OOO
 Registration certificate PI № 77-1989
 Included in the list of journals of
 the Higher Attestation Commission
 (Russia), Project Russian Science
 Citation Index (Russia), Russian
 Science Citation Index on the platform
 Web of Science

Editorial address:
 9/3 Dmitrovskoye Highway,
 127434, Moscow, Russian Federation

STROYMATERIALY® № 1-2

Monthly scientific-technical and industrial journal
 Founded in 1955

(778) January-February 2020

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

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

Editorial Board

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

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

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

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

VAYSBERG L.,
 Doctor of Science (Engineering),
 Academician of RAS (St. Petersburg)

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 (Moscow)

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 (Grozny)

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)

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)

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

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)

To realization of the XII International conference «Nano-technology for green and sustainable construction», 27-31 March, Sharm El Sheikh, Egypt

L.A. URKHANOVA, S.A. LKHASARANOV, E.V. BADMAEVA Research of the Influence of Pyrogenic Nanosilica on the Heat Hydration and Cement Stone Microstructure	3
N.P. LUKUTTSOVA, R.A. EFREMOCHKIN, O.I. BORSUK, S.N. GOLOVIN Photocatalytic Self-Cleaning Fine-Grained Concrete	8
G.D. FEDOROVA, G.N. ALEXANDROV, A.P. SCRYABIN Activation of Structure-Forming Properties of Graphene Oxide in Cement Composites	17
Y.V. TOKAREV, M.A. VOLKOV, A.V. AGEYEV, N.V. KUZMINA, V.P. GRACHOV, G.I. YAKOVLEV, D.R. HAZEYEV Estimation of Efficiency of Applying Aqueous Dispersion of Carbon Particles in Anhydrite Binder	24
D.A. KALABINA, G.I. YAKOVLEV, R. DROCHITKA, V.P. GRAKHOV, G.N. PERVUSHIN, K.A. BAZHENOV, V.V. TROSHKOVA Rheological Activation of Fluoroanhydrite Compositions with Polycarboxylate Esters	38
A.N. GUMENYUK, I.S. POLYANSKIKH, G.I. YAKOVLEV, A.F. GORDINA, F.E. SHEVCHENKO, I.S. BAZHENOVA Synergistic Effect during the Introduction of Human-Induced Additives in the Gypsum Composition	48
N.M. KRASINIKOVA, E.V. KYRILLOVA, V.G. KHOZIN Reuse of Concrete Waste as Input Products for Cement Concretes	56
E.A. SINITSINA, I.V. NEDOSEKO, R.M. KHALIKOV, A.N. PUDOVKIN Application of Filtration Pressing Technology in the Manufacture of Roofing Products	66
Materials and technologies	
M.Sh. SALAMANOVA, S.-A.Yu. MURTAZAEV, M.R. NAKHAEV Possible Alternative Solutions to Problems in the Cement Industry	73
G.I. STOROZHENKO, L.K. KAZANTSEVA Granulated Foam-Glass Crystal Materials Based on Silica Rocks of the Southern Urals	78
A.V. KOROCHKIN Influence of Geosynthetic Reinforcing Materials on the Strength of Rigid Pavements with Asphalt Concrete Coating	82
V.I. TRAVUSH, N.I. KARPENKO, V.T. EROFEEV, I.V. EROFEEVA, B.A. BONDAREV, A.B. BONDAREV Cyclic Strength of Concretes of a New Generation	88
V.I. KONDRASHCHENKO, Chuang WANG Composite Underrail Basements. Materials	95

Л.А. УРХАНОВА, д-р техн. наук (urkhanova@mail.ru),
С.А. ЛХАСАРАНОВ, канд. техн. наук (solbon230187@mail.ru),
Э.В. БАДМАЕВА, инженер (e.v.badmaeva330@gmail.com)

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

Исследование влияния пирогенного нанокремнезема на тепловыделение и микроструктуру цементного камня

Приведены результаты исследований по определению кинетики выделения тепла, позволяющей судить о скорости гидратации вяжущего при гидратации цемента без добавок и с введением добавок суперпластификатора и нанодисперсного диоксида кремния – нанокремнезема. Кинетику выделения тепла при гидратации цемента определяли косвенным методом по изменению температуры гидратной системы с помощью логгера температуры Testo-176T4. При введении суперпластификатора происходит замедление процессов гидратации цемента за счет адсорбции добавки на поверхности цементного зерна, что препятствует доступу жидкой фазы. Это приводит к падению температуры гидратирующегося вяжущего в постиндукционный период гидратации. При введении нанокремнезема в оптимальных количествах происходит сокращение индукционного периода гидратации за счет взаимодействия нанокремнезема с продуктами гидратации цемента. Установлено, что комплексное применение суперпластификатора и нанодисперсного диоксида кремния ускоряет процессы гидратации цемента за счет диспергации цементного зерна в присутствии суперпластификатора и взаимодействия нанокремнезема с портландитом с образованием дополнительного количества гидросиликатов кальция. Приведены данные электронно-микроскопического анализа, доказывающие изменение микроструктуры цементного камня с введением добавок, что приводит к улучшению физико-механических характеристик гидратного камня не только в ранние, но и поздние сроки твердения.

Ключевые слова: гидратация цемента, суперпластификатор, нанодисперсный диоксид кремния, микроструктура цементного камня, кинетика выделения тепла.

Для цитирования: Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Бадмаева Э.В. Исследование влияния пирогенного нанокремнезема на тепловыделение и микроструктуру цементного камня // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 3–7.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-3-7>

L.A. URKHANOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (urkhanova@mail.ru);

S.A. LKHASARANOV, Candidate of Sciences (Engineering), (solbon230187@mail.ru);

E.V. BADMAEVA, Engineer (e.v.badmaeva330@gmail.com)

East Siberia State University of Technology and Management (40V, Klyuchevskaya Street, Ulan-Ude, Republic of Buryatia, 670013, Russian Federation)

Research of the Influence of Pyrogenic Nanosilica on the Heat Hydration and Cement Stone Microstructure

The article presents the results of studies to determine the kinetics of heat generation, which makes it possible to judge the rate of binder hydration during cement hydration without additives and with the addition of superplasticizer and nanodispersed silicon dioxide – nanosilica. The kinetics of heat release during hydration of cement was determined by an indirect method to change the hydration temperature of the system via the logger Testo-176T4 temperature. With the introduction of superplasticizer, the hydration of cement slows down due to the adsorption of the additive on the surface of the cement grain, which prevents the access of the liquid phase. This leads to a drop in the temperature of the hydrated binder in the post-induction period of hydration. With the introduction of nanosilica in optimal amounts, the induction period of hydration is reduced due to the interaction of nanosilica with cement hydration products. It is shown that the combined use of superplasticizer and nanodispersed silicon dioxide accelerates cement hydration due to the dispersion of cement grain in the presence of superplasticizer and the interaction of nanosilica with portlandite with the formation of an additional amount of calcium hydrosilicates. The data of electron microscopy analysis are presented, which prove the change in the microstructure of cement stone with the addition of additives, which leads to an improvement in the physicomechanical characteristics of hydrated stone not only in the early but also in the later stages of hardening.

Keywords: cement hydration, superplasticizer, nanodispersed silicon dioxide, cement stone microstructure, physical and mechanical properties, heat release kinetics.

For citation: Urkhanova L.A., Lhasaranov S.A., Badmaeva E.V. Research of the influence of pyrogenic nanosilica on the heat hydration and cement stone microstructure. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 3–7. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-3-7>

Современное развитие технологии бетонов подразумевает повышение физико-механических и эксплуатационных свойств за счет рационального подбора компонентов и применения модифицирующих добавок, значительно изменяющих структуру композита. Вопросы использования наноразмерных кремнеземсодержащих добавок в технологии цементных бетонов исследовались многими авторами [1–9]. При использовании наноразмерных добавок важными вопросами являются их совместимость при процессах гидратации цемента, влияние на реологические показатели цементного теста и бетонной смеси, взаимодействие с известными пластифицирующими

The modern development of concrete technology implies an increase in physical, mechanical and operational properties due to the rational selection of concrete components and the use of modifying additives that significantly change the structure of the composite. The use of nanosized silica additives in cement concrete technology has been investigated by many authors [1–9]. When using nanoscale additives, important issues are the compatibility of additives in cement hydration processes, their effect on the rheological performance of cement paste and concrete mix, interaction with known plasticizing additives and uniform distribution over the volume of the composite [10–15].

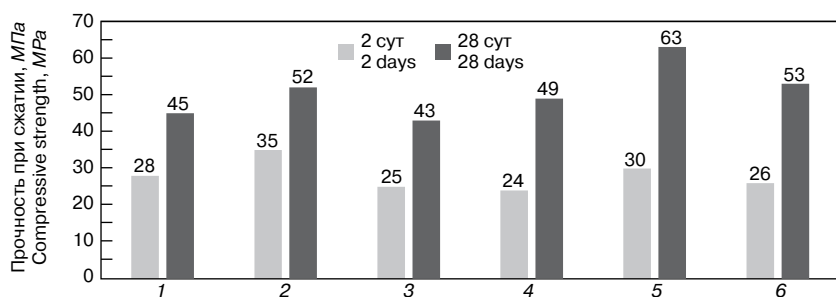


Рис. 1. Физико-механические показатели цементного камня с НК и СП: 1 – ПЦ (контрольный состав); 2 – ПЦ+НК (0,05 мас. %); 3 – ПЦ+НК (0,1 мас. %); 4 – ПЦ+СП; 5 – ПЦ+СП+НК (0,05 мас. %); 6 – ПЦ+СП+НК (0,1 мас. %)

Fig. 1. Mechanical properties of cement stone with NS and SP: 1 – OPC (control composition); 2 – OPC + NS (0.05 wt. %); 3 – OPC + NS (0.1 wt. %); 4 – OPC + SP; 5 – OPC + SP + NS (0.05 wt. %); 6 – OPC + SP + NS (0.1 wt. %)

добавками и равномерное распределение по объему композита [10–15].

В проводимых исследованиях использовались следующие материалы: портландцемент класса ЦЕМ I 32,5 Н, суперпластификатор (СП) «Штайнберг GROS-63 MA» на основе полимера эфира поликарбоксилатов, пироогенный нанокремнезем (НК) «HDK Wacker», получаемый в результате сжигания тетрахлорсилана (SiCl_4) в токе водорода и кислорода. Содержание аморфного кремнезема в нем составляет 99,8%, средний размер первичных частиц 5–50 нм, удельная поверхность $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

Проведенные эксперименты показали изменение физико-механических показателей цементного камня при модификации его НК и СП (рис. 1).

Введение НК в количестве 0,05 мас. % приводит к повышению прочности при сжатии цементного камня на 25% в возрасте 2 сут и на 10% в возрасте 28 сут твердения. При совместном использовании СП и НК наблюдается небольшое снижение физико-механических показателей в начальные сроки твердения, связанное с действием суперпластификатора, и повышение прочности при сжатии на 25–30% в возрасте 28 сут твердения.

Изменения физико-механических показателей модифицированного цементного камня происходят за счет активного влияния НК и СП на процессы, протекающие в цементных системах на начальных стадиях гидратации и твердения. Эти процессы можно оценить по величине тепловыделения цементного теста [16–18]. Исследования температуры при гидратации цемента с нанокремнеземом и суперпластификатором на основе полимера эфира поликарбоксилата показали значительные смещения времени и интенсивности пиков температуры (рис. 2).

Известно, что в начальные сроки гидратации цемента можно выделить несколько периодов: преиндукционный, индукционный и постиндукционный [16]. В преиндукционный период составы с НК и СП показывают интенсивное повышение температуры при гидратации – до $30\text{--}35^\circ\text{C}$, что связано с дезагрегацией частиц цемента за счет стерического эффекта СП и образования дополнительной реакционноактивной поверхности цемента, с которой ак-

The following materials were used in the studies: Portland cement (OPC) of class CEM I 32.5, superplasticizer (SP) “Steinberg GROS-63 MA” based on polycarboxylate ether polymer, pyrogenic nano-silica (NS) “HDK Wacker”, obtained by burning tetrachlorosilane (SiCl_4) in a stream of hydrogen and oxygen. The content of amorphous silica in it is 99.8%, the average size of the primary particles is 5–50 nm, the specific surface is $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

The experiments showed a change in the physico-mechanical parameters of cement stone during the modification of its NS and SP (Fig. 1).

The introduction of NS in the amount of 0.05 wt. % leads to an increase in compressive strength of cement stone by 25% at the age of 2 days, and by 10% in 28 days of hardening. With the joint use of SP and NS, there is a slight decrease in physical and mechanical properties in the initial stages of hardening, associated with the action of superplasticizer and an increase in compressive strength by 25–30% at the age of 28 days of hardening.

Changes in the mechanical parameters of modified cement stone occur due to the active influence of NS and SP on the processes occurring in cement systems at the initial stages of hydration and hardening. These processes can be estimated by the heat release of the cement paste [16–18]. The temperature studies during hydration of cement with nanosilica and a superplasticizer based on a polycarboxylate ether polymer showed significant shifts in the time and intensity of temperature peaks (Fig. 2).

It is known that in the initial periods of cement hydration, several periods can be distinguished: pre-induction, induction and post-induction [16]. In the pre-induction period, compositions with NS and SP show an intensive increase in temperature during hydration to $30\text{--}35^\circ\text{C}$, which is associated with the disaggregation of cement particles due to the steric effect of SP and the formation of an additional reactive cement surface with which NS actively interacts, leading to an increase in the amount of hydro-silicate gel. It should be noted that in compositions without a SP the maximum temperature values in the pre-induction period do not differ significantly, while with the combined use of NS and SP, the temperature difference is more significant. This confirms the assumption of cement disaggregation by superplasticizer and active cement hydration with the introduction of NS.

Significant changes in the considered compounds occur in the induction and post-induction periods. For compositions with SP, the hydration process slows down, which is explained by the adsorption of SP on the cement surface, leading to isolation from water. The presence on the cement surface of adsorbed shells of polymer chains of superplasticizer leads to a decrease in the formation of Ca^{2+} ions in the liquid phase of the cement paste. In compositions without SP, with an increase in the content of NS to 0.1 wt. %, an increase in the time of the induction period and a decrease in the maximum temperature by

тивно взаимодействует НК, приводя к повышению количества гидросиликатного геля. Стоит отметить, что в составах без СП значения максимальной температуры в преиндукционный период значительно не отличаются, в то время как при комплексном использовании НК и СП разница в температуре более значительная. Это подтверждает предположение о дезагрегации цемента суперпластификатором и активной гидратации цемента при введении НК.

Значительные изменения в рассматриваемых составах происходят в индукционный и постиндукционный периоды. Для составов с СП наблюдается замедление процесса гидратации, что объясняется адсорбцией СП на поверхности цемента, приводящей к изоляции от воды. Наличие на поверхности цемента адсорбированных оболочек из полимерных цепей суперпластификатора приводит к снижению образования ионов Ca^{2+} в жидкой фазе цементного теста. В составах без СП при увеличении содержания НК до 0,1 мас. % наблюдается увеличение времени индукционного периода и снижение максимальной температуры на 5–10°C. Это говорит о так называемом «отравлении» системы, когда высокая концентрация НК активно взаимодействует с поверхностью цемента и блокирует ее, замедляя процесс гидратации.

Если рассматривать состав с СП и НК (0,1 мас. %), то видно, что индукционный период проходит быстрее, чем в составе с СП и НК (0,05 мас. %). Это, по-видимому, связано с адсорбцией суперпластификатора и на частицах НК, что сказывается на меньшей блокировке частиц цемента.

Интенсификация процессов гидратации в постиндукционный период в большей мере проявляется для составов с содержанием НК 0,05 мас. %, где наблюдается повышение максимальной температуры на 5–7°C по сравнению с контрольными составами.

Изменения кинетики гидратации в начальные сроки твердения при введении в цемент НК и СП подтверждаются изменением микроструктуры цементного камня (ЦКП «Прогресс» ВСГУТУ, рис. 3).

При введении НК и СП на поверхности цементного камня наблюдается большее количество образованных гидросиликатов кальция в виде игольчатых кристаллов, образующих плотный пространственный каркас. В контрольном же составе наличие гидросиликатов кальция на поверхности менее выражено.

Выводы

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

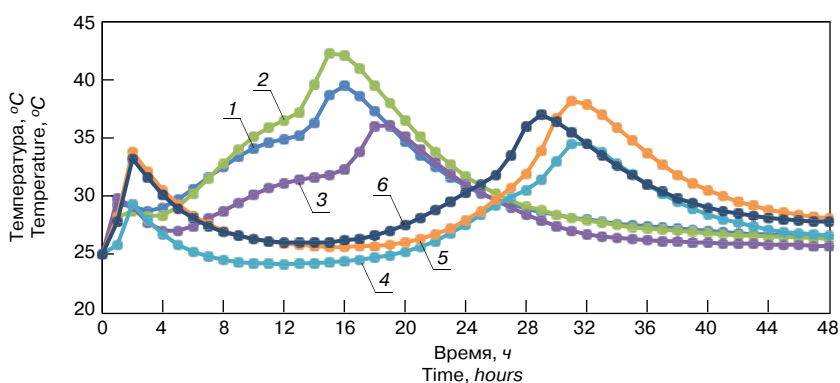


Рис. 2. Температура при гидратации портландцемента с нанокремнеземом и суперпластификатором: 1 – ПЦ (контрольный состав); 2 – ПЦ+НК (0,05 мас. %); 3 – ПЦ+НК (0,1 мас. %); 4 – ПЦ+СП; 5 – ПЦ+СП+НК (0,05 мас. %); 6 – ПЦ+СП+НК (0,1 мас. %)

Fig. 2. Temperature during hydration of Portland cement with nanosilica and superplasticizer: 1 – OPC (control composition); 2 – OPC + NS (0.05 wt. %); 3 – OPC + NS (0.1 wt. %); 4 – OPC + SP; 5 – OPC + SP + NS (0.05 wt. %); 6 – OPC + SP + NS (0.1 wt. %)

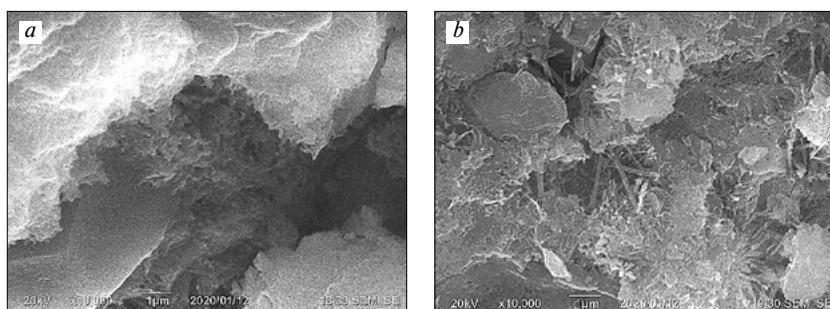


Рис. 3. Микроструктура цементного камня после 28 сут твердения: а – ПЦ (контрольный состав); б – ПЦ+СП+НК (0,05 мас. %)

Fig. 3. The microstructure of cement stone after 28 days of hardening: a – OPC (control composition); b – OPC + SP + NS (0.05 wt. %)

5–10°C are observed. This indicates the so-called “poisoning” of the system, when a high concentration of NS actively interacts with the cement surface and blocks it, slowing down the hydration process. If we consider the composition with SP and NS (0.1 wt. %) it can be seen that the induction period passes faster than in the composition with SP and NS (0.05 wt. %). This, apparently, is associated with the adsorption of superplasticizer on NS particles, which affects less blocking of cement particles. The intensification of hydration processes in the post-induction period is manifested to a greater extent for compositions with an NK content of 0.05 wt. %, where an increase in the maximum temperature by 5–7°C is observed in comparison with the control compositions.

Changes in the kinetics of hydration in the initial stages of hardening when NS and SP are introduced into cement are confirmed by a change in the microstructure of cement stone (Center “Progress” VSGUTU, Fig. 3).

With the introduction of NS and SP on the surface of the cement stone, a greater amount of formed calcium hydrosilicates in the form of needle crystals, forming a dense spatial frame, is observed. In the control composition, the presence of calcium hydrosilicates on the surface is less pronounced.

Conclusions

As a result of the research, the following conclusions can be drawn:

– введение НК и СП приводит к улучшению физико-механических свойств цемента, причем при совместном их введении эффект увеличения прочности более выражен (25–30%);

– исследование тепловыделения в преиндукционный период показало интенсификацию процессов гидратации при введении НК и СП, что связано с дезагрегацией частиц цемента суперпластификатором и активной гидратацией цемента с НК. В индукционный период происходит замедление процесса гидратации для составов с СП. В постиндукционный период происходит значительное увеличение температуры при гидратации цемента при введении НК в количестве 0,05 мас. %;

– проведенный электронно-микроскопический анализ поверхности цементного камня доказывает комплексный механизм воздействия НК и СП на структурообразование цемента, заключающийся в улучшении его микроструктуры.

Список литературы

1. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Прикладные нанотехнологические задачи повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2017. № 1. С. 25–41. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41)
2. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // *Строительные материалы*. 2014. № 11. С. 47–79.
3. Хозин В.Г., Хохлаков О.В., Низамов Р.К., Кашапов Р.Р., Баишев Д.И. Опыт наномодификации цементов низкой водопотребности // *Промышленное и гражданское строительство*. 2018. № 1. С. 53–57.
4. Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И. Структурообразование цементного камня, модифицированного добавкой нанодисперсного диоксида кремния // *Строительные материалы*. 2018. № 11. С. 31–35. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-765-11-31-35>
5. Сорвачева Ю.А. Влияние нанокремнезема на кинетику протекания щелочной коррозии бетона // *Известия Петербургского университета путей сообщения*. 2014. № 2 (39). С. 118–123.
6. Flores Y.C., Cordeiro G.C., Toledo Filho R.D. and Tavares L.M. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica // *Construction and Building Materials*. 2017. 146, pp. 524–530. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2017.04.069](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.069)
7. Хрусталева Б.М., Леонович С.Н., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Лахайн О., Эберхардштайнер Й., Скрипкинас Г., Пудов И.А., Карпова Е.А. Структурная модификация новообразований в цементной матрице с использованием дисперсии углеродных нанотрубок и нанокремнезема // *Наука и техника*. 2017. Т. 16. № 2. С. 93–103.

– the introduction of NS and SP leads to an improvement in the mechanical properties of cement, and when combined, the effect of increasing strength is more pronounced (25–30%);

– a study of heat release in the pre-induction period showed an intensification of hydration processes with the introduction of NS and SP, which is associated with the disaggregation of cement particles by superplasticizer and active hydration of cement with NS. In the induction period, the hydration process slows down for compounds with SP. In the post-induction period, a significant increase in temperature occurs during cement hydration with the introduction of NS in the amount of 0.05 wt. %;

– electron microscopic analysis of the surface of the cement stone proves the complex mechanism of the influence of NS and SP on the structure formation of cement, which consists in improving its microstructure.

References

1. Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Applied nanotechnological tasks of increasing the efficiency of cement concrete hardening processes. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2017. No. 1, pp. 25–41. (In Russian).
2. Korolev E.V. Nanotechnology in building materials science. Analysis of status and achievements. Ways of development. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 11, pp. 47–79. (In Russian).
3. Khozin V.G., Khokhryakov O.V., Nizamov R.K., Kashapov R.R., Baishev D.I. Experience of nanomodification of low water demand cements. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2018. No. 1, pp. 53–57. (In Russian).
4. Tyukavkina V.V., Kasikov A.G., Gurevich B.I. Structure formation of cement stone modified with additive of nano-disperse silicon dioxide. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 11, pp. 31–35. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-765-11-31-35> (In Russian).
5. Sorvacheva Yu.A. The effect of nano-silica on the kinetics of alkaline corrosion of concrete. *Izvestiya Peterburgskogo universiteta putej soobshheniya*. 2014. No. 2 (39), pp. 118–123. (In Russian).
6. Flores Y.C., Cordeiro G.C., Toledo Filho R.D. and Tavares L.M. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. *Construction and Building Materials*. 2017. 146, pp. 524–530. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2017.04.069](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.069)
7. Khrustalev B.M., Leonovich S.N., Yakovlev G.I., Polyansky I.S., Lahaene O., Eberhardsteiner J., Skripkiunas G., Pudov I.A., Karpova E.A. Structural modification of neoplasms in a cement matrix using a dispersion of carbon nanotubes and nanosilica. *Nauka i tehnika*. 2017. Vol. 16. No. 2, pp. 93–103. (In Russian).
8. Potapov V.V., Grushevskaya E.N., Leonovich S.N. Modification of materials on the basis of cement with hydrothermal nano-silica. *Stroitel'nye Mate-*

8. Потапов В.В., Грушевская Е.Н., Леонович С.Н. Модифицирование гидротермальным нанокремнеземом материалов на основе цемента // *Строительные материалы*. 2017. № 7. С. 4–9. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-750-7-4-9>
9. Rai S., Tiwari S. Nano silica in cement hydration // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5 Iss. 3, pp. 9196–9202. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.044>
10. Чернышов Е.М., Артамонова О.В. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Ч. 7. Заключительная: актуальное обобщение // *Строительные материалы*. 2019. № 11. С. 3–14. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-776-11-3-14>
11. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С., Чилин И.А. О подборе составов высококачественных бетонов с органоминеральными модификаторами // *Строительные материалы*. 2017. № 12. С. 58–63.
12. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Дондуков В.Г. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов // *Строительные материалы*. 2017. № 11. С. 4–10.
13. Яковлев Г.И., Дрохитка Р., Первущин Г.Н., Грахов В.П., Саидова З.С., Гордина А.Ф., Шайбадулина А.В., Пудов И.А., Эльрефаи А.Э.М.М. Мелкозернистый бетон, модифицированный суспензией хризотилых нановолокон // *Строительные материалы*. 2019. № 1–2. С. 4–10. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-4-10>
14. Космачев П.В., Демьяненко О.В., Власов В.А., Копаница Н.О., Скрипникова Н.К. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2017. № 4 (63). С. 139–146.
15. Zhang B., Tan H., Shen W., Xu G., Ma B. and Ji X. Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as Surface Protection Material to enhance the impermeability // *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 92, pp. 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.05.012>
16. Мчедлов-Петросян О.П., Ушеров-Маршак А.В., Урженко А.М. Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетона. М.: Стройиздат, 1984. 224 с.
17. Ушеров-Маршак А.В., Кабусь А.В. Функционально-кинетический анализ влияния добавок на твердение цементов // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52. № 4. С. 479–484.
18. Иванов И.М., Матвеев Д.В., Орлов А.А., Крамар Л.Я. Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Строительство и архитектура*. 2017. Т. 17. № 2. С. 42–49. DOI: [10.14529/build170206](https://doi.org/10.14529/build170206)
- rialy [Construction Materials]. 2017. No. 7, pp. 4–9. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-750-7-4-9> (In Russian).
9. Rai S., Tiwari S. Nano silica in cement hydration. *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5 Iss. 3, pp. 9196–9202. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.044>
10. Chernyshov E.M., Artamonova O.V. Concept and bases of technologies of nano-modification of building composites structures. Part 7. Final: Actual Generalization. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 11, pp. 3–14. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-776-11-3-14>
11. Kapriyelov S.S., Sheinfeld A.V., Kardumyan G.S., Chilin I.A. About selection of compositions of high-quality concretes with organic-mineral modifiers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 12, pp. 58–63. (In Russian).
12. Kapriyelov S.S., Sheinfeld A.V., Dondukov V.G. Cements and additives for producing high-strength concretes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 11, pp. 4–10. (In Russian).
13. Yakovlev G.I., Drochytka R., Pervushin G.N., Grakhov V.P., Saidova Z.S., Gordina A.F., Shaybadullina A.V., Pudov I.A., Elrefaei A.E.M.M. Fine-grained concrete modified with a suspension of chrysotile nanofibers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 1–2, pp. 4–10. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-4-10> (In Russian).
14. Kosmachev P.V., Demyanenko O.V., Vlasov V.A., Kopanitsa N.O., Skripnikova N.K. Composite materials based on cement with nanosized silica // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2017. No. 4 (63), pp. 139–146. (In Russian).
15. Zhang B., Tan H., Shen W., Xu G., Ma B. and Ji X. Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as Surface Protection Material to enhance the impermeability. *Cement and Concrete Composites*. 2018. Vol. 92, pp. 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.05.012>
16. Mchedlov-Petrosyan O.P., Usherov-Marshak A.V., Urzhenko A.M. Teplovydelenie pri tverdenii vjazhushih veshhestv i betona [Heat release during hardening of binders and concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1984. 224 p. (In Russian).
17. Usherov-Marshak A.V., Kabus A.V. Functional-kinetic analysis of the effect of additives on cement hardening. *Neorganicheskie materialy*. 2016. Vol. 52. No. 4, pp. 479–484. (In Russian).
18. Ivanov I.M., Matveev D.V., Orlov A.A., Kramar L.Ya. Effect of water-cement ratio and superplasticizers on the processes of heat release, hydration and hardening of cement. *Vestnik Juzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Serija «Stroitel'stvo i arhitektura»*. 2017. Vol. 17. No. 2, pp. 42–49. DOI: [10.14529/build170206](https://doi.org/10.14529/build170206) (In Russian).

Н.П. ЛУКУТЦОВА, д-р техн. наук (natluk58@mail.ru), Р.А. ЕФРЕМОЧКИН, магистр техники и технологии по направлению подготовки «Строительство» (ramzez32@yandex.ru), О.И. БОРСУК, инженер (liz.tumanova2014@yandex.ru), С.Н. ГОЛОВИН, бакалавр (s.n.golovin@mail.ru) Брянский государственный инженерно-технологический университет (241037, г. Брянск, пр-т Станке Димитрова, 3)

Фотокаталитически активный самоочищающийся мелкозернистый бетон

Приведены результаты оценки способности мелкозернистого бетона (МЗБ) с добавкой модифицированного диоксида титана (анатаза) к самоочищению, основанному на окислительно-восстановительных реакциях разложения и удаления загрязняющих веществ. Рассмотрены различные варианты введения добавки модифицированного анатаза в состав МЗБ и отделочного слоя. В соответствии с методикой ГОСТ Р 57255–2016 определены значения контактного угла смачивания (КУС) мелкозернистого бетона без добавки, с добавкой, вводимой в состав МЗБ и отделочного слоя, а также наносимой на поверхность отделочного покрытия. Установлены три периода изменения контактного угла смачивания. Первый период характеризуется интенсивным снижением КУС. Наиболее значительное его уменьшение происходит в первые 30 мин воздействия УФ-излучения, а далее процесс замедляется (второй период) и стабилизируется (третий период). Контактный угол смачивания снижается до значений менее 5° за 60 мин воздействия УФ-излучения. Такой эффект достигается за счет содержания модифицированных наночастиц анатаза размерами менее 90 нм. Показана эффективность поверхностного нанесения добавки модифицированного анатаза по сравнению с объемным его содержанием. Контактный угол смачивания через 30 мин воздействия УФ-излучения уменьшается от $53,4^\circ$ до $5,1^\circ$, в то время как для образцов, в которых TiO_2 входит только в составе отделочного слоя, КУС изменяется в меньшей степени.

Ключевые слова: фотокаталитическая активность, самоочищение, мелкозернистый бетон, модифицированный анатаз, контактный угол смачивания.

Исследование выполнено за счет гранта Фонда содействия инновациям № 12622ГУ/2017.

Для цитирования: Лукутцова Н.П., Ефремочкин Р.А., Борсук О.И., Головин С.Н. Фотокаталитически активный самоочищающийся мелкозернистый бетон // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 8–15. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-8-15>

N.P. LUKUTTSOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (natluk58@mail.ru), R.A. EFREMOCHKIN, Master of engineering and technology, direction of "Construction" (ramzez32@yandex.ru), O.I. BORSUK, Engineer (liz.tumanova2014@yandex.ru), S.N. GOLOVIN, Bachelor (s.n.golovin@mail.ru) Bryansk State Engineering and Technology University (3, Stanke Dimitrova Street, Bryansk, 241037, Russian Federation)

Photocatalytic Self-Cleaning Fine-Grained Concrete

The results of evaluating the ability of fine-grained concrete (FGC) modified with titanium dioxide (anatase) to self-cleaning, based on oxidation-reduction reaction of decomposition and removal of pollutants, are given. Different variants of introducing the modified anatase additive into the FGC composition and the finish surface are considered. According to the methodology of GOST R 57255–2016, the values of the contact wetting angle (CWA) of fine-grained concrete without an additive, with an additive into the FGC and the finishing layer, as well as on the surface of the finishing coating are defined. Three variation periods of the contact wetting angle are recorded. The first period is characterized by an intense decrease in the CWA. The most significant reduction occurs during the first 30 minutes of UV radiation exposure, then the process slows down (the second period), and stabilizes (the third period). The contact wetting angle is reduced to less than 5° within 60 minutes of UV radiation exposure. This effect is achieved due to the modified anatase nanoparticles of less than 90 nm. The effectiveness of surface application of the modified anatase additive in comparison with its volume content is shown. The contact wetting angle decreases from 53.4° to 5.1° after 30 minutes of UV radiation exposure. At that, the CWA in the samples with TiO_2 as a part of the finishing layer changes to a lesser extent.

Keywords: photocatalytic activity, self-cleaning, fine-grained concrete, modified anatase, contact wetting angle.

The research was carried out at the expense of the grant of the Innovation Assistance Foundation № 12622ГУ/2017.

For citation: N.P. Lukuttsova, R.A. Efremochkin, O.I. Borsuk, S.N. Golovin Photocatalytic self-cleaning fine-grained concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 8–15. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-8-15>

К основным источникам загрязнений в городской черте относятся выбросы в атмосферу таких веществ, как диоксиды углерода, серы, азот, летучие органические соединения, которые осаждаются на поверхности строительных конструкций в порах и микротрещинах отделочных материалов, ухудшают эксплуатационные и эстетические свойства фасадов зданий и сооружений, что приводит к увеличению объема и стоимости ремонтно-восстановительных работ.

Одним из путей решения данной проблемы является использование фотокаталитически активных

The emissions of harmful substances by stationary and mobile sources are the main pollution sources in the urban area. Depositing on the surface of buildings in the pores and microcracks of finishing materials, sulfur dioxide, nitrogen oxides, carbon, and volatile organic compounds form clogging, reducing the performance and aesthetic properties of building facades. This leads to a sharp increase in the volume and cost of repair and restoration work.

One of the solutions to this problem is application of photocatalytic self-cleaning concrete. It makes possible not only to reduce clogging of structures and improve the

самоочищающихся материалов, которые не только позволяют снизить уровень загрязнения конструкций, улучшить экологическую обстановку, но и сохранить эстетический вид зданий и сооружений на весь период эксплуатации [1–3].

Диоксид титана, обладая высокой химической стабильностью и низкой стоимостью, относится к эффективным компонентам для получения материалов с фотокаталитическими свойствами [4–6]. В присутствии света, и в частности ультрафиолетового излучения, TiO_2 способен ускорять реакции радикального распада органических соединений. Если нанокристаллический диоксид титана находится в среде, содержащей кислород, воду и органические загрязнения, то под действием света с длиной волны менее 380 нм и энергией фотонов более 3,2 эВ на его поверхности будет происходить процесс фотокаталитического окисления органических соединений [7].

При попадании на частицу фотокатализатора кванта света с энергией, превышающей величину запрещенной зоны, электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости. Чем больше ширина запрещенной зоны, тем менее вероятен этот переход.

Одним из наиболее важных процессов фотореакций является фотоактивация, т. е. образование пар электрон–дырка. В результате поглощения света диоксидом титана после образования электронно-дырочной пары происходят такие процессы, как диффузия электронов и дырок к поверхности полупроводника; объемная рекомбинация электронов и дырок; поверхностная рекомбинация; реакции электронов и дырок с адсорбированным веществом. Образовавшиеся электрон и дырка могут мигрировать к поверхности и ввиду их чрезвычайной реакционной способности принимать участие в окислительно-восстановительных процессах с адсорбированными соединениями [8, 9]. Образующиеся при этих реакциях супероксид и гидроксид радикалы являются чрезвычайно активными окислительными частицами, способными окислять любые органические молекулы, находящиеся в непосредственной близости от них до CO_2 и H_2O .

Известно, что в большинстве случаев диоксид титана в фазовом состоянии анатаз проявляет большую активность, чем другие полиморфные его модификации [10], что объясняется более высоким расположением уровня Ферми, снижающим способность к поглощению кислорода, и повышенным числом гидроксильных групп на поверхности (степень гидроксирования) [11]. У диоксида титана в фазовом состоянии анатаз уровень Ферми составляет 3,2 эВ, а у рутила – 3 эВ.

Кроме того, на фотокаталитическую активность оказывает влияние размер частиц TiO_2 . Применение наноразмерных частиц диоксида титана приводит к увеличению фотокаталитической активности материала. Несомненным их преимуществом по сравнению с микрочастицами является большая вероят-

environmental situation, but also to maintain the aesthetic appearance of buildings for the entire period of their using [1–3].

It is known that titanium dioxide, having high chemical stability and low cost, is an effective component of materials with photocatalytic properties [4–6]. In the sunlight and, in particular, by ultraviolet radiation, TiO_2 is able to accelerate the reaction of radical decay of organic compounds. If nanocrystalline titanium dioxide is in the medium containing oxygen, water and organic contaminants, the sunlight with a wavelength of less than 380 nm and photon energy of more than 3.2 eV will lead to the process of photocatalytic oxidation of organic compounds on its surface [7].

When a light quantum with an energy exceeding the value of the forbidden zone hit a photocatalyst particle, an electron from the valence band passes into the conduction band. The larger the width of the forbidden gap is, the less possibility of the electron passing from the valence to conduction band is.

Photoactivation or the formation of electron-hole pairs is known as one of the most important processes of photoreaction. After the formation of an electron-hole pair the light absorption by titanium dioxide results in such processes as electrons and holes diffusion to the semiconductor surface; bulk recombination of electrons and holes; surface recombination; reactions of electrons and holes with the adsorbed substance. The electron and hole produced can migrate to the surface and, due to their extreme reactivity, take part in oxidation-reduction processes with adsorbed compounds [8, 9]. The superoxide and hydroxide radicals as the products of these reactions are extremely active oxidizing particles, capable of acidifying any organic molecules in their immediate vicinity to CO_2 and H_2O .

It is known that in most cases in the anatase phase titanium dioxide shows greater activity than other polymorphic modifications [10]. It is due to a higher location of the Fermi level, reducing the ability to absorb oxygen, and an increased number of hydroxyl groups on the surface (the hydroxylation degree) [11]. In the anatase phase the Fermi level of titanium dioxide is 3.2 eV, and of rutile is 3.0 eV.

The particle size of TiO_2 affects the photocatalytic activity as well. The use of nanosized titanium dioxide leads to a significant increase in the photocatalytic activity of the material. In comparison with microparticles their undoubted advantage is a high probability of charges coming to the photocatalyst surface. Since the penetration depth of UV radiation into TiO_2 particles is limited (~100 nm), only the outer surface is active [12]. Reducing the size of the photocatalyst particles to nanosized values leads to the light absorption by the entire particle volume (Fig. 1).

Since oxidation-reduction reaction occurs on the surface of titanium dioxide, one of the main requirements for photocatalysts is the complex specific surface, due to a large number of defects in the structure and a low degree of crystallinity, reducing the photocatalytic activity.

ность выхода зарядов на поверхность фотокатализатора. Так как глубина проникновения УФ-излучения в частицы TiO_2 ограничена (~100 нм), активной будет только внешняя поверхность [12]. Уменьшение размеров частиц фотокатализатора до наноразмерных значений приводит к поглощению света всем объемом частицы (рис. 1).

Так как окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности диоксида титана, одним из основных требований, предъявляемых к фотокатализаторам, является наличие развитой удельной поверхности, которая связана с большим количеством дефектов в структуре и низкой степенью кристалличности, что уменьшает фотокаталитическую активность. Для ее увеличения необходимо соблюдение баланса между этими двумя факторами. В работе [13] установлено, что наиболее эффективно процесс фоторазложения идет на поверхности диоксида титана в фазовом состоянии анатаз с удельной поверхностью более $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

Поэтому, используя добавку диоксида титана модификации анатаз с размерами частиц менее 100 нм в стабилизированном/дисагрегированном состоянии, возможно получение фотокаталитически активного самоочищающегося бетона.

Целью работы является исследование самоочищающейся способности мелкозернистого бетона с добавкой модифицированного анатаза.

Для МЗБ в качестве вяжущего вещества применялся портландцемент марки ЦЕМ II/A-Ш 42,5Н ГОСТ 31108–2016 (г. Костюковичи, Республика Беларусь), кварцевый песок с модулем крупности 1,5 (г. Брянск) и добавка модифицированного диоксида титана. Для добавки использовалась вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144–2018, порошкообразный модификатор-стабилизатор С-3 (поверхностно-активное вещество на основе натриевых солей продуктов конденсации нафталинсульфонокислоты и формальдегида) в соответствии с ТУ 5745-004-43184789–05 (г. Санкт-Петербург) и анатаз марки ДНА-100 (рис. 2) с содержанием TiO_2 98,54% (Китай). Результаты лазерной granulометрии показали, что размеры частиц анатаза составляют от 41 до 567 нм (рис. 3, а).

Получение добавки модифицированного анатаза осуществлялось в ультразвуковом механоактиваторе ПСБ-4035-04 при соотношении TiO_2 :С-3 1:1 и заключалось в кавитационном суспензировании порошка TiO_2 в водной среде стабилизатора С-3 при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и частоте ультразвука 35 кГц. После ультразвукового диспергирования модальный диаметр частиц составил менее 90 нм (рис. 3, б), а удельная поверхность – $54,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

В ранее выполненных исследованиях авторов получены математиче-

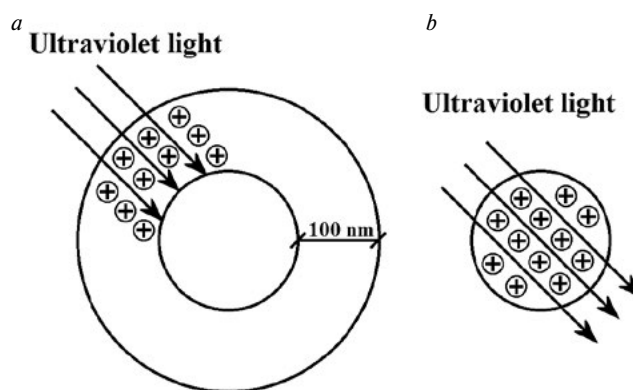


Рис. 1. Схема поглощения квантов света микро- (а) и наночастицами (б) диоксида титана

Fig. 1. Scheme of light quantum absorption by micro- (a) and nanoparticles (b) of titanium dioxide

Therefore, it is necessary to maintain a balance between these two factors in order to increase it. In the paper [13] it is established that the most effective process of photodecomposition takes place on the surface of titanium dioxide in the phase of anatase with a specific surface area of more than $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

Thus, using a titanium dioxide additive in the phase of anatase with the particle size less than 100 nm in a stabilized/disaggregated state, it is possible to obtain photocatalytic self-cleaning concrete.

The research objective is to study the self-cleaning ability of fine-grained concrete with a modified anatase additive.

To obtain fine-grained concrete as a binder Portland cement CEM II/A-SH 42.5 N, high-silica sand with 1.5 fineness modulus and a modified titanium dioxide additive were used. The additive contained the distilled water by GOST R 58144–2018, a powdered modifier-stabilizer S-3 (a surfactant based on sodium salts obtained by condensation of naphthalene sulfonic acid and formaldehyde) in accordance with Technical specifications 5745-004-43184789–2005, and anatase DHA-100 (Fig. 2) containing 98.54% TiO_2 (China). The laser granulometry showed that the sizes of anatase particles are from 41 to 567 nm (Fig. 3, a).

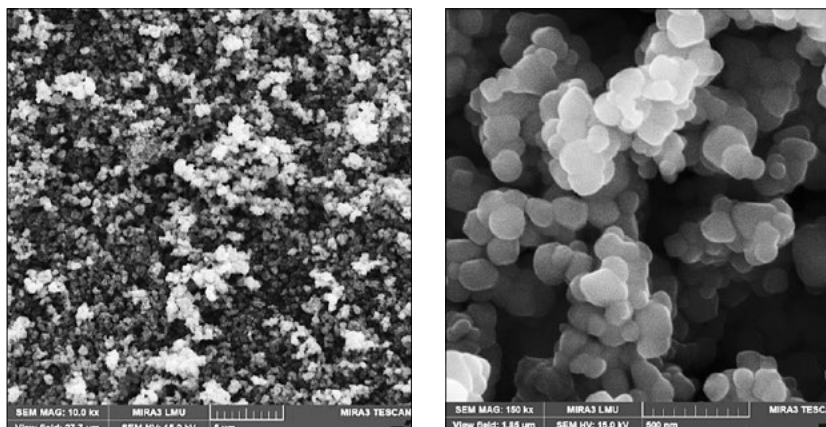


Рис. 2. Микроструктура анатаза

Fig. 2. Anatase microstructure

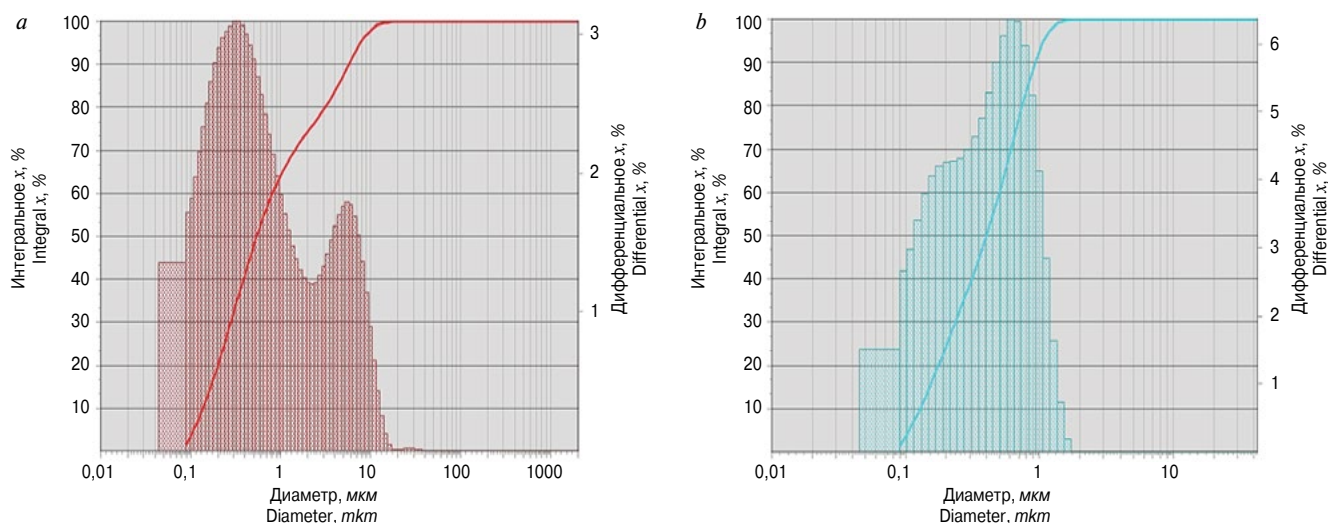


Рис. 3. Гранулометрический состав анатаза до ультразвукового диспергирования (а) и после воздействия ультразвука (б)
 Fig. 3. Granulometric anatase composition before ultrasonic dispersion (a) and after ultrasound exposure (b)

ские зависимости свойств добавки модифицированного анатаза от ее состава и параметров ультразвукового диспергирования [14, 15].

Для определения самоочищающейся способности МЗБ образцы размерами $10 \times 10 \times 1,2$ см формовали из мелкозернистой смеси состава 1:3 при водоцементном отношении 0,4. Площадь отформованных образцов составляла 100 ± 2 см².

После твердения в нормальных условиях в течение 28 сут на поверхность мелкозернистого бетона наносился отделочный слой из композиционного белого цемента марки ЦЕМ I 42,5 толщиной 2 мм. Добавка модифицированного анатаза входила в состав МЗБ, отделочного слоя (0,3%) и наносилась на его поверхность из расчета 5 мл на $0,01$ м² (см. таблицу).

В составах 1.1–1.4 добавка не содержится, в отличие от 2.1–2.4.

Подготовка образцов и исследование способности мелкозернистого бетона к самоочищению производилось согласно методике ГОСТ Р 57255–2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия», которая заключается в измерении контактного угла смачивания на поверхности образца под воздействием ультрафиолетового излучения при температуре $23 \pm 5^\circ\text{C}$ и относительной влажности 40–70%. В работе применяли ультрафиолетовый облучатель с освещенностью $2 \pm 0,1$ мВт/см с максимальной длиной волны 351 нм, с голубой стеклянкой оболочкой для поглощения видимого цвета (BLB-лампа).

На поверхность подготовленных плоских образцов МЗБ вручную наносили олеиновую кислоту и равномерно распределяли ее от центра к краям образца. Избыток кислоты удаляли, оставляя ее массу $2 \pm 0,2$ мкл на 100 см².

Эффективность самоочищающей способности мелкозернистого бетона оценивают по времени достижения окончательного контактного угла смачивания после начала облучения.

The production of the modified anatase additive was carried out in the ultrasonic mechanical activator PSB-4035-04 at a TiO_2 :S-3 ratio of 1:1 and consisted in cavitation suspension of TiO_2 powder in the water medium of S-3 stabilizer at the temperature $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ and at ultrasound frequency of 35 kHz. After ultrasonic dispersion, the modal particle diameter was less than 90 nm (Fig. 3, b), and the specific surface area was 54.4 м²/g.

In previous studies, the authors obtained mathematical dependences of the properties of the modified anatase additive on its composition and parameters of ultrasonic dispersion [14, 15].

To determine the FGC self-cleaning ability the samples of $10 \times 10 \times 1.2$ cm were formed from 1:3 fine-grained mixture with a water-cement ratio of 0.4. The area of the molded samples was 100 ± 2 см².

After hardening under normal conditions for 28 days, a finishing layer was applied on the surface of fine-grained concrete based on modified white cement of the CEM I 42.5 grade 2 mm thick. The FGC and the finishing layer contained the modified anatase additive (0.3%), which was applied on its surface at 5 ml per 0.01 м² (Table).

Unlike the compositions 2.1–2.4, samples 1.1–1.4 do not contain the additive.

Sampling preparation and study of the self-cleaning ability of fine-grained concrete was performed according to GOST R 57255–2016 “Photocatalytic self-cleaning concrete. Specifications”, which implies measuring the contact wetting angle on the FGC surface under ultraviolet radiation at the temperature $23 \pm 5^\circ\text{C}$ and relative humidity of 40–70%. An ultraviolet lamp with illuminance $2 \pm 0.1 \pm \text{mW}/\text{cm}$ and a maximum wavelength of 351 nm with a blue glass encapsulation to absorb visible colour (BLB-lamp) was used.

The surface of the prepared flat FGC samples was manually covered with oleic acid, distributing it evenly from the sample center to its edges. The excess acid was removed, leaving its mass 2 ± 0.2 μl per 100 см².



Рис. 4. Капля дистиллированной воды, сформированная на поверхности мелкозернистого бетона

Fig. 4. The distilled water drop on the surface of fine-grained concrete

Метод лежащей капли (контактного угла смачивания) относится к простым и информативным способам определения поверхностных свойств, в частности гидрофобно-гидрофильного баланса.

Смачиваемость является важной физико-химической характеристикой взаимодействия жидкости с поверхностью твердых тел. Величиной, характеризующей смачивание, является краевой (контактный) угол смачивания θ , который определяется законом Юнга [16]:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}}) / \sigma_{\text{жг}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{тж}}$, $\sigma_{\text{жг}}$ – это удельные свободные поверхностные энергии на границах раздела твердое тело/газ, твердое тело/жидкость, жидкость/газ.

В зависимости от значения контактного угла смачивания различают несмачивание ($\theta > 90^\circ$ или $\cos\theta < 0$) и смачивание ($\theta < 90^\circ$ или $\cos\theta > 0$).

Для определения самоочищающей способности МЗБ измеряли начальный контактный угол смачивания с использованием капель дистиллированной воды в пяти точках каждого из пяти образцов до облучения и рассчитывали среднее значение. После включения ультрафиолетового облучателя измеряли изменения контактного угла смачивания во времени всякий раз не менее чем в пяти точках для пяти образцов.

Каплю дистиллированной воды помещали на поверхность очищенного бетона с помощью вертикально расположенного шприца в приборе Kruss drop share analyzer DSA25 (Германия). Диаметр капли составлял от 2 до 5 мм, чтобы контактный угол не зависел от диаметра капли, так как в случае очень малых капель велико влияние поверхностного натяжения

Варианты использования добавки модифицированного анатаза Variants of application of the modified anatase

№ образца № sample	Вид бетона Type of concrete	Слой покрытия Coating layer
1.1	МЗБ (контрольный) FGC (control)	Отделочный слой Finishing layer
1.2	МЗБ FGC	Отделочный слой с добавкой модифицированного анатаза Finishing layer with the modified anatase additive
1.3	МЗБ FGC	Отделочный слой с поверхностным нанесением добавки модифицированного анатаза Finishing layer with the surface application of the modified anatase additive
1.4	МЗБ FGC	Отделочный слой с добавкой модифицированного анатаза и с поверхностным нанесением добавки модифицированного анатаза Finishing layer with the modified anatase additive and the surface application of the modified anatase additive
2.1	МЗБ с добавкой модифицированного анатаза FGC with the modified anatase additive	Отделочный слой Finishing layer
2.2	МЗБ с добавкой модифицированного анатаза FGC with the modified anatase additive	Отделочный слой с добавкой модифицированного анатаза Finishing layer with the modified anatase additive
2.3	МЗБ с добавкой модифицированного анатаза FGC with the modified anatase additive	Отделочный слой с поверхностным нанесением добавки модифицированного анатаза Finishing layer with the surface application of the modified anatase additive
2.4	МЗБ с добавкой модифицированного анатаза FGC with the modified anatase additive	Отделочный слой с добавкой модифицированного анатаза и с поверхностным нанесением добавки модифицированного анатаза Finishing layer with the modified anatase additive and the surface application of the modified anatase additive

The effectiveness of fine-grained concrete self-cleaning ability is estimated at the time of the final contact wetting angle after the beginning of irradiation.

The sessile drop method (of the contact wetting angle) is one of the simple and informative methods for determining surface properties, in particular, hydrophobic-hydrophilic balance.

Wettability is an important physicochemical property of liquid and solid surface interaction. The value characterizing wetting is the edge (contact) wetting angle θ , determined by Young's law [16]:

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{сг}} - \sigma_{\text{сл}}) / \sigma_{\text{лг}}, \quad (1)$$

where $\sigma_{\text{сг}}$, $\sigma_{\text{сл}}$, $\sigma_{\text{лг}}$ are the specific surface free energies at the solid/gas, solid/liquid, liquid/gas, interfaces.

Depending on the value of the contact wetting angle, one can distinguished non-wetting ($\theta > 90^\circ$ или $\cos\theta < 0$) and limited wetting ($\theta < 90^\circ$ or $\cos\theta > 0$).

To determine the FGC self-cleaning ability, the initial contact wetting angle was measured prior to irradiation using distilled water drops at five points of five samples, and an average value was calculated. After switching on the UV irradiator, the changes in the contact wetting angle were measured over time at five points of the five samples.

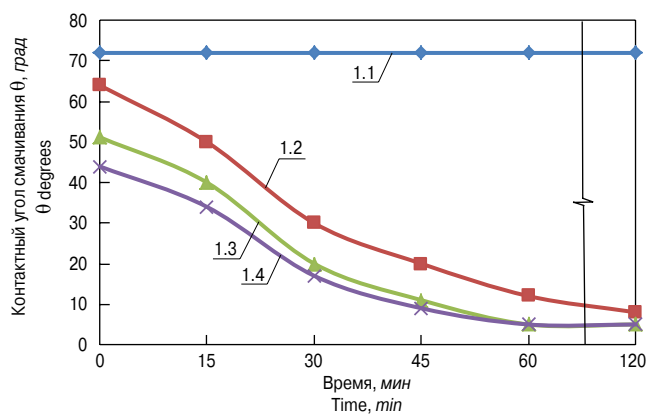


Рис. 5. Изменение контактного угла смачивания от времени воздействия УФ-излучения для образцов 1.1–1.4

Fig. 5. Changes of the contact wetting angle in relation to the time of UV radiation exposure in samples 1.1–1.4

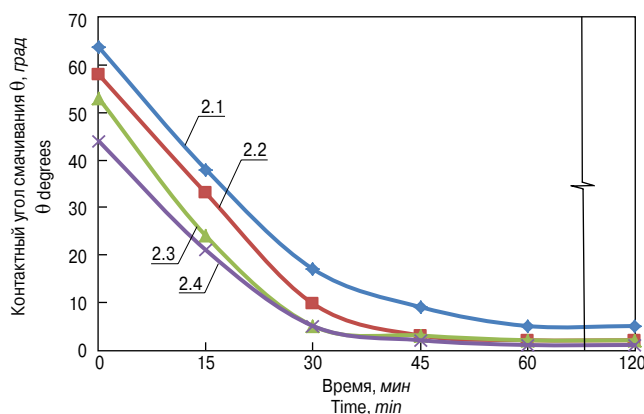


Рис. 6. Изменение контактного угла смачивания от времени воздействия УФ-излучения для образцов 2.1–2.4

Fig. 6. Changes of the contact wetting angle in relation to the time of UV radiation exposure in samples 2.1–2.4

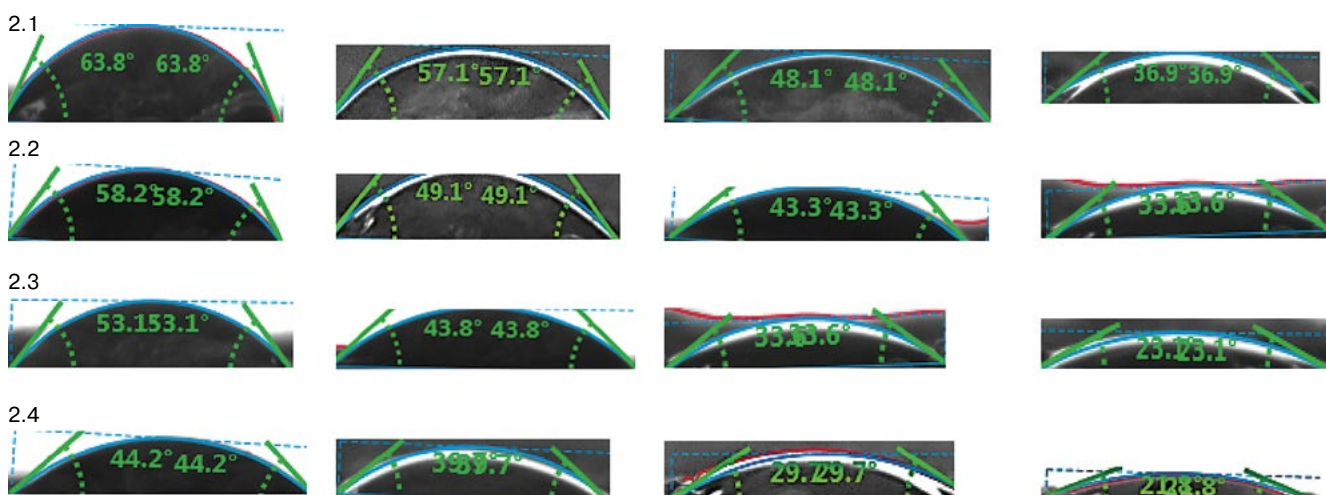


Рис. 7. Изменение контактного угла смачивания капли дистиллированной воды на поверхности образцов серии 2.1–2.4 через 5, 10, 15 мин

Fig. 7. Changes of the contact wetting angle of the distilled water drop on the surface of samples 2.1–2.4 after 5, 10, 15 minutes

самой жидкости (будут формироваться сферические капли), а в случае больших капель начинают преобладать силы гравитации.

В методе лежащей капли измеряется угол между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз (рис. 4).

Измерение контактного угла смачивания МЗБ с добавкой модифицированного анатаза, после УФ-излучения при различных временных интервалах показало, что КУС мелкозернистого бетона снижается, за исключением контрольного образца 1.1, для которого он практически не меняется (рис. 5, 6).

Из графиков видно, что наиболее интенсивно контактный угол смачивания уменьшается в первые 30 мин, а далее процесс замедляется. Можно выделить три периода изменения КУС. Первый от 0 до 30 мин, второй от 31 до 60 мин и третий от 61 до 120 мин. Первый период характеризуется значительным снижением КУС (θ менее 30° для составов 1.2–1.4) и менее 20° для составов 2.1–2.4. Во втором периоде происходит замедление процесса фотокаталитического окисления (θ менее 15°). Третий период связан со стабилизацией процесса самоочистки (θ менее 5°).

A distilled water drop was placed on the surface of the cleaned concrete by a vertically positioned syringe in the Kruss drop shape analyzer DSA25 (Germany). The drop diameter was 2–5 mm, so that the contact angle did not depend on it. Very small droplets result in the surface tension of the liquid itself, as spherical drops can be formed; and the large ones lead to prevailing the gravity forces.

In the sessile drop method, the angle between the solid surface and the liquid is measured at the contact point of three phases (Fig. 4).

Determination of the FGC self-cleaning ability with the modified anatase additive after UV radiation at different time intervals showed that the contact wetting angle of fine-grained concrete decreases, except for control sample 1.1, without any practical change of CWA (Fig. 5, 6).

The diagrams show that the contact wetting angle is most intensively reduced within the first 30 minutes, and then the process slows down. Three periods of CWA changes are singled out. The first is from 0 to 30 minutes, the second is from 31 to 60 minutes and the third is from 61 to 120 minutes. The first period is characterized by a

Следует отметить, что для образцов 2.1–2.4 МЗБ с добавкой модифицированного анатаза в составе мелкозернистого бетона изменение КУС происходит быстрее, особенно в первые 15 мин (рис. 7), чем для образцов 1.2–1.4 без добавки, что подтверждает участие TiO_2 в процесс фотокаталитического окисления, несмотря на то что часть частиц находится в объеме материала.

Для образцов 1.3 и 2.3 при поверхностном нанесении добавки модифицированного анатаза наблюдается более интенсивное снижение КУС, чем для 1.2 и 2.2, содержащих добавку только в составе отделочного слоя, что связано с большей активностью TiO_2 на поверхности материала. Контактный угол смачивания для образцов 1.3 и 2.3 с поверхностным нанесением добавки через 30 мин воздействия УФ-излучения уменьшается от 50,2 до 20,4° и от 53,4 до 5,1° соответственно. В то время как для образцов 1.2 и 2.2, в которых TiO_2 входит только в составе отделочного слоя, КУС изменяется от 63,9 до 30,4° и от 58,1 до 9,7°.

Таким образом, для всех исследуемых образцов мелкозернистого бетона, содержащих добавку модифицированного анатаза с размерами частиц менее 90 нм (за исключением контрольного), получен положительный эффект самоочистки. Наилучшие результаты достигаются при поверхностном нанесении добавки модифицированного анатаза и совместном применении добавки в составе МЗБ, отделочном слое и на его поверхности. За 60 мин воздействия УФ-излучения контактный угол смачивания снижается до значений менее 5° и стабилизируется.

Список литературы

1. Фрайнт М.А., Ляпидевская О.Б. Применение фотокаталитического бетона для улучшения экологии в Московском регионе // *Научное обозрение*. 2015. № 14. С. 177–180.
2. Курбатов В.Л., Дайронас М.В. Экологический эффект от фотокаталитического бетона // *Университетская наука*. 2019. № 1 (7). С. 24–27.
3. Баженов В.К., Червонцева М.А. Эффективность применения фотокаталитических бетонов в городском строительстве // *Вестник Московского информационно-технологического университета – Московского архитектурно-строительного института*. 2018. № 3. С. 27–31.
4. Fujishima A., Rao T., Tryk D. Titanium dioxide photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews*. 2000. Vol. 1 (1), pp. 1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2
5. Хела Р., Боднарова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO_2 в бетоне // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 77–81.
6. Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических

significant decrease in CWA (θ less than 30° for compositions 1.2–1.4 and less than 20° for compositions 2.1–2.4). In the second period the process of photocatalytic oxidation slows down (θ is less than 15°). The third period is connected with the stabilization of the self-cleaning process (θ is less than 5°).

It should be noted that CWA changes happen faster for FGC samples 2.1–2.4 with the modified anatase additive in the fine-grained concrete (Fig. 7), than for samples 1.2–1.4 without additives. It is confirmed by the TiO_2 participation in the FGC photocatalytic oxidation process, despite the fact that most of particles are in the apparent volume.

The CWA lowering is more intensive with samples 1.3 and 2.3 after surface coating with the modified anatase additive than with samples 1.2 and 2.2 containing the additive only in the composition of the finishing layer. It is due to the higher activity of the TiO_2 on the surface of the material. The contact wetting angle of samples 1.3 and 2.3 with the additive surface application after 30 minutes of UV radiation exposure is reduced from 50.2° to 20.4° and from 53.4° to 5.1°, respectively. In samples 1.2 and 2.2 with TiO_2 only in the finishing layer the CWA varies from 63.9° to 30.4° and from 58.1° to 9.7°.

Thus, for all samples of fine-grained concrete with the modified anatase additive (with the exception of the control one), the positive self-cleaning effect has been obtained. The best results are achieved after the surface application of the modified anatase additive and the complex application of the additive in the FGC composition in the finishing layer and on its surface. Within 60 minutes of UV radiation exposure the contact wetting angle decreases to less than 5° and stabilized.

References

1. Freint M.A., Lyapidevskaya O.B. The use of photocatalytic concrete to improve the environment in the Moscow region. *Nauchnoye obozreniye*. 2015. No. 14, pp. 177–180. (In Russian).
2. Kurbatov V.L., Dayronas M.V. Ecological effect of photocatalytic concrete. *Universitetskaya nauka*. 2019. No. 1 (7), pp. 24–27. (In Russian).
3. Bazhenov V.K., Chervontseva M.A. The effectiveness of the use of photocatalytic concrete in urban construction. *Vestnik Moskovskogo informatsionno-tekhnologicheskogo universiteta – Moskovskogo arkhitekturno-stroitel'nogo instituta*. 2018. No. 3, pp. 27–31. (In Russian).
4. Fujishima A., Rao T., Tryk D. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews*. 2000. Vol. 1 (1), pp. 1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2
5. Hela R., Bodnarova L. Research of possibilities of testing effectiveness of photoactive TiO_2 in concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 77–81. (In Russian).
6. Falikman V.R., Weiner A.Ya. New highly effective nanoadditives for photocatalytic concrete: synthesis

- бетонов: синтез и исследование // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2015. Т. 7. № 1. С. 18–28.
7. Tang H., Berger H., Schmid P.E., Levy F., Burri G. Optical properties of anatase (TiO₂) // *Solid State Communications*. 1993. Vol. 87. Iss. 9, pp. 847–850. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90427-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90427-0)
 8. Simons P.Y., Dachille F. The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂ // *Acta Crystallographica*. 1967. Iss. 23, pp. 334–336. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67002713>
 9. Ковалев И.А. Исследование окислительно-восстановительных реакций в системе Ti–O в процессе получения керамических материалов и изделий с функциональными свойствами. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва, 2018. 149 с.
 10. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results // *Chemical Reviews*. 1995. Vol. 95. Iss. 3, pp. 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>
 11. Munuera G., Gonzalez-Elipse A.R., Rives-Arnau V., Navio A., Malet P., Sokia J., Conesa J.C., Sanz J. Photo-adsorption of oxygen on acid and basic TiO₂ surfaces // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1985. Vol. 21, pp. 113–126. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64915-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64915-0)
 12. Peng T., Zhao D., Dai K. et al. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity // *Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Vol. 109. No. 11, pp. 4947–4952. <https://doi.org/10.1021/jp044771r>
 13. Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А. Влияние условий осаждения гидрогеля диоксида титана на пористую структуру ксерогеля // *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 31. С. 168–173.
 14. Лукутцова Н.П., Постникова О.А., Соболева Г.Н., Ротарь Д.В., Оглоблина Е.В. Фотокаталитическое покрытие на основе добавки нанодисперсного диоксида титана // *Строительные материалы*. 2015. № 11. С. 5–8.
 15. Lukutsova N.P., Efremochkin R.A. and Golovin S.N. Study of the suspension stability of titanium dioxide of anatase modification for self-purifying fine concrete // *Solid State Phenomena*. 2020. Vol. 299, pp. 157–162. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.157>
 16. Гольфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. Спб.: Лань, 2010. 336 с.
- and research. *Nanotechnologii v stroitel'stve: an online scientific journal*. 2015. Vol. 7. No. 1, pp. 18–28. (In Russian).
7. Tang H., Berger H., Schmid P.E., Levy F., Burri G. Optical properties of anatase (TiO₂). *Solid State Communications*. 1993. Vol. 87. Iss. 9, pp. 847–850. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90427-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90427-0)
 8. Simons P.Y., Dachille F. The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂. *Acta Crystallographica*. 1967. Iss. 23, pp. 334–336. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67002713>
 9. Kovalev I.A. The study of redox reactions in the Ti-O system in the process of obtaining ceramic materials and products with functional properties. Diss ... Cand. of Sciences (Engineering). Moscow. 2018. 149 p. (In Russian).
 10. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*. 1995. Vol. 95. Iss. 3, pp. 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>
 11. Munuera G., Gonzalez-Elipse A.R., Rives-Arnau V., Navio A., Malet P., Sokia J., Conesa J.C., Sanz J. Photo-adsorption of oxygen on acid and basic TiO₂ surfaces. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1985. Vol. 21, pp. 113–126. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64915-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64915-0)
 12. Peng T., Zhao D., Dai K. et al. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Vol. 109. No. 11, pp. 4947–4952. <https://doi.org/10.1021/jp044771r>
 13. Gavrilov V.Yu., Zenkovets G.A. The effect of the deposition of the titanium dioxide hydrogel on the porous structure of the xerogel. *Kinetika i kataliz*. 1990. Vol. 31, pp. 168–173. (In Russian).
 14. Lukutsova N.P., Ustinov A.G., Grebenchenko I.Yu. A new type of the modifier of concrete structure is an additive on the basis of bio-silicified nano-tubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 11, pp. 5–8. (In Russian).
 15. Lukutsova N.P., Efremochkin R.A. and Golovin S.N. Study of the suspension stability of titanium dioxide of anatase modification for self-purifying fine concrete. *Solid State Phenomena*. 2020. Vol. 299, pp. 157–162. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.157>
 16. Golfman M.I., Kovalevich O.V., Yustratov V.P. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Saint Petersburg: Lan'. 2010. 336 p.

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА



Технология производства стеновых цементно-песчаных изделий

Балакшин Ю.З., Терехов В.А. М.: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ». 2012. 276 с.

В книге описано производство и применение стеновых материалов методом вибропрессования из цементно-песчаных бетонов. Рассмотрена существующая и перспективная номенклатура изделий и их свойства. Описаны сырьевые материалы для производства цементно-песчаных изделий: песок, щебень, вяжущие и химические добавки.

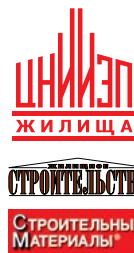
Заказать литературу можно через редакцию, направив заявку по e-mail: mail@rifsm.ru, или на сайте www.rifsm.ru



Комитет Торгово-промышленной палаты РФ по предпринимательству
в сфере строительства

АО «ЦНИИЭП жилища – институт комплексного проектирования
жилых и общественных зданий» (АО «ЦНИИЭП жилища»)

Объединенная редакция научно-технических журналов
«Жилищное строительство» и «Строительные материалы»®



X Международная научно-практическая конференция «InterConPan-2020: инновации для индустриального домостроения»

InterConPan-2020

International Conference of Large-panel Construction

19–21 мая 2020 г. / May 19–21, 2020

Москва / Moscow

Место проведения: Конгресс-центр Торгово-промышленной палаты РФ

(Москва, ул. Ильинка, 6/1, стр. 1)



ТЕМАТИКА:

- Оборудование и технологии для модернизации предприятий КЖД
- Инновационные строительные системы
- BIM технологии в сборном домостроении
- Современные бетоны, добавки и пигменты
- Архитектурно-планировочные решения
- Новые решения фасадов и внутренней отделки
- Качество и энергоэффективность индустриальных зданий
- Опыт строительства крупнопанельного жилья

ПРОГРАММА:

19 мая Пленарное заседание

Секции: «Архитектура крупнопанельных зданий»;
«Инновационная технология предприятий индустриального домостроения»

20 мая Выездная сессия

ЗАО "198 КЖИ" (АО ХК "ГВСУ "Центр"),
г. Можайск

21 мая Выездная сессия

Ростокинский завод ЖБК (ООО "Первый ДСК")
г. Москва



Генеральный спонсор:



Постоянный спонсор:

PROGRESS GROUP

Постоянный партнер:

ALLBAU
software

Партнер:

KNAUF
Немецкий стандарт

Электронная заявка: www.interconpan.ru

Организационный комитет:

Телефон: +7 (499) 976-20-36, 976-22-08

kpd-conf@mail.ru; mail@rifsm.ru www.rifsm.ru

Адрес для корреспонденции: 127434, Москва, Дмитровское ш., д. 9, стр. 3, оф. 407, редакция журнала «Жилищное строительство»

Г.Д. ФЕДОРОВА, канд. техн. наук (fedorovagd@mail.ru), Г.Н. АЛЕКСАНДРОВ, инженер, А.П. СКРЯБИН, инженер (аспирант)

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

Активация структурообразующих свойств оксида графена в цементных композитах

Проанализирован опыт зарубежных коллег по исследованию оксида графена в качестве добавки для цементных материалов. Большинство этих работ направлены на изучение механической прочности, гидратации цемента, структуры цементного камня, в том числе влияния оксида графена на формирование структуры цементной матрицы. Как отмечают исследователи, оксид графена участвует в реакции гидратации цемента и является перспективной добавкой, с помощью которой можно будет управлять формированием микроструктуры цементной матрицы, что дает возможность получения материала с заданными свойствами. Особое внимание заслуживает то, что благодаря наличию карбоксильных групп оксид графена может взаимодействовать с продуктами гидратации цемента C–S–H и Ca(OH)₂. Представлены результаты исследования влияния оксида графена в количестве 0,05% от массы цемента на прочность цементного раствора при дополнительном введении в воду затворения 0,1% Al(NO₃)₃ и 0,1% Ca(NO₃)₂. Как показали результаты экспериментов, добавление нитрата алюминия и нитрата кальция усилило влияние оксида графена на прочностные свойства цементного раствора. При этом повышение прочности раствора при изгибе и сжатии составило соответственно 24,8 и 19,7% по сравнению с контрольным составом (без добавок), а при использовании только оксида графена в количестве 0,05% от массы цемента – всего 2,2 и 4,6% соответственно. С помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7800F изучена микроструктура затвердевшего цементного камня. Установлено, что введение добавок значительно влияет на морфологию и распределение продуктов гидратации цемента, а также на распределение и диаметр пор.

Ключевые слова: оксид графена, суспензия, цементная матрица, композиционные материалы, нитрат алюминия, нитрат кальция.

Для цитирования: Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Скрябин А.П. Активация структурообразующих свойств оксида графена в цементных композитах // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 17–23. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-17-23>

G.D. FEDOROVA, Candidate of Science (Engineering) (fedorovagd@mail.ru), G.N. ALEXANDROV, Engineer, A.P. SCRYABIN, Engineer (postgraduate) North-Eastern Federal University in Yakutsk (58, Belinskogo Street, Yakutsk, 677000, Russian Federation)

Activation of Structure-forming Properties of Graphene Oxide in Cement Composites

The article shows that a significant amount of work is being done to study graphene oxide as an additive for cement materials abroad. Most of these studies are aimed at studying of mechanical strength, cement hydration, cement stone structure, including the effect of graphene oxide on formation of cement matrix structure. As researchers note, graphene oxide is involved in cement hydration reaction and is a promising additive with which it will be possible in the future to control the formation of microstructure of cement matrix, which makes it possible to obtain a material with desired properties. Of particular note is the fact that due to the presence of carboxyl groups on graphene oxide, it can react with cement hydration products C–S–H and Ca(OH)₂. The results of study of graphene oxide effect in an amount of 0.05% of cement weight on the strength of cement mortar with additional introduction of 0.1% Al(NO₃)₃ and 0.1% Ca(NO₃)₂ into the water are presented. As experimental results showed, addition of aluminum nitrate and calcium nitrate enhanced the effect of graphene oxide on the strength properties of cement mortar. At the same time, increase in bending and compression strength of solution was 24.8 and 19.7%, respectively, compared with control composition (without additives), and when using only graphene oxide in amount of 0.05% of cement weight, only 2.2 and 4.6% respectively. By studying the microstructure of hardened cement stone using a JEOL JSM-7800F scanning electron microscope, it was found that introduction of additives significantly affects the morphology and distribution of cement hydration products, as well as distribution and diameter of pores.

Keywords: graphene oxide, suspension, cement matrix, composite materials, aluminum nitrate, calcium nitrate.

For citation: Fedorova G.D., Alexandrov G.N., Scryabin A.P. Activation of structure-forming properties of graphene oxide in cement composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 17–23. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-17-23>

При разработке бетонов нового поколения актуальным является поиск способов направленного действия на цементную матрицу, чтобы получить материал с заданными свойствами. В этом направлении работает много российских ученых. Например, в работах [1–3] показано, что с помощью суперпластификаторов нового поколения и разнообразных ультрадисперсных добавок (микрокремнезем, метакраолин, зола-унос и т. п.) можно добиться целенаправленного воздействия на структурообразование бетона. В результате увеличились объемы производства высокопрочных бетонов, внедряются новые виды бетонов со специальными свойствами, напри-

One of the actual problems in development of new-generation concrete is the search for methods of directed action on cement matrix in order to obtain material with desired properties. A lot of our scientists work in this direction, for example, in [1–3] works it was shown that with the help of new generation superplasticizers and various ultrafine additives (silica fume, metakaolin, fly ash, etc.), a targeted effect on concrete structure formation can be achieved. As a result, production of high-strength concrete has increased, new types of concrete with special properties are being introduced, for example, self-compacting, expanding concrete, etc. It has been established that these additives, interacting with calcium

мер самоуплотняющиеся, расширяющиеся бетоны и т. д. Установлено, что при этом указанные добавки, взаимодействуя с гидроксидом кальция, образующегося при гидратации цемента, обеспечивают повышение прочности и более плотную структуру композита, тем самым обеспечивая более высокие эксплуатационные свойства, такие как морозостойкость и коррозионная стойкость.

Наряду с этим внимание ученых обращено на изучение влияния различных нанодобавок на структурообразующие свойства цементных компонентов [4–6]. Эти работы показывают, что для управления структурообразованием систем твердения цемента эффективным является именно применение наноразмерных добавок, таких как золи частиц гидроксида алюминия и гидроксида железа; специально синтезированные частицы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; нанотрубки хризотила; углеродные нанотрубки фуллероидного типа; углеродные трубки типа «Астрелен-С»; природный шунгит и т. д.

Объектом исследований авторов является оксид графена (далее – ОГ) [7–11]. Исследование возможности применения оксида графена в цементных системах широко проводится за рубежом и является инновационной областью. Первая статья появилась в 2011 г., а начиная с 2015 г. популярность таких исследований значительно повысилась [12].

Если в первых исследованиях речь шла в основном о том, что при введении оксида графена в цементную матрицу отмечается значительное повышение прочности цементных систем [13–14], то в последнее время все больше статей посвящено обсуждению результатов исследований по влиянию активации оксида графена другими наночастицами [15–19]. Анализ опубликованных работ показывает, что большинство исследователей считают, что оксид графена является одним из перспективных материалов, который изменит будущее цементных строительных систем. Благодаря двумерному размеру, неровной поверхности и высокой прочности чешуек оксид графена в цементной матрице работает как микроарматура, как мелкодисперсная частица оседает в микропорах, т. е. способствует формированию более плотной структуры цементного камня. Кроме того, оксид графена, обладая высокой удельной поверхностью, является ядром зародышеобразования гидросиликатов кальция, тем самым повышает степень гидратации цемента, влияя на объем образования гидросиликатов кальция и их формы, от структуры которой во многом зависит прочность цементного клея. Несомненно, более глубокое изучение этих процессов даст возможность правильно управлять структурообразованием цементного камня для получения заданных свойств. Применение для активации оксида графена микрокремнезема, нанокремнезема [15–19] также преследует цель управлять морфологией и микроструктурой C–S–H. Кроме того, в литературе имеются сведения, что оксид графена благодаря особенностям его химического строения может реагировать с гидросилика-

hydroxide formed during cement hydration, provide increased strength and more the dense structure of composite, thereby providing higher performance properties such as frost resistance and corrosion resistance.

Along with this, the attention of scientists is drawn to the study of various nano-additives effect on structure-forming properties of cement components [4–6]. These works show that it is effective to use nanosized additives, such as sols of particles of aluminum hydroxide and iron hydroxide, specially synthesized particles of $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, chrysotile nanotubes, fulleroid type carbon nanotubes, “Astrelen-C” type carbon tubes, natural shungite, etc. to control the structure formation of cement hardening systems.

The object of our research is graphene oxide (hereinafter referred to as GO) [7–11]. The study of possibility of using graphene oxide in cement systems is widely carried out abroad and is a new area. The first article appeared in 2011, and since 2015, the popularity of such studies has increased significantly [12].

If in the first studies it was mainly about the fact that with introduction of graphene oxide into cement matrix, a significant increase in strength of cement systems is noted [13–14], recently, more and more has been devoted to discussion of research results on activation of influence of graphene oxide by other nanoparticles [15–19]. Analysis of published works shows that most researchers believe that graphene oxide is one of the promising materials that will change the future of cement building materials. Due to two-dimensional size, uneven surface and high strength of flakes, graphene oxide in cement matrix works as a micro-armature, as a fine particle settles in micropores, i.e. contributes to formation of a denser structure of cement stone. In addition, having a high specific surface area, graphene oxide is the nucleus of formation of calcium hydrosilicates, thereby increasing the degree of hydration of cement, affects the volume of formation of calcium hydrosilicates and their shape, the structure of which largely depends on strength of cement glue. Undoubtedly, a deeper study of these processes will make it possible to correctly control the structure formation of cement stone to obtain the desired properties. The use of microsilica, nanosilica [15–19] for activation of graphene oxide [15–19] also aims to control the morphology and microstructure of C–S–H. It should also be noted that there is information in literature that graphene oxide, due to peculiarities of its chemical structure, can react with calcium hydrosilicates formed during cement hydration [20]. The authors of the article proposed a model of three-dimensional structure of C–S–H gels, the essence of which is as follows: between GO and C–S–H gels there is an ionic bond formed between Ca^{2+} cations from gels and $-\text{COO}$ from graphene oxide flakes; OG is located in interlayer space and in the pores of C–S–H gels or in central layer of a tobermorite-like sheet. As a result, the structure of gels is compacted and adhesion to cement matrix is increased.

It is necessary to verify in the work that when calcium and aluminum cations are introduced into cement mor-

Таблица 1
Table 1

Элементный состав суспензии оксида графена
The elemental composition of the suspension of graphene oxide

Элемент Element	Углерод Carbon	Кислород Oxygen	Сера Sulphur
Атомное содержание, % Atomic content, %	52,5	44,2	3,3

тами кальция, образующимися при гидратации цемента [20]. Авторами статьи предложена модель трехмерной структуры гелей С–S–Н, суть которой состоит в следующем: между ОГ и гелями С–S–Н существует ионная связь, которая образована между катионами Ca^{2+} из состава гелей и группами –COO чешуек оксида графена; ОГ находится в межслойном пространстве и в порах гелей С–S–Н или в центральном слое тоберморитоподобного листа. В результате уплотняется структура гелей и повышается сила сцепления с цементной матрицей.

В работе необходимо проверить, что при внесении катионов кальция и алюминия в цементный раствор поднимется уровень прочности при сжатии и изгибе из-за возникновения ионной связи между отрицательными гидросиликатами и оксидом графена через положительные двухвалентные и трехвалентные катионы. Исследования необходимо проводить с растворимыми в воде солями кальция и алюминия, которыми являются их нитраты.

Целью настоящей работы является исследование структурообразующей свойства оксида графена в цементных материалах путем введения двухвалентных и трехвалентных катионов с водой затворения в процессе приготовления растворной смеси.

Для выполнения эксперимента использована суспензия оксида графена, которая была приготовлена ООО «МИП «Графен» (г. Якутск). Химический состав оксида графена представлен в табл. 1. Водный раствор оксида графена (2 мг/л) перед использованием подвергали воздействию ультразвука в течение 5 мин. Средневзвешенный латеральный размер составил 0,58 мкм, толщина наноллистов колеблется от 1,5 до 2 нм.

Для приготовления цементного раствора использован портландцемент марки ЦЕМ I 32.5Б ГОСТ 31108–2016 «Цементы общестроительные. Технические условия» (поставщик ОАО «Якутцемент»). Портландцементный клинкер характеризуется содержанием 58,7% C_3S ; 16,38% C_2S ; 6,44% C_3A ; 14,35% C_4AF ; 2,7% MgO ; 0,1% (Na_2O+R_2O). Оксид серы отсутствует. Потери при прокаливании не менее 0,13%.

Для приготовления цементного раствора использовали речной песок, относящийся к группе очень мелких ($M_{кр}=1,1$). Содержание пылевидных и глинистых частиц в песке составляет 1,2%. В песке зерна размером более 0,63 мм практически отсутствуют, что значительно повышает водопотребность растворной смеси. Поэтому для сравнения с ранее полученными результатами соотношение цемента и песка принято равным 1:3 по массе, а $W/C=0,73$ выбрали из условия обеспечения распыла конуса на встряхивающем столике, равного 110 мм при введении исследуемых добавок.

Ранее выполненными экспериментами [10] было установлено, что для местного портландцемента оптимальным является расход оксида графена в количестве 0,05% от массы цемента. Поэтому в настоя-

tar, the level of compressive and flexural strength will increase due to appearance of ionic bonds between negative hydrosilicates and graphene oxide through positive divalent and trivalent cations. Studies should be carried out with water-soluble salts of calcium and aluminum, which are their nitrates.

The aim of this work is to study the structure-forming properties of graphene oxide in cement materials by introducing divalent and trivalent cations with gate water during the preparation of mortar mixture.

To carry out experiment, a suspension of graphene oxide was used, which was prepared by “MIP Grafen” LLC (Yakutsk). Chemical composition of graphene oxide is presented in table 1. Aqueous solution of graphene oxide (2 mg/l) was subjected to ultrasound for five minutes before use. The weighted average lateral size was 0.58 mkm, the thickness of nanosheets varies from 1.5 to 2 nm.

For preparation of cement mortar, porous cement of brand CEM I 32.5B GOST 31108–2016 “Cements for general construction. Technical conditions” (supplier OJSC “Yakutcement”). Portland cement clinker is characterized by a content of 58.7% C_3S , 16.38% C_2S , 6.44% C_3A and 14.35% C_4AF , 2.7% MgO , 0.1% (Na_2O+R_2O). Sulfur oxide is absent. Loss on ignition not less than 0.13%.

For preparation of cement mortar, river sand was used, which belongs to the group of “very fine” (fineness modulus $M_{кр}=1.1$). The content of dust and clay particles in sand is 1.2%. In sand, grains larger than 0.63 mm are practically absent, which significantly increases the water demand of mortar mixture. Therefore, to compare with previously obtained results, the ratio of cement to sand was taken to be 1:3 by weight, and $W/C = 0.73$ was chosen from the condition of ensuring the cone spread on shaking table, equal to 110 mm with introduction of studied additives.

Earlier experiments [10] showed that consumption of graphene oxide in the amount of 0.05% by weight of cement is optimal for local Portland cement. Therefore, in these experiments, it was decided to maintain this consumption of graphene oxide.

To enhance the structure-forming properties of graphene oxide, aluminum and calcium cations were introduced into solution mixture in the ratio of one unit mass of salt per three mass units of graphene oxide. For one milliliter of cement sample, taking into account the concentration of graphene oxide, the salt mass was 2/3 mg. We proceeded from the following. When aluminum and calcium cations are located close to each other on two

ших экспериментах решено сохранить данный расход оксида графена.

Для усиления структурообразующих свойств оксида графена в растворную смесь вводили катионы алюминия и кальция в соотношении одна единица массы соли на три единицы массы оксида графена. На 1 мл цементного образца с учетом концентрации оксида графена масса соли составила 2/3 мг. При этом исходили из следующего. При расположении катионов алюминия и кальция вплотную друг к другу на двух поверхностях чешуйки ОГ масса нитратов алюминия и кальция одного порядка с массой чешуйки ОГ. В цементном растворе концентрация оксида графена меньше первоначальной величины, а катионы алюминия и кальция располагаются на некотором удалении друг от друга и занимают около 30% поверхностей чешуек оксида графена.

Средняя масса одной чешуйки оксида графена: $7,573 \cdot 10^{-16}$ г.

Масса одной молекулы нитрата алюминия: $212,104 \cdot 1,667 \cdot 10^{-24} = 3,536 \cdot 10^{-22}$ г. Площадь сечения атома алюминия: $3,14 \cdot (143 \cdot 10^{-12})^2 = 6,421 \cdot 10^{-20}$ м², тогда на одну чешуйку ОГ с площадью 1 мкм² приходится $1,56 \cdot 10^7$ атомов алюминия. Масса соли на одну чешуйку ОГ: $1,56 \cdot 10^7 \cdot 3,536 \cdot 10^{-22} = 5,516 \cdot 10^{-15}$ г. Таким образом, масса соли в 14 раз больше массы ОГ при расположении катионов алюминия вплотную друг к другу на двух поверхностях ОГ.

Масса одной молекулы нитрата кальция: $164,088 \cdot 1,667 \cdot 10^{-24} = 2,735 \cdot 10^{-22}$ г. Площадь сечения атома кальция: $3,14 \cdot (231 \cdot 10^{-12})^2 = 1,675 \cdot 10^{-19}$ м². Тогда на одну чешуйку ОГ с площадью 1 мкм² приходится $0,597 \cdot 10^7$ атомов кальция. Масса соли на одну чешуйку ОГ: $0,597 \cdot 10^7 \cdot 2,735 \cdot 10^{-22} = 1,633 \cdot 10^{-15}$ г. Масса соли в четыре раза больше массы ОГ при расположении катионов кальция вплотную друг к другу на двух поверхностях ОГ.

Таким образом, для активации оксида графена соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ вводились в количестве 0,1% от массы цемента в процессе приготовления растворной смеси, предварительно растворенные в воде затворения.

Для приготовления растворной смеси сначала цемент перемешивали с водными растворами добавки и водой затворения в течение 1,5 мин, после чего порционно добавлялся песок при работающем смесителе. Общее время перемешивания составило 5 мин. Затем для улучшения распределения нанодобавки смесь дополнительно обрабатывалась ультразвуком в течение 10 мин. Изготовление и испытание образцов с добавками 0,05% ОГ+0,1% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и 0,05% ОГ+0,1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ размером 40×40×160 мм осуществлялось в соответствии с ГОСТ 310.4–81. Образцы после расформовки выдерживались в камере нормально-влажностного хранения (температура воздуха $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, влажность воздуха $(95 \pm 5)\%$). Испытания проводились в возрасте 2, 7 и 28 сут. Полученные результаты сравнивали с результатами ранее выполненных экспериментов для цементных

surfaces of OG flake, the mass of aluminum and calcium nitrates is of the same order as the mass of OG flake. In a cement mortar, the concentration of graphene oxide is less than initial value, and aluminum and calcium cations are located at some distance from each other and occupy about 30% of surfaces of graphene oxide flakes.

The average mass of one graphene oxide flake: $7,573 \cdot 10^{-16}$ g.

The mass of one molecule of aluminum nitrate: $212,104 \cdot 1,667 \cdot 10^{-24} = 3,536 \cdot 10^{-22}$ g. The cross-sectional area of aluminum atom: $3,14 \cdot (143 \cdot 10^{-12})^2 = 6,421 \cdot 10^{-20}$ м², then one flake of exhaust gas with an area of 1 мкм² accounts for: $1,56 \cdot 10^7$ aluminum atoms. The mass of salt per one exhaust gas flake: $1,56 \cdot 10^7 \cdot 3,536 \cdot 10^{-22} = 5,516 \cdot 10^{-15}$ g. Thus, the salt mass is fourteen times the mass of the exhaust gas when the aluminum cations are located adjacent to each other on two surfaces of exhaust gas.

Mass of one molecule of calcium nitrate: $164,088 \cdot 1,667 \cdot 10^{-24} = 2,735 \cdot 10^{-22}$ g. Cross-sectional area of calcium atom: $3,14 \cdot (231 \cdot 10^{-12})^2 = 1,675 \cdot 10^{-19}$ м². Then, on one flake of exhaust gas with an area of 1 мкм² there are: $0,597 \cdot 10^7$ calcium atoms. The mass of salt per one exhaust gas flake: $0,597 \cdot 10^7 \cdot 2,735 \cdot 10^{-22} = 1,633 \cdot 10^{-15}$ g. The salt mass is four times the mass of exhaust gas when calcium cations are located adjacent to each other on two surfaces of exhaust gas.

Thus, to activate graphene oxide, the salts $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ were introduced in amount of 0.1% by weight of cement during preparation of mortar mixture, having previously dissolved it in mixing water.

To prepare the mortar mixture, first cement was mixed with aqueous solutions of additive and mixing water for 1.5 minutes, after which sand was added portion wise with perforator running. The total mixing time was 5 minutes. Then to improve distribution of nano-additives, the mixture was further sonicated for 10 minutes. Manufacture and testing of samples with addition of 0.05% exhaust gas + 0.1% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and 0.05% exhaust gas + 0.1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ measuring 40×40×160 mm was carried out in accordance with GOST 310.4–81. After release from samples, the samples were stored in a normal-humidity storage chamber (air temperature $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, air humidity $(95 \pm 5)\%$). Samples tested at the age of 2, 7 and 28 days. The results were compared with the results of previously performed experiments for cement mortars without additives and with the addition of 0.05% exhaust gas [11].

The results are presented in table 2. Fig. 1 and 2 show the kinetics of hardening of cement mortars. For comparison, the graphs also show the kinetics of hardening of cement mortars without additives and with addition of 0.05% exhaust gas, performed on the same materials. The control compositions differ in a lower W/C=0.67, in compositions with W/C salts it was 0.73 to ensure the same consistency of solution.

As can be seen, from Fig. 1, as a result of additional introduction of additives of 0.05% GO + 0.1% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and 0.05% GO + 0.1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ into the mortar mixture, the bending and compression strength of solution at 28 days of age, it was 24,8 and 19,7%, respectively,

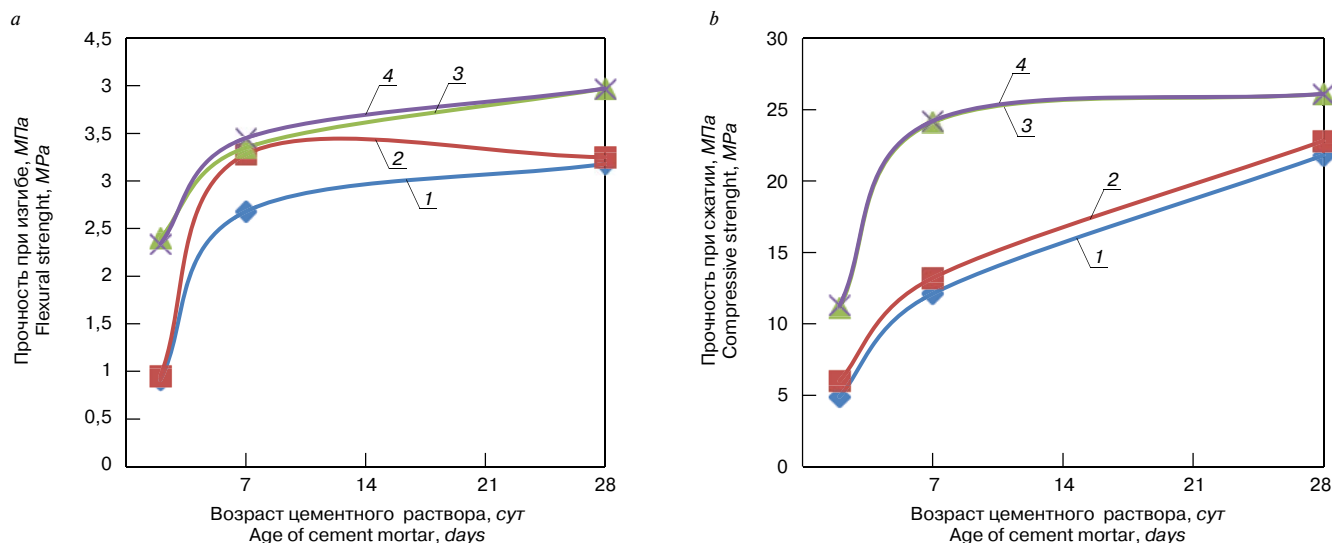


Рис. 1. Влияние добавок с ОГ на прочностные свойства цементного раствора: *a* – при изгибе; *b* – при сжатии; 1 – без добавки; 2 – 0,05% ОГ; 3 – 0,05% ОГ+0,1% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 4 – 0,05% ОГ+0,1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Fig. 1. Effect of additives with GO on the strength properties of cement mortar: *a* – flexural strength; *b* – compressive strength; 1 – without additive; 2 – 0,05% GO; 3 – 0,05% GO+0,1% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 4 – 0,05% GO+0,1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

растворов без добавки и с добавкой 0,05% ОГ [11].

Данные, полученные при испытаниях? представлены в табл. 2. На рис. 1 и 2 показана кинетика твердения цементных растворов. Для сравнения на графиках представлена также кинетика твердения цементных растворов без добавки и с добавкой 0,05%ОГ, выполненных на тех же материалах. Контрольные составы отличаются меньшим В/Ц=0,67; в составах с солями В/Ц составило 0,73 для обеспечения одинаковой консистенции раствора.

Данные рис. 1 показывают, что в результате дополнительного введения в растворную смесь добавок 0,05% ОГ+0,1% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и 0,05% ОГ+0,1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ прирост прочности при изгибе и сжатии в 28-суточном возрасте составил 24,8 и 19,7% соответственно по сравнению с контрольным составом (без добавок), тогда как при использовании только оксида графена в количестве 0,05% от массы цемента повышенные прочности по сравнению с контрольным составом составляла всего 2,2 и 4,6% соответственно. Анализ кинетики твердения показывает, что при дополнительном введении солей нитратов темпы твердения цементного раствора значительно меняются по сравнению с темпами растворов без добавки и с добавкой 0,05% ОГ. При этом надо особо отметить, что через 7 сут раствор практически набирает проектную прочность.

Помимо прочностных показателей цементного раствора изучали микроструктуру сколов, тверде-

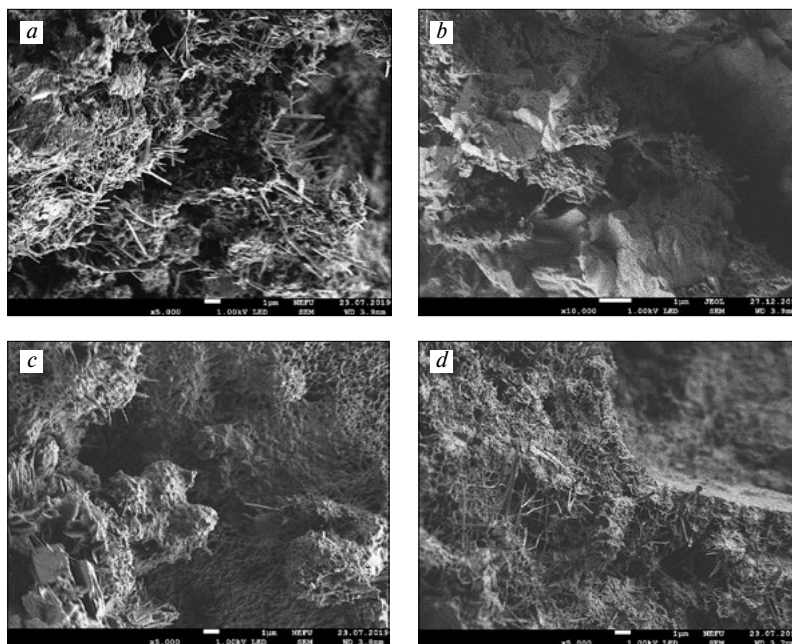


Рис. 2. СЭМ-снимки цементного раствора: *a* – без добавок; *b* – 0,05% ОГ; *c* – 0,05% ОГ+0,1% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; *d* – 0,05% ОГ+0,1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Fig. 2. SEM images of cement mortar: *a* – without additive; *b* – 0,05% GO; *c* – 0,05% GO+0,1% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; *d* – 0,05% GO+0,1% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

compared with control composition (without additives), whereas when using only graphene oxide in amount of 0.05% by weight of cement, the increase in strength compared with control composition without additive was only 2.2 and 4.6%, respectively. Analysis of hardening kinetics shows that in case of additional introduction of nitrate salts, the rate of hardening of cement solution varies significantly compared to the rate of solutions without additives and with addition of 0.05% exhaust gas. In this case, it should be especially noted that after 7 days the solution is practically gaining design strength.

**Таблица 2
Table 2**

**Влияние оксида графена и солей нитрата на прочность цементного раствора
The effect of graphene oxide and nitrate salts on the strength of cement mortar**

Ц:П, по массе Cement:Sand, by mass	Дозировка ОГ, % от массы цемента Content of GO, % by weight of cement	В/Ц Water/ Cement	Распływ конуса, мм Flow of cone, mm	Прочность раствора, твердевшего в камере нормально-влажностного хранения, МПа The strength of cement mortar, hardened in the chamber of normal-humidity storage, MPa					
				при сжатии compressive strength			при изгибе flexural strength		
				2 сут/days	7 сут/days	28 сут/days	2 сут/days	7 сут/days	28 сут/days
1:3	0,05%GO+ 0,01%Al(NO ₃) ₃	0,73	110	11,1	24,1	26,1	2,4	3,35	3,97
	0,05%GO+ 0,1%Ca(NO ₃) ₂	0,73	110	11,3	24,2	26,1	2,34	3,45	3,97

шего цементного камня, с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7800F.

Изучение СЭМ-снимков (рис. 2) показывает, что введение добавок меняет морфологию и микроструктуру цементного камня, уменьшает объем и размер пор в цементном камне. Более плотные структуры наблюдаются при применении добавок 0,05% ОГ+0,1% Al(NO₃)₃ и 0,05% ОГ+0,1% Ca(NO₃)₂, что согласуется с данными испытания образцов.

Таким образом, полученные результаты требуют дальнейшего изучения и показывают эффективность проведения исследований структурообразующей способности добавок на основе оксида графена. Для того чтобы разобраться в механизме твердения наноструктурированных вяжущих, необходимо выполнить сложный комплекс исследований. Перспективность применения оксида графена в цементных системах подтверждается популярностью таких исследований за рубежом.

Список литературы / References

- Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Аль-Омаис Д., Зайцев А.С. Высокопрочные бетоны в конструкции фундаментов высотного комплекса «ОКО» в ММДЦ «Москва-Сити» // *Промышленное и гражданское строительство*. 2017. № 3. С. 53–57.
- Kaprielov S.S., Sheynfeld A.V., Al-Omais D., Zaitsev A.S. High-strength concretes in constructions of foundations of the high-rise complex “OKO” in MIBC “Moscow-City”. *Proyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2017. No. 3, pp. 53–57. (In Russian).
- Калашников В.И., Тараканов О.И. О применении комплексных добавок в бетонах нового поколения // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 62–67.
- Kalashnikov V.I., Tarakanov O.V. About the use of complex additives in concretes of a new generation. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 62–67. (In Russian).
- Nesvetaev G.V., Korchagin I.V., Lopatina Yu.Yu. About influence of superplasticizers and mineral additives on creep factor of hardened cement paste and concrete. *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 265, pp. 109–113 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.265.109>
- Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Прикладные нанотехнологические задачи повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов // *Нанотехнологии в строительстве*. 2017. Т. 9. № 1. С. 25–41.
- Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanotechnological applied tasks of the increase in the efficiency of the hardening processes of cement concrete. *Nanotehnologii v stroitel'stve*. 2017. Vol. 9. No. 1, pp. 25–41. (In Russian).
- Синицин Д.А., Халиков Р.М., Булатов Б.Г., Галицков К.С., Недосеко И.В. Технологичные подходы направленного структурообразования нанокompозитов строительного назначения с повышенной коррозионной устойчивостью // *Нанотехнологии в строительстве*. 2019. Т. 11. № 2. С. 153–164. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-2-153-164.

5. Sinitsin D.A., Khalikov R.M., Bulatov B.G., Galitskov K.S., Nedoseko I.V. Technological approaches to directed structure formation of construction nanocomposites with increased corrosion resistance. *Nanotehnologii v stroitel'stve*. 2019. Vol. 11. No. 2, pp. 153–164. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-2-153-164 (In Russian).
6. Яковлев Г.И., Дрохитка Р., Первущин Г.Н., Грахов В.П., Саидова З.С., Гордина А.Ф., Шайбадулина А.В., Пудов И.А., Эльрефаи А.Э.М.М. Мелкозернистый бетон, модифицированный суспензией хризотилых нановолокон // *Строительные материалы*. 2019. № 1–2. С. 4–10. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-4-10>
6. Yakovlev G.I., Drochytka R., Pervushin G.N., Grakhov V.P., Saidova Z.S., Gordina A.F., Shaybadullina A.V., Pudov I.A., Elrefaei A.E.M.M. Fine-grained concrete modified with a suspension of chrysotile nanofibers. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 1–2, pp. 4–10. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-4-10> (In Russian).
7. Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Смагулова С.А. Исследование устойчивости водной суспензии оксида графена // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 15–21.
7. Fedorova G.D., Alexandrov G.N., Smagulova S.A. Research of stability of water suspension of graphene oxide. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 2, pp. 21–26. (In Russian).
8. Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Смагулова С.А. К вопросу применения оксида графена в цементных системах // *Строительные материалы*. 2016. № 1–2. С. 21–26.
8. Fedorova G. D., Alexandrov G. N., Smagulova S. A. The study of graphene oxide use in cement systems. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 1–2, pp. 21–26. (In Russian).
9. Федорова Г.Д., Байшев К.Ф., Скрыбин А.П. Оксид графена как перспективный наноматериал для цементных композитов // *Научное обозрение*. 2017. № 12. С. 36–41.
9. Fedorova G.D., Baishev K.F., Skryabin A.P. Graphene oxide as a promising nanomaterial for cement. *Nauchnoe obozrenie* [Science review]. 2017. No. 12, pp. 36–41. (In Russian).
10. Федорова Г.Д., Александров Г.Н., Скрыбин А.П., Байшев К.Ф. Влияние оксида графена на прочность при сжатии цементного камня // *Строительные материалы*. 2018. № 1–2. С. 11–17. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-756-1-2-11-17>
10. Fedorova G.D., Alexandrov G.N., Scryabin A.P., Baishev K.F. Influence of graphene oxide on compressive strength of cement paste. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 1–2, pp. 11–17. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-756-1-2-11-17> (In Russian).
11. Федорова Г.Д., Скрыбин А.П., Александров Г.Н. Исследование влияния оксида графена на прочность цементного раствора // *Строительные материалы*. 2019. № 1–2. С. 16–22. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-16-22>
11. Fedorova G.D., Skriabin A.P., Aleksandrov G.N. The study of the influence of graphene oxide on the strength of cement stone using river sand. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. № 1–2. С. 16–22. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-16-22>
12. Xu Y., Zeng J., Chen W. Jin R., Li B., Pan Z. A holistic review of cement composites reinforced with graphene oxide. *Construction and Building Materials* 2018. Vol. 171, pp. 291–302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.147>
13. Patent WO 2013096990 AI. Graphene oxide reinforced cement and concrete. Pan Z., Duan W.H., Li D., Collins F. Declared 21.12.2012. Published 04.07.2013.
14. Wang Q., Wang J., Lu C-x., Lie Bo-w, Jang R., Li C-z.. Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement. *Xinxing Tan Cailiao / New Carbon Materials*. 2015. Vol. 30. Iss. 4, pp. 349–359. DOI: 10.1016/S1872-5805(15)60194-9
15. Hu M., Cuo J., Li P., Chen D., Xu Y., Feng Y., Yu Y., Zhang H. Effect of characteristics of chemical combine of grapheme oxide-nanosilica nanocomposite fillers on properties of cement-based materials // *Construction and Building Materials*. 2019. No. 225, pp. 745–758. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.079>
16. Lin J., Shamsael E., Souza F. B., Sagoe-Crentsil K., Duan W. H. Dispersion of grapheme oxide-silica nanohybrids in alkaline environment for improving ordinary Portland cement composites. *Cement and Concrete Composites*. 2020. Vol. 106. 103488 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103488>
17. Liu H., Yu Y., Liu H., Jin J., Liu S. Hybrid effects of nano-silica and graphene oxide on mechanical properties and hydration products of oil well cement. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 191, pp. 311–319. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.029>
18. Newell M., Garcia-Taengua E. Fresh and hardened state properties of hybrid grapheme oxide/nanosilica cement composites. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 221. 433–442. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.066>
19. Indukuri C. S. R., Nerella R., Madduru S. R. C. Effect of grapheme oxide on microstructure and strengthened properties of fly ash and silica fume based cement composites. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 229. 116863. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116863>
20. Li Z., Guo X., Liu Y., Zhao Y. and etc. Hydration kinetics, pore structure, 3D network calcium silicate hydrate, and mechanical behavior of grapheme oxide reinforced cement composites. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 190, pp. 150–163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.105>

Ю.В. ТОКАРЕВ, канд. техн. наук (tokarev_01@list.ru), М.А. ВОЛКОВ, бакалавр (volkov.misha97@mail.com), А.В. АГЕЕВ, бакалавр (goldjin514@gmail.com), Н.В. КУЗЬМИНА, магистр (аспирант) (oosila22a@mail.ru), В.П. ГРАХОВ, д-р экон. наук (rector@istu.ru), Г.И. ЯКОВЛЕВ, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru), Д.Р. ХАЗЕЕВ, канд. техн. наук (hazeev.damir@mail.ru)

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

Оценка эффективности применения водной дисперсии углеродных частиц в ангидритовом вяжущем

Приводятся результаты исследований механических свойств и структуры вяжущего на основе природного ангидрита в присутствии водной дисперсии углеродных частиц – технической сажи и изостатического графита. Гранулометрический анализ показал, что частицы сажи имеют более высокую дисперсность в сравнении с графитом. При этом основной диапазон частиц сажи находится в интервале от 50 до 500 нм. Использование сажи в виде колеровочной пасты и графита – отхода производства обеспечивает повышение механических характеристик до 25% при оптимальном содержании добавки 0,001 и 0,005% соответственно. Анализ результатов образцов с добавлением сажи, полученных дифференциально-сканирующей калориметрией и ИК-анализом, показал наличие изменений в окружении кристаллогидратных структур. В ходе микроструктурного анализа выявлено наличие как однородных, так и неоднородных участков структуры гипсового камня. При этом установлено наличие упорядоченного скопления хорошо сформированных и плотноупакованных кристаллов двуводного гипса, предположительно по поверхности частиц сажи, наличие кристаллов с вогнутыми поверхностями и наличие плотных контактов между кристаллами, обеспечивающих повышение плотности межфазной поверхности и прочности ангидритовой матрицы. Введение пластификатора в состав ангидритового вяжущего в количестве 0,8% совместно с сажой обеспечивает повышение прочности до 45% на поздних сроках твердения и существенное понижение на ранних сроках твердения.

Ключевые слова: природный ангидрит, техническая сажа, изостатический графит, суперпластификатор, механические характеристики, микроструктура.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ИжГТУ им. М.Т. Калашникова в рамках научного проекта ПИА/20-67-04.

Для цитирования: Токарев Ю.В., Волков М.А., Агеев А.В., Кузьмина Н.В., Грахов В.П., Яковлев Г.И., Хазеев Д.Р. Оценка эффективности применения водной дисперсии углеродных частиц в ангидритовом вяжущем // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 24–35. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-24-35>

Y.V. TOKAREV, Candidate of Science (Engineering) (tokarev_01@list.ru), M.A. VOLKOV, Bachelor (volkov.misha97@mail.com), A.V. AGEYEV, Bachelor (goldjin514@gmail.com), N.V. KUZMINA, Engineer (postgraduate) (oosila22a@mail.ru), V.P. GRACHOV, Doctor of Science (Economics) (rector@istu.ru), G.I. YAKOVLEV, Doctor of Science (Engineering) (gyakov@istu.ru), D.R. HAZEYEV, Candidate of Science (Engineering) (hazeev.damir@mail.ru)
Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

Estimation of Efficiency of Applying Aqueous Dispersion of Carbon Particles in Anhydrite Binder

The study focuses on the mechanical properties and structure of a binder based on natural anhydrite in the presence of an aqueous dispersion of carbon particles: industrial soot and isostatic graphite. Granulometric analysis shows that soot particles have higher dispersion compared to graphite, the main range for soot particles being from 50 to 500 nm. The use of soot in the form of tinting paste and graphite, a production waste, provides an increase in mechanical properties up to 25% with an optimal content of additive of 0.001% and 0.005%, respectively. The analysis of the results of the samples with the addition of soot obtained by differential scanning calorimetry and IR analysis shows the presence of changes in the environment of crystalline hydrate structures. The microstructural analysis has revealed the presence of both homogeneous and heterogeneous parts of the structure of gypsum stone. At the same time, the study has established the presence of orderly accumulation of well-formed and closely packed crystals of calcium sulfate dihydrate, presumably over the surface of soot particles, the presence of crystals with concave surfaces, and the presence of tight contacts between crystals which increase the density of the interfacial surface and the strength of the anhydrite matrix. Adding a plasticizer to the composition of anhydrite binder in an amount of 0.8% along with soot provides an increase of up to 45% in the late stages of hardening and a significant decrease in the early stages of hardening.

Keywords: natural anhydrite, industrial soot, isostatic graphite, superplasticizer, mechanical properties, microstructure.

The research was supported by Kalashnikov Stat Technical University; project PIA/20-67-04.

For citation: Tokarev Y.V., Volkov M.A., Ageyev A.V., Kuzmina N.V., Grachov V.P., Yakovlev G.I., Hazeyev D.R. Estimation of efficiency of applying aqueous dispersion of carbon particles in anhydrite binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 24–35. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-24-35>

В настоящее время известно большое количество углеродных соединений, позволяющих модифицировать свойства минеральных матриц. Наиболее известными среди наноуглеродных материалов являются фуллерены, нанотрубки, графены, фуллериты. Они оказывают существенное влияние на физико-механические свойства и структуру гипсовых и це-

According to present knowledge, a large number of carbon compounds can modify the properties of mineral matrices. The most famous among nanocarbon materials are fullerenes, nanotubes, graphenes, and fullerites. They have a significant impact on the physicomaterial properties and structure of gypsum and cement composites. For example, adding multi-walled carbon nanotubes in an

ментных композитов. Так, при введении многослойных углеродных нанотрубок в количестве от 0 до 0,15% в цементные матрицы достигается повышение прочности при сжатии, растяжении и изгибе до 35%, при этом отмечается, что формируется более плотная структура [1]. Углерод-латексный наномодификатор оказывает существенное влияние на микроструктуру гипсового материала: меняется форма и существенно увеличивается размер кристаллов [2]. Наночастицы оказывают влияние на процесс гидратации полуводного гипса, при этом способствуют более полному переходу полуводного гипса в двуводный [3]. В работе [4] приводятся результаты повышения прочности цементной матрицы до 30–60%, но при значительно меньшей концентрации наночастиц – 0,025%. Использование графеновых частиц повышает прочность цементов до 35% [5, 6, 7]. Тем не менее производство наноуглеродных материалов является дорогим, и в промышленном масштабе освоено производство наноуглеродных материалов на основе фуллерена и тубулена [8].

К углеродсодержащим материалам также относятся сажа (технический углерод) и графит. Сажа в большом количестве используется в качестве колера при производстве черных лаков, эмалей, красок. Термин «технический углерод» относится к отдельному классу промышленных углеродных продуктов, где углерод находится в модификации, не встречающейся в природных материалах [9]. Однако свойства частиц сажи могут значительно отличаться при отборе проб как на различных участках одного и того же пламени, так и при различных условиях сгорания топлива [10]. Так, введение в цементное тесто тонкодисперсной газовой сажи в количестве от 0 до 0,01% от массы цемента позволяет увеличить прочность цементного камня при сжатии в раннем возрасте на 18–79% при оптимальной концентрации 0,006% [11]. Добавление сажи – универсального пигментного концентрата со средним размером частиц 150–180 нм в количестве 0,001–0,005% способствует интенсификации процессов твердения гипсоцементно-пуццоланового вяжущего и приводит к формированию более однородной и тонкодисперсной фазовой структуры вяжущего [12]. В работе [13] показано, что введение в состав гипсового вяжущего технического углерода в виде колеровочной пасты приводит к изменению морфологии кристаллогидратов двуводного сульфата кальция, уплотнению структуры гипсовой матрицы и, как следствие, к повышению прочности затвердевшего гипсового вяжущего.

Известны тонкодисперсные материалы на основе графита, также позволяющие улучшать свойства минеральных матриц. Так, введение ультрадисперсных графитовых частиц в количестве 0,001% в состав гипсового вяжущего повышает прочность гипсового камня на растяжение при изгибе на 43%, при этом отмечается появление структурных изменений в гипсовом камне [14]. Введение графита – отхода производства в количестве от 0 до 25% при производстве гипсосодер-

amount from 0 to 0.15% to cement matrices provides an increase in compressive, tensile, and bending strength of up to 35%, a denser structure being formed [1]. The carbon-latex nanomodifier has a significant effect on the microstructure of gypsum material. In this case, the shape changes and the size of crystals increases significantly [2]. Nanoparticles affect the hydration of calcium sulfate semihydrate and contribute to a more complete transition of calcium sulfate semihydrate to calcium sulfate dihydrate [3]. Paper [4] gives the results of increasing the strength of the cement matrix to 30–60%, but at a significantly lower concentration of nanoparticles of 0.025%. The use of graphene particles increases the strength of cements to 35% [5–7]. Nevertheless, the production of nanocarbon materials is expensive, and, thus, the production of nanocarbon materials based on fullerene and tubulene has been implemented on an industrial scale [8].

Carbon-containing materials also include carbon black and graphite. Soot in large quantities is used as a color in the manufacture of black varnishes, enamels, and paints. The term “carbon black” refers to a separate class of industrial carbon products, whose carbon modification is not found in natural materials [9]. However, the properties of soot particles can significantly differ when taking samples both in different parts of the same flame and under different conditions of fuel combustion [10]. Thus, the introduction of finely dispersed soot in the cement paste in an amount of from 0 to 0.01% by weight of cement allows to increase the compressive strength of set cement at an early age by 18–79% at an optimal concentration of 0.006% [11]. The addition of carbon black, a universal pigment concentrate with an average particle size of 150–180 nm in an amount of 0.001–0.005%, helps to intensify the hardening processes of the gypsum-cement-pozzolanic binder and leads to the formation of a more uniform and finely dispersed phase structure of the binder [12]. Study [13] shows that the introduction of carbon black in the form of tinting paste into the gypsum binder leads to a change in the morphology of crystalline hydrates of calcium sulfate dihydrate, densification of the structure of the gypsum matrix, and, as a result, an increase in the strength of the hardened gypsum binder.

Fine materials based on graphite are known, which also provide the improvement of the properties of mineral matrices. Thus, the introduction of ultrafine graphite particles in an amount of 0.001% into the composition of the gypsum binder increases the tensile strength of gypsum stone in bending by 43%, along with the occurrence of structural changes in the gypsum stone [14]. The introduction of graphite, a production waste, from 0 to 25% into the production of gypsum-containing boards leads to a significant increase in the thermal conductivity of the material [15], and, when used in gypsum boards in an amount of 0 to 25%, it increases the mechanical characteristics and reduces the porosity of gypsum stone [16]. The addition of graphite, a production waste, in an amount of from 0 to 50% in lime pastes and cements allows to increase the strength and thermal conductivity [17, 18].

жащих плит приводит к существенному повышению теплопроводности материала [15], а при использовании в гипсовых пастах в количестве от 0 до 25% повышает механические характеристики и снижает пористость гипсового камня [16]. Добавление графита – отхода производства в количестве от 0 до 50% в известковые пасты и цементы позволяет достичь повышения прочности и теплопроводности [17, 18].

Таким образом, углеродсодержащие материалы на основе сажи и графита различного происхождения также могут приводить к существенному повышению физико-механических характеристик минеральных матриц, но они имеют меньшую стоимость в сравнении с искусственно синтезированными наноуглеродными соединениями. Кроме того, обзор литературных источников показал, что свойства и структура гипсовых вяжущих с использованием углеродных материалов на основе сажи и графита в качестве модификаторов практически не изучены.

Целью данного исследования явилась оценка эффективности использования водных дисперсий углеродных частиц на основе сажи и графита путем изучения механических характеристик и структуры вяжущего на основе природного ангидрита.

Материалы и методы исследования

В качестве вяжущего использовался природный ангидрит (рис. 1, *a*) Ергачинского месторождения (Кунгурский район, Пермский край), который дробился в щековой дробилке ШД-6 и затем измельчался в дисковой мельнице ИД-200 до удельной поверхности $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Гранулометрический анализ показал, что около 60% частиц ангидрита варьируется в диапазоне от 0,04 до 0,5 мкм. Тем не менее в составе содержится значительная доля крупных частиц с размером от 5 до 100 мкм, наличие которой будет ухудшать физико-механические характеристики гипсового камня. Для ускорения твердения ангидритового вяжущего применялся гидрофосфат аммония.

В качестве углеродсодержащих добавок были приняты техническая сажа и изостатический графит. Технический углерод – полидисперсный порошкообразный материал черного цвета, образующийся в газовой фазе при термическом или термоокислительном разложении (неполном сгорании) углеродсодержащих веществ, преимущественно углеводородов. В данной работе сажа была представлена колеровочной пастой (рис. 1, *b*), состоящей из диспергированного концентрата сажи в растворе ПАВ. Для производства универсальной колеровочной пасты «CS.BK» фирмы «Palizh™» производства ООО «Новый дом» использовалась сажа пигментная с размером частиц 30 нм и удельной поверхностью $65\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом содержание пигмента в пасте составляло 34%.

Thus, carbon-containing materials based on soot and graphite of various origins can also lead to a significant increase in the physicomaterial characteristics of mineral matrices, but they are less expensive in comparison with artificially synthesized nanocarbon compounds. In addition, a review of literature shows that the properties and structure of gypsum binders using carbon materials based on soot and graphite as modifiers have not been studied.

The purpose of the study is to evaluate the effectiveness of using aqueous dispersions of carbon particles based on soot and graphite by studying the mechanical characteristics and structure of a binder based on natural anhydrite.

Materials and methods

Natural anhydrite (Fig. 1, *a*) of the Ergachinsky deposit (Kungursky district, Perm Territory) was used as a binder, which was crushed first in the “SchD-6” jaw crusher and then in a disk mill “ID-200” to a specific surface of $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Granulometric analysis showed that about 60% of anhydrite particles range from 0.04 to 0.5 microns. However, the composition of the particles has a significant proportion of large particles with a size of 5 to 100 microns, the presence of which will impair the physical and mechanical characteristics of gypsum stone. To accelerate the hardening of the anhydrite binder, ammonium hydrogen phosphate was used.

Industrial carbon black and isostatic graphite were taken as carbon-containing additives. Carbon black is a polydisperse powdery material of black color, which is formed in the gas phase during thermal or thermooxidative decomposition (incomplete combustion) of carbon-containing substances, mainly hydrocarbons. In this study, soot was represented by tinting paste (Fig. 1, *b*), consisting of a dispersed soot concentrate in a surfactant solution. For the production of universal tinting paste “CS.BK” of “Palizh™” manufactured by “Novyy Dom” LLC, pigment soot with a particle size of 30 nm and a specific surface area of $65\text{--}100 \text{ m}^2/\text{g}$ was used. At the same time, the pigment content in the paste was 34%.

Industrial isostatic graphite was obtained from the waste of graphite electrodes used in electroslag remelting of steel. The additive was produced in the form of a dispersion sta-

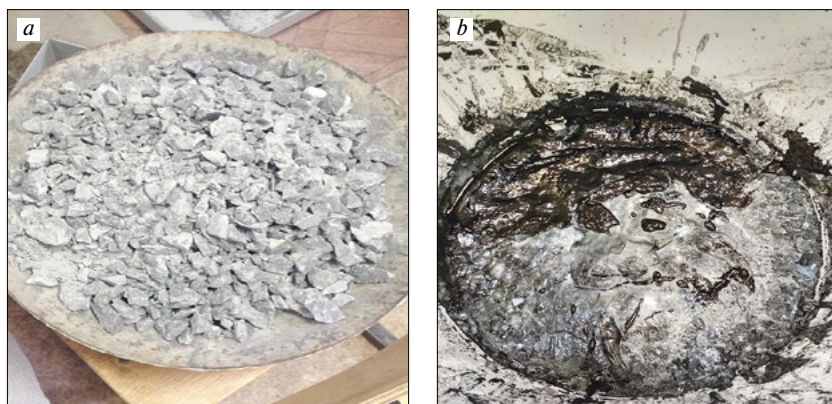


Рис. 1. Внешний вид исходных материалов: *a* – ангидритовый камень после дробления; *b* – сажа в виде диспергированного концентрата в растворе ПАВ

Fig. 1. The appearance of raw materials: *a* – anhydrite stone after crushing; *b* – carbon black in the form of a dispersed concentrate in a surfactant solution

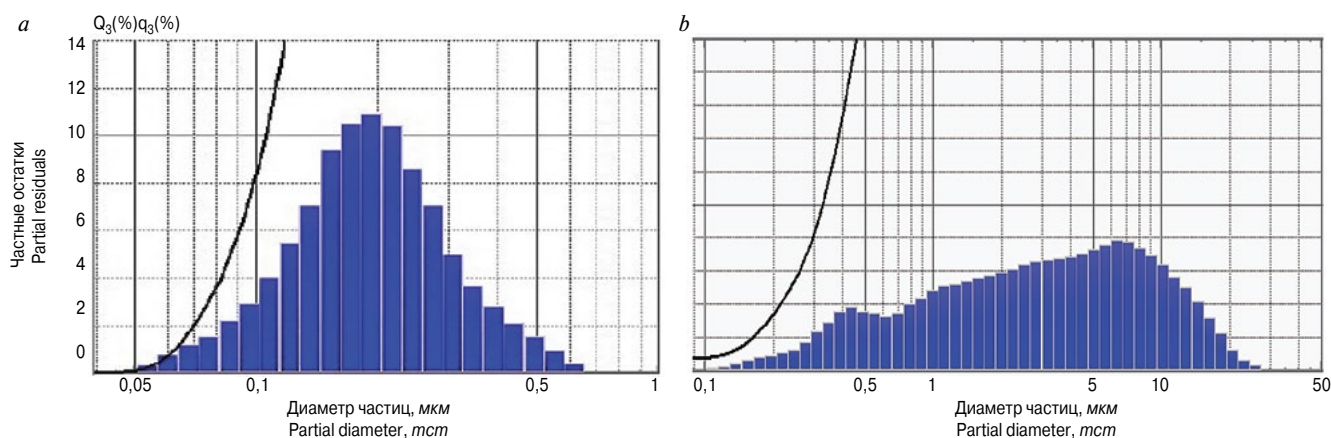


Рис. 2. Дисперсионный анализ углеродных частиц: *a* – технической сажи; *b* – изостатического графита

Fig. 2. Carbon dispersion analysis: *a* – of industrial soot; *b* – of isostatic graphite

Техногенный изостатический графит был получен из отходов графитовых электродов, используемых при электрошлаковом переплаве стали. Добавка была изготовлена в виде дисперсии, стабилизированной смачивателем «Altarau S8» производства компании «Stachema» (0,1% от массы дисперсии). Для получения дисперсии применялась гидродинамическая кавитация.

Гранулометрический анализ, выполненный на лазерном анализаторе, показал, что средний размер частиц сажи и графита составил 0,2 и 6,5 мкм соответственно. Очевидно, что частицы сажи в процессе получения объединяются в агрегаты, которые слипаются в менее прочные образования в виде хлопьев. При этом основной диапазон для частиц сажи находится в интервале от 50 до 500 нм (рис. 2, *a*), а для графита – в гораздо более широком интервале (рис. 2, *b*). Таким образом, частицы сажи имеют более высокую дисперсность в сравнении с графитом.

Для пластификации и предотвращения агрегирования при использовании частиц сажи применялся суперпластификатор Melment F10 производства компании «BASF Construction Solutions» (Trostberg, Германия).

Для изготовления опытных образцов исходные компоненты перемешивались друг с другом в течение 2 мин в такой последовательности: гидрофосфат натрия добавлялся в воду затворения, затем вводилась водная дисперсия сажи или изостатического графита, далее введенные компоненты перемешивались в воде затворения с последующим добавлением в тонкомолотый ангидрит. Для определения механических характеристик исследуемых составов были изготовлены образцы-балочки размером 40×40×160 мм, которые распалубливались через 24 ч, выдерживались при $T=20\pm 5^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 60–75% с последующими механическими испытаниями через 7 и 28 сут. Водоангидритовое отношение принималось равным 0,25. Для выявления изменений в структуре модифицированных образцов применялись дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК),

bilized by Altarau S8 wetting agent manufactured by Stachema (0.1% by weight of the dispersion). Hydrodynamic cavitation was used to obtain the dispersion.

Granulometric analysis performed on a laser analyzer showed that the average particle size of carbon black and graphite was 0.2 and 6.5 microns, respectively. It is obvious that during the production process soot and graphite particles are combined into aggregates, which bind into less durable formations in the form of flakes. The main range for soot particles is from 50 nm to 500 nm (Fig. 2, *a*), and for graphite it lies in a much wider range (Fig. 2, *b*). Thus, carbon black particles have higher dispersion compared to graphite.

To plasticize and prevent aggregation when using soot particles, a superplasticizer of Melment F10, manufactured by BASF Construction Solutions (Trostberg, Germany), was used.

For the preparation of test samples, the starting components were mixed with each other for 2 min in the following sequence: sodium hydrogen phosphate was added to the mixing water, after that an aqueous dispersion of soot or isostatic graphite was added, and then the added components were mixed in the mixing water, followed by the addition to finely ground anhydrite. To determine the mechanical properties of the compositions under study, samples of beams with dimensions 40×40×160 mm were made, which were stripped off after 24 hours and kept at $T=20\pm 5^\circ\text{C}$ and relative air humidity of 60–75% with subsequent mechanical tests after 7 and 28 days. The water anhydrite ratio was taken as 0.25. Differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectral analysis (IR), and microstructural analysis were used to detect changes in the structure of the modified samples.

Results and discussion

Mechanical tests. Anhydrite binder is known to acquire the ability to interact with water in the presence of hardening activators. In this regard, at the first stage, the influence of the hardening activator, ammonium phosphate, on the mechanical properties of anhydrite binder was studied. The analysis of the results of mechanical tests of samples with the introduction of a hardening activator in

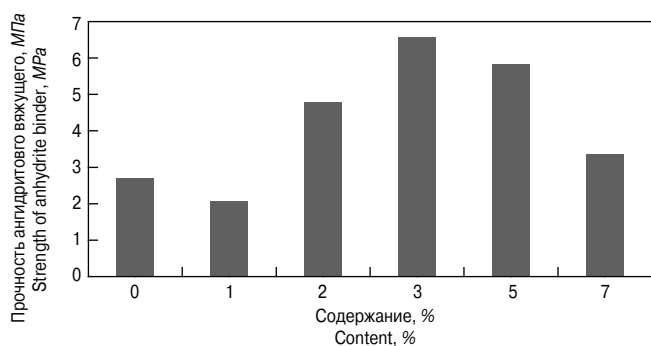


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии ангидритового вяжущего от содержания активатора твердения в возрасте 7 сут

Fig. 3. The dependence of compressive strength of anhydrite binder on the content of hardening activator at the age of 7 days

инфракрасный спектральный анализ (ИК) и микроструктурный анализ.

Результаты исследования и их обсуждение

Механические испытания. Известно, что ангидритовое вяжущее приобретает способность к взаимодействию с водой в присутствии активаторов твердения. В связи с этим на первом этапе было изучено влияние активатора твердения — фосфата аммония на механические характеристики ангидритового вяжущего. Анализ результатов механических испытаний образцов с введением активатора твердения в количестве от 0 до 7% показал (рис. 3), что прочность при сжатии увеличивается в 2,5 раза в сравнении с контрольным составом при оптимальном содержании добавки в 3%. Вероятно, механизм действия фосфата аммония заключается в создании сильнощелочной среды, что способствует повышению степени растворимости ангидрита и улучшению протекания гидратации [19]. Таким образом, в дальнейших исследованиях количество гидрофосфата натрия при изготовлении образцов принималось равным 3%.

На следующем этапе было изучено влияние технической сажи на механические характеристики ангидритового вяжущего. Анализ механических испытаний образцов с добавлением сажи в интервале от 0 до 0,01% показал повышение прочности при сжатии и изгибе до 25% при оптимальном содержании добавки 0,001% (рис. 4). При дальнейшем увеличении количества сажи происходит монотонное снижение механических характеристик ангидритового вяжущего.

Авторы работ [11] объясняют механизм действия углеродных частиц тем, что наноразмерные сажевые частицы, обладающие очень большой удельной поверхностью, выполняют функцию центров кристаллизации для гидратных новообразований при твердении цемента. Кроме того, они могут заполнять пустоты между зернами цемента, способствуя тем самым уплотнению структуры цементного камня, что приводит к повышению его непроницаемости и прочности, в том числе в раннем возрасте. В работе [13] авторы на основании результатов физического моделирования твердения гипсового вяжущего полагают, что кристаллизация гипсового вяжущего также происхо-

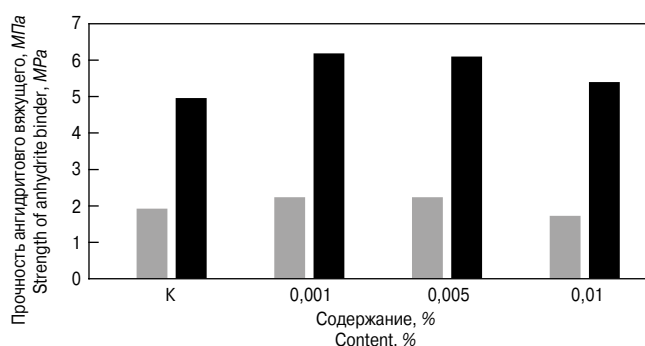


Рис. 4. Зависимость прочности ангидритового вяжущего от содержания сажи в возрасте 7 сут: ■ – предел прочности при изгибе; ■ – предел прочности при сжатии

Fig. 4. The dependence of the strength of anhydrite binder on the content of soot at the age of 7 days: ■ – Bending strength; ■ – Compressive strength

an amount from 0 to 7% showed (Fig. 3) that the compressive strength increases 2.5 times in comparison with the control composition with an optimal content of additive of 3%. Probably, the mechanism of action of ammonium phosphate is to create a highly alkaline environment, which helps to increase the degree of solubility of anhydrite and improve the flow of hydration [19]. Thus, in further studies, the amount of sodium hydrogen phosphate in the manufacture of samples was taken as 3%.

The next stage studied the influence of industrial soot on the mechanical characteristics of anhydrite binder. The analysis of the mechanical testing of samples with the addition of soot in the range from 0 to 0.01% showed an increase in compressive and bending strength up to 25% with an optimal additive content of 0.001% (Fig. 4). The amount of soot being increased, a monotonic decrease in the mechanical characteristics of the anhydrite binder occurs.

The authors of [11] explain the mechanism of action of carbon particles by the fact that nanosized soot particles with a very large specific surface serve as crystallization centers for hydrated new formations during cement hardening. In addition, they can fill the voids between the grains of cement, thereby contributing to the compaction of the structure of set cement, which leads to an increase in its impermeability and strength, including at an early age. Based on the results of physical modeling of hardening of a gypsum binder, the authors of [13] believe that crystallization of a gypsum binder also occurs from crystallization centers, which are carbon black particles.

Considering that soot is an inert additive, that is, it does not have pozzolanic and hydraulic activity, soot particles are likely to act as “crystallization centers”, on the surface of which crystallization of new formations of calcium sulfate dihydrate occurs. In addition, the presence of nanosized particles in the system is known to substantially change the environment for the formation of the anhydrite matrix system [20]. A relatively small increase in mechanical indicators is obviously caused by both aggregation of soot particles and uneven distribution of the particles in the matrix volume.

At the next stage, the effect of isostatic graphite on the mechanical characteristics of the anhydrite binder was studied. The analysis of the results of mechanical testing

дит из центров кристаллизации, в качестве которых выступают частицы технического углерода.

Учитывая, что сажа является инертной добавкой, т. е. не обладает пуццоланической и гидравлической активностью, вероятно, что ее сажи выступают в качестве «центров кристаллизации», по поверхности которых происходит кристаллизация новообразований двухводного гипса. Кроме того, известно, что присутствие в системе наноразмерных частиц существенным образом меняет обстановку формирования системы ангидритовой матрицы [20]. Относительно небольшой прирост механических показателей, очевидно, вызван как агрегированием частиц сажи, так и неравномерностью их распределения в объеме матрицы.

На следующем этапе было изучено влияние изостатического графита на механические характеристики ангидритового вяжущего. Анализ результатов механических испытаний образцов с добавлением графита в интервале от 0 до 0,01% показал (рис. 5) повышение прочности до 20% в сравнении с контрольным составом при оптимальном содержании добавки 0,005%. При дальнейшем повышении происходит снижение механических показателей. Очевидно, что частицы графита, как и сажи, играют роль «центров кристаллизации», что способствует большему превращению полуводного гипса в двухводный гипс и приводит к повышению прочности. Худшие результаты, очевидно, связаны с более крупным размером частиц в сравнении с сажей. Постепенное падение прочности при введении углеродных частиц вызвано дефицитом вяжущего в граничных слоях и образованием повышенной пористости структуры гипсового камня. Таким образом, недостаточно высокий прирост механических показателей, вероятно, связан с дисперсностью частиц вследствие агрегирования и недостаточной равномерностью их распределения в ангидритовой матрице.

На следующем этапе было изучено влияние пластификатора Melment F10 на механические харак-

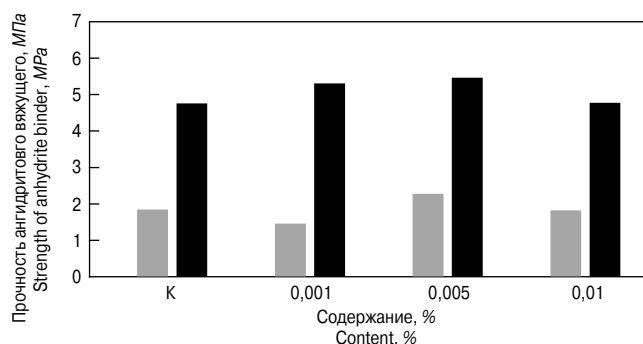


Рис. 5. Зависимость прочности ангидритового вяжущего от содержания графита в возрасте 7 сут: ■ – предел прочности при изгибе; ■ – предел прочности при сжатии

Fig. 5. The dependence of the strength of anhydrite binder on the content of graphite at the age of 7 days: ■ – Bending strength; ■ – Compressive strength

of the samples with the addition of graphite in the range from 0 to 0.01% showed (Fig. 5) an increase in strength up to 20% in comparison with the control composition with an optimal additive content of 0.005%. With a further increase, the mechanical indicators decrease. It is obvious that graphite particles, like soot, play the role of “crystallization centers”, which contributes to a greater transformation of calcium sulfate semihydrate into calcium sulfate dihydrate and leads to an increase in strength. The worse results are obviously associated with a larger particle size compared to soot. A gradual decrease in strength with the introduction of carbon particles is caused by a deficiency of binder in the boundary layers and the formation of increased porosity of the structure of gypsum stone. Thus, an insufficiently high increase in mechanical indicators is probably associated with the dispersion of particles, due to their aggregation and insufficient uniformity of their distribution in the anhydrite matrix.

At the next stage, the effect of the plasticizer Melment F10 on the mechanical characteristics of an anhydrite binder with the addition of soot was studied. The analysis of the results of mechanical testing of the samples with soot in an amount of 0.001% and a plasticizer in an

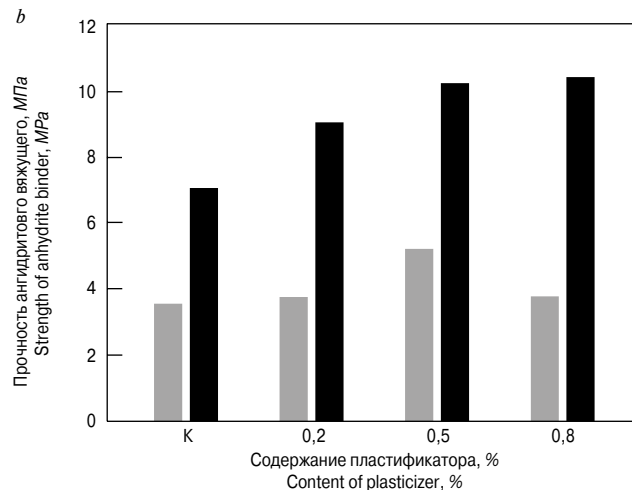
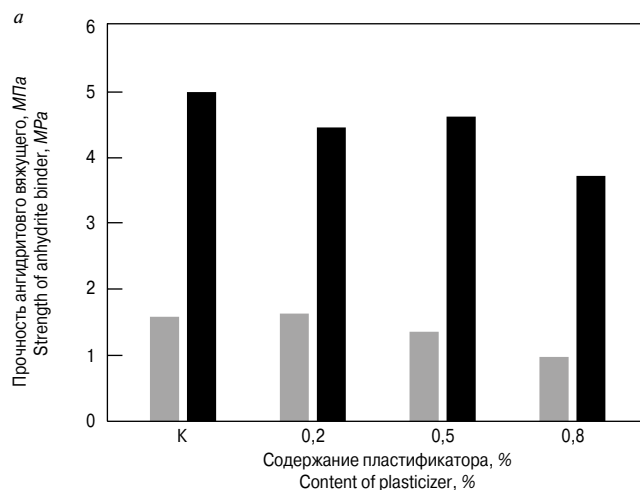


Рис. 6. Зависимость прочности ангидритового вяжущего от содержания сажи и пластификатора: а – через 7 сут; б – через 28 сут; ■ – предел прочности при изгибе; ■ – предел прочности при сжатии

Fig. 6. The dependence of the strength of anhydrite binder on the content of soot and plasticizer: а – after 7 days; б – after 28 days; ■ – Bending strength; ■ – Compressive strength

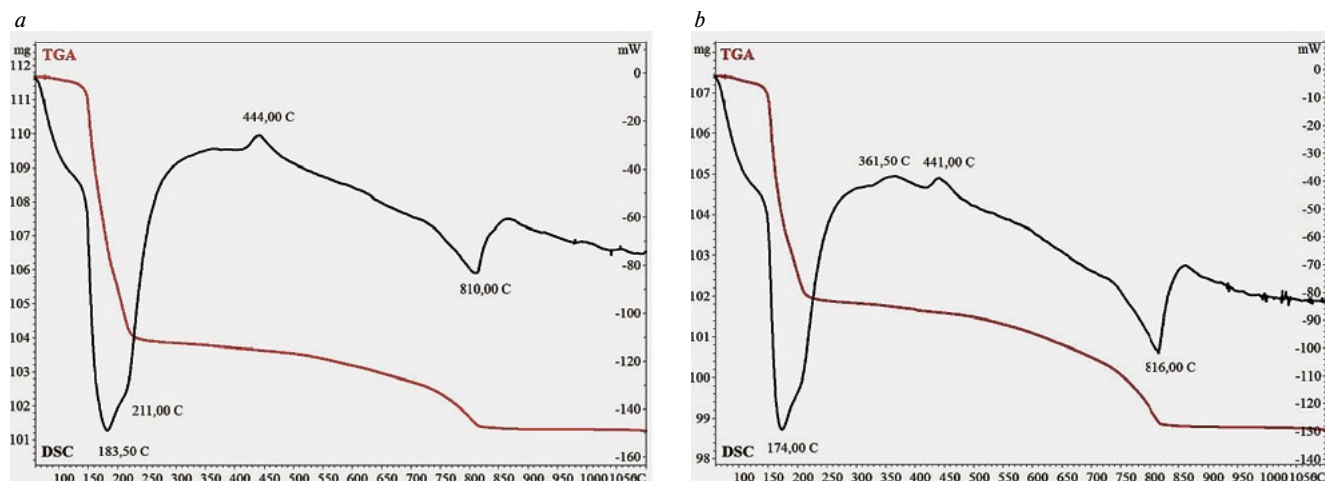


Рис. 7. Дериватограмма ангидритовой матрицы: *a* – без добавок; *b* – с добавлением сажи

Fig. 7. Derivatogram of anhydrite matrix: *a* – without additives; *b* – with soot

теристики ангидритового вяжущего с добавлением сажи. Анализ результатов механических испытаний образцов с добавлением сажи в количестве 0,001% и пластификатора в количестве от 0,2 до 0,8% показал монотонное понижение прочности образцов до 25% через 7 сут в сравнении с контрольным составом (рис. 6, *a*). Однако прочность образцов через 28 сут превысила прочность контрольного образца на 45% при оптимальном содержании пластификатора 0,8% (рис. 6, *b*).

Известно, что пластификаторы могут по-разному влиять на физико-механические свойства минеральных вяжущих. Так, в работе [21] введение Melment в ангидритовое вяжущее на основе фосфогипса приводит к значительному замедлению набора прочности в ранние сроки твердения с последующим выравниванием в поздние сроки. Вероятно, добавление пластификатора совместно с сажей ведет к замедлению процесса гидратации в начальные сроки твердения в результате его адсорбции на поверхности частиц вяжущего и, как следствие, к ухудшению механических показателей. Повышение механических показателей в поздние сроки можно объяснить диспергированием частиц вяжущего вследствие адсорбции пластификатора и окончанием процесса кристаллизации гипсового камня.

Исследование структуры ангидритовой матрицы.

С целью выявления изменений в структуре образцов и обоснования полученных результатов проводилось изучение структуры методами ДСК, ИК-анализа и растровой электронной микроскопией. Анализ спектров контрольного образца и с добавлением сажи (рис. 7) показал наличие эндоэффектов, связанных с удалением кристаллогидратной воды (183,5 и 174°C); экзоэффекта, отвечающего за перестройку кристаллической решетки сульфата кальция (444 и 441°C), и эндоэффектов, связанных с разложением карбоната кальция и частичной диссоциацией сульфата кальция (810 и 816°C). Но на спектре образца с сажей появляется новый экзоэффект при 361,5°C, связанный с выгоранием органических компонентов, имею-

amount of 0.2 to 0.8% showed a monotonic decrease in the strength of the samples to 25% after 7 days in comparison with the control composition (Fig. 6, *a*). However, the strength of the samples after 28 days exceeded the strength of the control sample by 45% with an optimal plasticizer content of 0.8% (Fig. 6, *b*).

Plasticizers are known to have different effects on the physico-mechanical properties of mineral binders. Thus, in [21], the introduction of Melment into phosphogypsum-based anhydrite binder leads to a significant slow-down in strength gain in the early stages of hardening, followed by its leveling in the later stages. The addition of a plasticizer together with soot is likely to lead to a slow-down of the hydration process in the initial stages of hardening due to its adsorption on the surface of binder particles and, as a result, to a deteriorated in mechanical properties. The increase in mechanical properties in the later stages can be explained by the dispersion of binder particles due to the adsorption of plasticizer and the end of the process of crystallization of gypsum stone.

Study of the structure of the anhydrite matrix. In order to find changes in the structure of the samples and support the results obtained, the structure was studied by means of DSC, IR analysis, and scanning electron microscopy. The analysis of the spectra of the control sample and the sample with soot (Fig. 7) showed the presence of endo-effects associated with the removal of crystallization water (183.5 and 174°C), the exo-effect responsible for the rearrangement of the crystal lattice of calcium sulfate (444 and 441°C), and endo-effects associated with the decomposition of calcium carbonate and partial dissociation of calcium sulfate (810 and 816°C). However, the spectrum of the sample with soot has a new exo-effect appearing at 361.5°C and associated with the burning out of the organic components found in soot. In addition, it should be noted that there are displacements in temperature effects, for example, 183.5 and 174°C, which indicates changes in the structure of the new formations of calcium sulfate dihydrate.

The analysis of the IR spectra of the control sample and the sample with soot showed (Fig. 8) that there are some differences in the structure of the samples. The in-

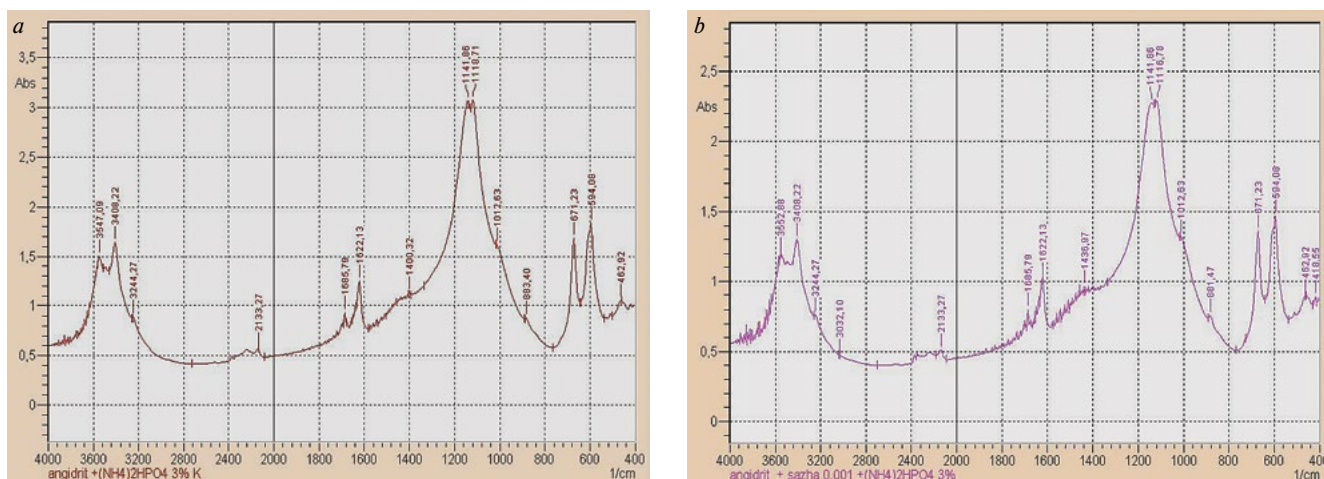


Рис. 8. ИК-спектры ангидритовой матрицы: а – без добавок; б – с дисперсией сажи
 Fig. 8. IR spectra of anhydrite matrix: a – without additives; b – with soot dispersion

щихся в саже. Кроме того, следует отметить наличие смещений в температурных эффектах, например 183,5 и 174°C, что указывает на изменение в структуре новообразований двуводного гипса.

Анализ ИК-спектров контрольного образца и с добавлением сажи показал (рис. 8), что в структуре образцов имеются некоторые отличия. Интенсивность линий поглощения в интервале частот 500–700 см⁻¹ (594,08 и 671,23) и 1000–1200 см⁻¹, соответствующих ионам SO₄²⁻ уменьшается. Также снижается интенсивность полос поглощения в интервале частот 1600–1700 и 3200–3600 см⁻¹, соответствующих деформационным и валентным колебаниям. Снижение интенсивности полос в данных интервалах, видимо, свидетельствует о замедлении процесса гидратации в образцах с добавлением водной дисперсии сажи. Также следует отметить небольшой сдвиг частот в окружении ионов SO₄²⁻ (1118,71 и 1116,78 см⁻¹) и более существенный сдвиг в окружении ОН-групп (3547,09 и 3652,88 см⁻¹), что указывает на структурные изменения в новообразованиях двуводного гипса. Следует отметить отсутствие новых линий поглощения на спектрах, что говорит об отсутствии новых продуктов гидратации в составе гипсового камня.

Таким образом, при введении сажи происходит замедление процесса гидратации ангидритового вяжущего, тем не менее изменение волновых чисел, характерных для групп ионов SO₄²⁻ и ОН⁻, свидетельствует об изменении окружения, что, вероятно, приводит к изменению вида и формы кристаллов двуводного гипса, в результате чего формируется более плотная матрица. Для подтверждения данных выводов выполнялось исследование микроструктуры образцов.

Микроструктурный анализ образцов без добавок и с добавлением сажи показал, что в составе гипсового камня формируются участки с различной морфологией и размером кристаллов и соответственно с различной пористостью. Так, на снимке (рис. 9, а) можно увидеть упорядоченное скопление хорошо

intensity of the absorption lines in the frequency range 500–700 cm⁻¹ (594.08 and 671.23) and 1000–1200 cm⁻¹ corresponding to SO₄²⁻ ions decreases. The intensity of the absorption bands in the frequency range 1600–1700 and 3200–3600 cm⁻¹, corresponding to deformation and stretching vibrations, respectively, also decreases. The decrease in the intensity of the bands in these intervals, apparently, indicates a slowdown in the hydration process in the samples with the addition of an aqueous dispersion of soot. We should also note a small frequency shift in the environment of SO₄²⁻ ions (1118.71 and 1116.78 cm⁻¹) and a more significant shift in the environment of –OH groups (3547.09 and 3652.88 cm⁻¹), which indicates structural changes in new formations of calcium sulfate dihydrate. The absence of new absorption lines in the spectra should be noted, which indicates the absence of new hydration products in the composition of gypsum stone.

Thus, with soot being added, the hydration of the anhydrite binder slows down. However, the change in the wave numbers typical for SO₄²⁻ and ОН⁻ ion groups indicates the change in the environment, which probably leads to a change in the type and shape of crystals of calcium sulfate dihydrate and, as a result, a denser matrix is formed. In order to confirm these findings, the microstructure of the sample was studied.

Microstructural analysis of the samples without additives and with soot showed that areas with different morphology and size of crystals and, accordingly, with different porosity are formed in the gypsum stone. So, in the picture (Fig. 9, a) you can see orderly accumulation of well-formed and close-packed crystals of calcium sulfate dihydrate in the form of layer-by-layer stratification. Dense accumulation of crystals is likely to form on the surface of soot particles, which act as crystallization centers for crystalline hydrate structures.

We should also note the presence (Fig. 9, a) of dense “glued” contacts between the crystals, providing an increase in the density of the interphase surface and, as a result, the strength of the anhydrite matrix. In addition, non-typical new formations with concave surfaces can be seen in the image (Fig. 9, a). Fig. 9, b shows the heteroge-

сформированных и плотноупакованных кристаллов двуводного гипса в виде послойного напластования. Вероятно, плотное скопление кристаллов формируется по поверхности частиц сажи, которые выступают в качестве центров кристаллизации для кристаллогидратных структур.

Также следует отметить наличие плотных «склеенных» контактов между кристаллами (рис. 9, *a*), обеспечивающих увеличение плотности межфазной поверхности и, как следствие, прочности ангидритовой матрицы. Кроме того, на снимке (рис. 9, *a*) можно увидеть нехарактерные новообразования с вогнутыми поверхностями. На рис. 9, *b* представлена неоднородная структура гипсового камня с наличием как крупных, так и мелких кристаллов с точечными контактами между ними.

На рис. 10, *a* и *b* представлены снимки неупорядоченной структуры с наличием крупных пор и кристаллов с различной морфологией. Формирование структуры кристаллогидратов с различной морфологией и размерами обеспечивает повышенную пористость и, как следствие, снижение прочности ангидритовой матрицы.

Таким образом, в структуре гипсового камня имеются участки с плотноупакованными и хорошо сформированными кристаллами, предположительно по поверхности частиц сажи, что способствует формированию прочной структуры. Но в то же время имеются участки с неупорядоченной структурой, состоящей из кристаллов различных размеров и морфологии с точечными контактами между ними, что ведет к снижению прочности ангидритовой матрицы. Наличие участков с различной однородностью, очевидно, вызвано значительным разбросом частиц по размеру, их агрегированием с последующей потерей свойств и неравномерностью распределения в объеме матрицы.

Выводы

По результатам исследования показана эффективность применения водных дисперсий углеродных частиц на основе сажи и графита в качестве модифицирующих добавок в составе ангидритового вяжущего. Эффект от их действия сопоставим с наноглеродными соединениями, но стоимость их использования существенно ниже. Использование сажи в виде колеровочной пасты и графита – отхода производства обеспечивает повышение механических характеристик до 25% при оптимальном содержании добавки 0,001 и 0,005% соответственно. При этом

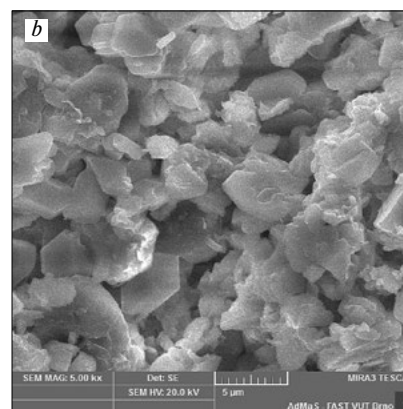
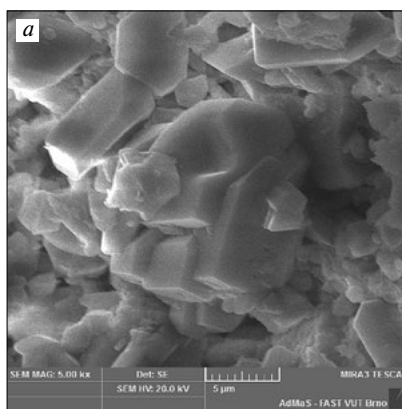


Рис. 9. Микроструктура ангидритового вяжущего с добавлением сажи: *a* – упорядоченное и плотное скопление хорошо сформированных кристаллов в виде послойного напластования (в центральной части снимка); *b* – неоднородная структура гипсового камня

Fig. 9. The microstructure of anhydrite binder with soot: *a* – orderly and dense accumulation of well-formed crystals in the form of layer-by-layer stratification (in the center); *b* – heterogeneous structure of gypsum stone

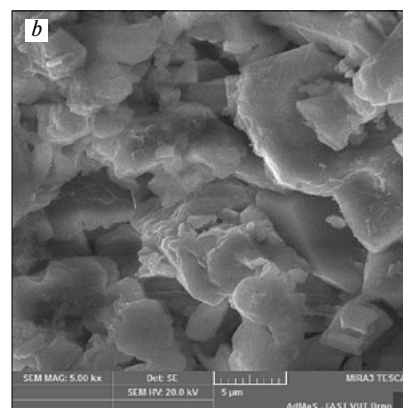
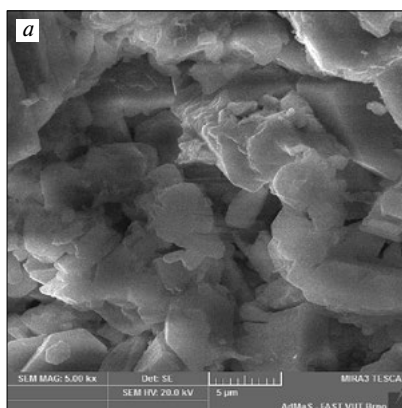


Рис. 10. Микроструктура ангидритового вяжущего с добавлением сажи: *a* и *b* – наличие крупных пор и кристаллов с различной морфологией

Fig. 10. The microstructure of anhydrite binder with soot: *a* and *b* – the presence of large pores and crystals with different morphology

neous structure of gypsum stone with the presence of both large and small crystals with point contacts between them.

Figures 10, *a* and *b* show images of a disordered structure with the presence of large pores and crystals with different morphology. The formation of the structure of crystalline hydrates with different morphology and sizes provides increased porosity and, as a consequence, a decrease in the strength of the anhydrite matrix.

Thus, in the structure of gypsum stone there are areas with close-packed and well-formed crystals, presumably along the surface of soot particles, which contributes to the formation of a strong structure. At the same time, there are areas with a disordered structure consisting of crystals of various sizes and morphology with point contacts between them, which leads to a decrease in the strength of the anhydrite matrix. The presence of areas with different uniformity is obviously caused by a significant difference of particles in size, their aggregation with subsequent loss of properties, and uneven distribution in the matrix volume.

Conclusion

The results of the study show the effectiveness of the use of aqueous dispersions of carbon particles based on soot

углеродные частицы выступают в качестве центров кристаллизации, по поверхности которых происходит активная кристаллизация растворенного вещества. Анализ результатов образцов с добавлением сажи, полученных ДСК и ИК-анализом, показал наличие изменений в окружении кристаллогидратных структур. В ходе микроструктурного анализа выявлено наличие как однородных, так и неоднородных участков структуры гипсового камня. При этом установлено наличие упорядоченного скопления хорошо сформированных и плотноупакованных кристаллов двуводного гипса, предположительно по поверхности частиц сажи, наличие кристаллов с вогнутыми поверхностями, а также наличие плотных «склеенных» контактов между кристаллами, обеспечивающих увеличение плотности межфазной поверхности и прочности ангидритовой матрицы. Введение в состав ангидритового вяжущего пластификатора в количестве 0,8% совместно с сажой обеспечивает повышение прочности до 45% на поздних сроках твердения и существенное понижение на ранних. Недостаточно высокий прирост механических показателей вызван значительным разбросом частиц по размеру, их агрегированием с последующей потерей свойств и неравномерностью распределения в объеме матрицы.

Список литературы

1. Sedaghatdoost A., Behfarnia K. Mechanical properties of Portland cement mortar containing multi-walled carbon nanotubes at elevated temperatures // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 176, pp. 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.095>
2. Летенко Д.Г., Мокрова М.В., Матвеева Л.Ю., Тихонов Ю.М. Влияние размерного распределения наномодифицированных частиц латекса на структуру гипсовых материалов // *Вестник гражданских инженеров*. 2019. № 4 (75). С. 95–101.
3. Деревянко В.Н., Чумак А.Г., Ваганов В.Е. Влияние наночастиц на процессы гидратации полуводного гипса // *Строительные материалы*. 2014. № 7. С. 22–24.
4. Alatawna A., Birenboim M., Nadiv R., Buzaglo M., Peretz-Damari S., Peled A., Regev O., Sripada R. The effect of compatibility and dimensionality of carbon nanofillers on cement composites // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 232. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117141>.
5. R.A. e Silva, P. de Castro Guetti, M.S. da Luz, F. Rouxinol, R. Valentim Gelamo. Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 149, pp. 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.146>
6. Liu Ji., Fu Ji., Yang Ya., Gu Ch. Study on dispersion, mechanical and microstructure properties of cement paste incorporating graphene sheets // *Construction*

and graphite as modifying additives in the composition of anhydrite binder. The effect of their action is comparable to nanocarbon compounds, but the cost of their use is significantly lower. The use of soot in the form of tinting paste and graphite, a production waste, provides an increase in mechanical characteristics up to 25% with an optimal additive content of 0.001% and 0.005%, respectively. In this case, carbon particles act as crystallization centers, on the surface of which the active crystallization of the solute occurs. The analysis of the results of the samples with soot obtained by DSC and IR analysis showed the presence of changes in the environment of crystalline hydrate structures. The microstructural analysis revealed the presence of both homogeneous and heterogeneous parts of the structure of gypsum stone. At the same time, the study established the presence of orderly accumulation of well-formed and close-packed crystals of calcium sulfate dihydrate, presumably over the surface of soot particles, the presence of crystals with concave surfaces, and the presence of dense “glued” contacts between the crystals, which increase the density of the interfacial surface and the strength of the anhydrite matrix. The introduction of an anhydrite binder plasticizer in an amount of 0.8% together with soot provides an increase of up to 45% in the late stages of hardening and a significant decrease in the early stages of hardening. The insufficiently high increase in mechanical indicators is caused by a significant difference of particles in size, their aggregation with subsequent loss of properties, and uneven distribution in the matrix volume.


References

1. Sedaghatdoost A., Behfarnia K. Mechanical properties of Portland cement mortar containing multi-walled carbon nanotubes at elevated temperatures. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 176, pp. 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.095>
2. Letenko D.G., Mokrova M.V., Matveeva L.Yu., Tikhonov Yu.M. The influence of the size distribution of nanomodified latex particles on the structure of gypsum materials // *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*. 2019. No. 4 (75), pp. 95–101. (In Russian).
3. Derevyanko V.N., Chumak A.G., Vaganov V.E. The effect of nanoparticles on hydration processes of semi-aquatic gypsum. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 7, pp. 22–24. (In Russian).
4. Alatawna A., Birenboim M., Nadiv R., Buzaglo M., Peretz-Damari S., Peled A., Regev O., Sripada R. The effect of compatibility and dimensionality of carbon nanofillers on cement composites. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 232. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117141>.
5. R.A. e Silva, P. de Castro Guetti, M.S. da Luz, F. Rouxinol, R. Valentim Gelamo. Enhanced properties of cement mortars with multilayer graphene nanoparticles. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 149, pp. 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.146>

- and Building Materials*. 2019. Vol. 199, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.006>
7. Ho V.D., Ng Ching-Tai, Coghlan C.J., Goodwin A., Mc Guckin C., Ozbakkaloglu T., Losic D. Electrochemically produced graphene with ultra large particles enhances mechanical properties of Portland cement mortar // *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 234. 117403. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117403>
 8. Заднепровский Р.П. Об эффективности и перспективах использования нанокремниевых микродобавок для строительных смесей // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2011. № 8 (151). С. 22–25.
 9. Гюльмисарян Т.Г., Капустин В.М. Дисперсные системы – основное сырье для производства технического углерода // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 4. С. 346.
 10. Козлов А.Н., Юрлов А.С. Физико-химические свойства, состав и структура частиц сажи // *Актуальные вопросы совершенствования технологий производства и переработки продукции сельского хозяйства*. 2017. № 19. С. 341–346.
 11. Булгаков Б.И., Танг В.Л., Александрова О.В. Влияние наноразмерных частиц сажи на прочность цементного камня в раннем возрасте // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2016. № 11. С. 18–22.
 12. Игнатова О.А., Макарова Н.В. Влияние ультрадисперсной добавки сажевого пигмента на свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2017. № 11–12 (707–708). С. 31–41.
 13. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Гордина А.Ф., Шайбадулина А.В., Саидова З.С., Протождяконова Т.Л., Бурьянов А.Ф., Никитина С.В. Модификация структуры и свойств гипсового вяжущего дисперсией технической сажи // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2019. Т. 17. № 1. С. 138–143.
 14. Султанова В.М., Пудов И.А. Исследование влияния графита на свойства гипсового вяжущего // *Наука, образование и культура*. 2019. № 5 (39). С. 5–9.
 15. M. del Mar Barbero-Barrera, N. Flores-Medina, V. Perez-Villar. Assessment of thermal performance of gypsum-based composites with revalorized graphite filler. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 142, pp. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.060>
 16. Medina N.F., Barbero-Barrera M.M., Bustamante R. Improvement of the properties of gypsum-based composites with recycled isostatic graphite powder from the milling production of molds for Electrical Discharge Machining (EDM) used as a new filler // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 107. 2016, pp. 17–27. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.194
 6. Liu Ji., Fu Ji., Yang Ya., Gu Ch. Study on dispersion, mechanical and microstructure properties of cement paste incorporating graphene sheets. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 199, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.006>
 7. Ho V.D., Ng Ching-Tai, Coghlan C.J., Goodwin A., Mc Guckin C., Ozbakkaloglu T., Losic D. Electrochemically produced graphene with ultra large particles enhances mechanical properties of Portland cement mortar. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 234. 117403. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117403>
 8. Zadneprovskii R.P. On the effectiveness and prospects of using nanocarbon microadditives for building mixtures. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka*. 2011. No. 8 (151), pp. 22–25. (In Russian).
 9. Gyul'misaryan T.G., Kapustin V.M. Dispersion systems – the main raw material for the production of carbon black. *Neftekhimiya*. 2016. Vol. 56. No. 4, p. 346. (In Russian).
 10. Kozlov A.N., Yurlov A.S. Physico-chemical properties, composition and structure of soot particles. *Aktual'nye voprosy sovershenstvovaniya tekhnologii proizvodstva i pererabotki produktsii sel'skogo khozyaistva*. 2017. No. 19, pp. 341–346. (In Russian).
 11. Bulgakov B.I., Tang V.L., Aleksandrova O.V. The influence of nanosized soot particles on the strength of cement stone at an early age. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2016. No. 11, pp. 18–22. (In Russian).
 12. Ignatova O.A., Makarova N.V. The effect of ultrafine soot pigment additives on the properties of gypsum-cement-pozzolanic binder. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2017. No. 11–12 (707–708), pp. 31–41. (In Russian).
 13. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Gordina A.F., Shaibadulina A.V., Saidova Z.S., Protod'yakonova T.L., Bur'yanov A.F., Nikitina S.V. Modification of the structure and properties of gypsum binder by dispersion of technical soot. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2019. Vol. 17. No. 1, pp. 138–143. (In Russian).
 14. Sultanova V.M., Pudov I.A. Study of the effect of graphite on the properties of gypsum binder. *Nauka, obrazovanie i kul'tura*. 2019. No. 5 (39), pp. 5–9. (In Russian).
 15. M. del Mar Barbero-Barrera, N. Flores-Medina, V. Perez-Villar. Assessment of thermal performance of gypsum-based composites with revalorized graphite filler. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 142, pp. 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.060>
 16. Medina N.F., Barbero-Barrera M.M., Bustamante R. Improvement of the properties of gypsum-based composites with recycled isostatic graphite powder from the milling production of molds for Electrical Discharge Machining (EDM) used as a new filler. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 107. 2016, pp. 17–27. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.194

17. Barbero-Barrera M.M., Medina N.F., Guardia-Martin C. Influence of the addition of waste graphite powder on the physical and microstructural performance of hydraulic lime pastes // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 149, pp. 599–611. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.156>
18. Medina N.F., Barbero-Barrera M.M., Jove-Sandoval F. Improvement of the mechanical and physical properties of cement pastes and mortars through the addition isostatic graphite // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 189, pp. 898–905. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.055>
19. Токарев Ю.В., Агеев А.В., Волков М.А., Кузьмина Н.В., Яковлев Г.И. Свойства и структура ангидритового вяжущего Ергачинского месторождения в присутствии фосфатных активаторов и алевролита // *Строительные материалы*. 2019. № 10. С. 46–52. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-775-10-46-52>
20. Яковлев Г.И., Федорова Г.Д., Полянских И.С. Высокопрочный бетон с дисперсными добавками // *Промышленное и гражданское строительство*. 2017. № 2. С. 35–42.
21. Левашова А.К., Сычева Л.И. Влияние природы пластификатора на свойства ангидритового вяжущего // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30. № 7 (176). С. 58–60.
17. Barbero-Barrera M.M., Medina N.F., Guardia-Martin C. Influence of the addition of waste graphite powder on the physical and microstructural performance of hydraulic lime pastes. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 149, pp. 599–611. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.156>
18. Medina N.F., Barbero-Barrera M.M., Jove-Sandoval F. Improvement of the mechanical and physical properties of cement pastes and mortars through the addition isostatic graphite. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 189, pp. 898–905. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.055>
19. Tokarev Yu.V., Ageev A.V., Volkov M.A., Kuzmina N.V., Yakovlev G.I. Properties and structure of anhydrite binder of Ergachinsky deposit in the presence of phosphate activators and aleurolite. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 10, pp. 46–52. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-775-10-46-52>
20. Yakovlev G.I., Fedorova G.D., Polyanskikh I.S. High strength concrete with dispersed additives. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2017. No. 2, pp. 35–42. (In Russian).
21. Levashova A.K., Sycheva L.I. The effect of the nature of the plasticizer on the properties of anhydrite binder. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2016. Vol. 30. No. 7 (176), pp. 58–60. (In Russian).

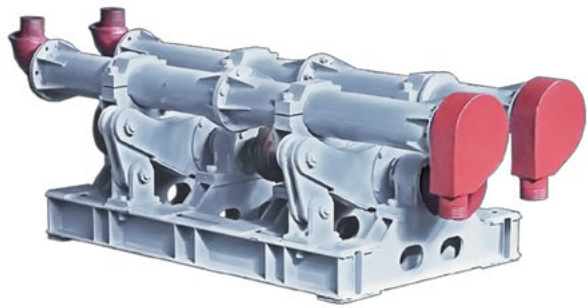
Реклама



Активатор
измельчение активация синтез

Российские промышленные и лабораторные шаровые мельницы интенсивного помола.


Центробежные эллиптические мельницы



Высокая производительность при низком энергопотреблении

- *смешение компонентов
- *получение сухих смесей
- *помол наполнителей
- *активация цемента
- *подготовка шихты
- *помол пигментов

Лабораторные планетарные мельницы



Мельницы для пробоподготовки
Высокоинтенсивная обработка

Мельницы, другое оборудование и результаты помола материалов на www.activator.ru

Новосибирск,
Софийская 14, оф 17
630056, Новосибирск 56, а/я 141
Тел: +7 (3845) 71 0 61
+7 960 780 77 06
e-mail: zhm.activator@gmail.com



2-4 ИЮНЯ 2020
РОСТОВ-НА-ДОНУ. РОССИЯ
Marins Park Hotel Rostov

2-4 on JUNE, 2020
ROSTOV-ON-DON. RUSSIA
Marins Park Hotel Rostov



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

KERAMTEX



СПЕЦИАЛЬНЫЙ ПРОЕКТ: СИМПОЗИУМ «НАУКА – КЕРАМИЧЕСКОМУ ПРОИЗВОДСТВУ»

SPECIAL PROJECT: SYMPOSIUM «THE SCIENCE – FOR CERAMIC PRODUCTION»

Партнеры МИАП KERAMTEX / KERAMTEX' partners



**Посещение завода «Донской кирпич» и предприятий ГК UNITILE
«Шахтинская плитка» и «Шахтинские смеси»**

Visit to brick-plant «Donskoy kirpich» and The Unitile Group of Companies
Уникальный Музей кирпича / the brick Museum

**Гала ужин с вручением профессиональных наград,
ресторан «Усадьба Голицыных», Банкет Холл**

Ceramic awards dinner, restaurant «Golitsyn Estate», Banket Hall



IACE CHINA 2020

The 13th Shanghai International Advanced Ceramics Exhibition & Conference

March 24th~26th, 2020

Shanghai World Expo Exhibition Center



The Leading Trade Fair
for Advanced Ceramics Industry

Organizer



Tel: +86 20 8327 6369/6389

+86 4000 778 909

Email: iacechina@unifair.com

iacechina@unirischina.com

Д.А. КАЛАБИНА¹, инженер (аспирант) (4450539@gmail.com), Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru); Р. ДРОХИТКА², д-р техн. наук (drochitka.r@fce.vutbr.cz); В.П. ГРАХОВ¹, д-р экон. наук (rector@istu.ru); Г.Н. ПЕРВУШИН¹, д-р техн. наук (isfzo@istu.ru), К.А. БАЖЕНОВ¹, магистрант (Kirillbazhenov100@gmail.com), В.В. ТРОШКОВА¹, магистрант (viktorrrya@gmail.ru)

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

² Технический университет г. Брно (60200, Чехия, г. Брно, ул. Вевери, д. 95)

Реологическая активация фторангидритовых композиций эфирами поликарбоксилата

Целью данного исследования являлось снижение водовязущего отношения и повышение физико-механических характеристик композиций на основе техногенного ангидрита для расширения области их использования. Авторами была изучена зависимость физико-механических свойств высокопрочных и облегченных вспученным перлитовым песком фторангидритовых композиций при введении в них пластификатора на основе эфиров поликарбоксилата, допированного многослойными углеродными нанотрубками. Результаты лабораторных экспериментов показывают, что введение в композицию 2% водного раствора поликарбоксилатного пластификатора привело к снижению водопотребности смесей, увеличению прочности затвердевшего камня на растяжение при изгибе на 20%, при сжатии – на 46% по сравнению с контрольным образцом. Кроме того, вследствие уплотнения структуры разработанных композиций повысилась водостойкость материала (на 28%) и снизилось водопоглощение. Улучшение физико-механических характеристик произошло за счет изменения морфологии кристаллогидратных образований, увеличения площади контакта между новообразованиями вследствие синергетического эффекта от совместного воздействия на структуры многослойных углеродных нанотрубок и эфиров карбоксилата, что подтверждается результатами микроструктурного анализа образцов. Рентгеновский микроанализ аморфных новообразований в структуре матрицы позволил установить формирование гидросиликатов кальция, которые обеспечивают дополнительный прирост прочности материала. Разработанные композиции могут использоваться при устройстве самонивелирующихся высокопрочных стяжек и полов с пониженной теплопроводностью.

Ключевые слова: фторангидрит, перлит, поликарбоксилат, композиционные вяжущие, нанотрубки.

Для цитирования: Калабина Д.А., Яковлев Г.И., Дрохитка Р., Грахов В.П., Первушин Г.Н., Баженов К.А., Трошкова В.В. Реологическая активация фторангидритовых композиций эфирами поликарбоксилата // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 38–47. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-38-47>

D.A. KALABINA¹, Engineer (Postgraduate Student) (4450539@gmail.com), G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru); R. DROCHITKA², Doctor of Sciences (Engineering); V.P. GRAKHOV¹, Doctor of Sciences (Economic) (rector@istu.ru), G.N. PERVUSHIN¹, Doctor of Sciences (Engineering) (isfzo@istu.ru), K.A. BAZHENOV¹, Student (Kirillbazhenov100@gmail.com), V.V. TROSHKOVA¹, Student (viktorrrya@gmail.ru)

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

² Brno Technical University (95, Vevery Street, Brno, 60200, Czech Republic)

Rheological Activation of Fluoroanhydrite Compositions with Polycarboxylate Esters

The aim of this study was to reduce the water-binding ratio and increase the physico-mechanical characteristics of compositions based on technogenic anhydrite in order to expand the field of their use. The authors studied the dependence of the physico-mechanical properties of high-strength and lightweight fluoroanhydrite compositions upon the introduction of a plasticizer based on polycarboxylate esters, doped with multi-walled carbon nanotubes. The results of the experiments show that the introduction of a 2% aqueous plasticizer solution into the composition led to a decrease in the water demand of the mixtures, an increase in the tensile strength of the set cement by 20% and the compressive strength by 46% compared to the control sample. In addition, due to the compaction of the structure of the obtained compositions, water absorption decreased and the water resistance of the material increased (by 28%). The improvement of physical and mechanical characteristics was due to a change in the morphology of crystalline hydrate formations, an increase in the contact area between new formations due to the synergistic effect of the combined effect on the structures of multilayer carbon nanotubes and carboxylate esters, which is confirmed by analysis of the microstructure of the samples. X-ray microanalysis of amorphous neoplasms in the matrix structure made it possible to establish the formation of calcium hydrosilicates, which provide an additional increase in the strength of the material. The developed compositions can be used in the construction of self-leveling high-strength screeds and floors with reduced thermal conductivity.

Keywords: fluoroanhydrite, perlite, polycarboxylate, plasticizer, nanotubes, microstructure.

For citation: Kalabina D.A., Yakovlev G. I., Drochitka R., Grakhov V. P., Pervushin G.N., Bazhenov K.A., Troshkova V.V. Rheological activation of fluoroanhydrite compositions with polycarboxylate esters. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 38–47. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-38-47>

Количество воды затворения, необходимой для осуществления реакций гидратации гипсового и ангидритового вяжущего, на практике сильно превышает для обеспечения удобоукладываемости смесей. Избыточная вода частично испаряется, образуя капиллярные поры, либо остается в затвердевшем камне в виде заполненных микропор или ад-

The amount of mixing water required for hydration reactions of gypsum and anhydrite binder is greatly exceeded in practice to ensure workability of mixtures. Excess water partially evaporates, forming capillary pores, or remains in the set cement in the form of filled micropores or adsorption layers [1]. Both of these structural defects reduce the operational charac-

сорбционных прослоек [1]. Оба эти дефекта структуры снижают эксплуатационные характеристики материала, что подтверждено многократными исследованиями [2].

Для устранения таких дефектов разработаны способы снижения водовязущего отношения. Наиболее эффективным и распространенным является введение в вяжущее ПАВ – поверхностно-активных водорастворимых веществ, которые могут оказывать водоредуцирующее действие (так называемые разжижители) или осуществлять реологическую активацию (пластификаторы) [3]. Считается, что молекулы ПАВ освобождают воду из ее адсорбционных твердодобных слоев [4].

В гипсовые и ангидритовые вяжущие вместе с водой затворения вводятся пластификаторы на меламинформальдегидной основе – Melment F15G; сульфонафталинформальдегидного типа С-3, СП-1 [5], карбоксилатного типа Melflux 5581F, Master Glennium SKY 591, Sika Visco Crete-5 Neu [6, 7].

Поликарбоксилатный суперпластификатор считается наиболее эффективным диспергатором материалов на основе цемента, а также демонстрирует высокую способность диспергировать частицы гипса [8–10]. Введение водного раствора эфиров поликарбоксилата способствует увеличению прочности [11–13], снижению водопотребности [14, 15] и повышению подвижности смесей [16]. Высокая удобоукладываемость смесей, модифицированных эфирами поликарбоксилата, позволяет значительно расширить область их использования и делает их пригодными для применения в устройстве самонивелирующихся стяжек полов на основе гипсов и ангидритов.

Имеется разработка самонивелирующихся смесей на основе фосфогипса с добавлением сульфата алюмината кальция и гранулированных доменных шлаков, что позволило получить прочность в возрасте 1 сут на сжатие 6 МПа, на растяжение при изгибе 2,5 МПа [17].

В работе [18] предлагается легкая теплозвукоизоляционная сухая смесь, включающая в себя гипсовое вяжущее, пенополистирольные гранулы, модификаторы и регулирующие добавки. Характеристики смеси: плотность 610 кг/м³; теплопроводность 0,11 Вт/(м·°С), водостойкость 0,87; прочность при сжатии 1,5 МПа (через 2 сут). Также разработан высокопрочный пол (предлагаемый как высокопрочная стяжка над теплоизоляционным слоем) на основе гипсового вяжущего, кварцевого песка и добавок со следующими характеристиками: плотность 2100 кг/м³; теплопроводность 0,72 Вт/(м·°С); водостойкость 0,98; прочность при сжатии 25 МПа (через 6 сут). Время высыхания и твердения обоих составов – 3 сут.

Запатентован способ получения ангидритового вяжущего из техногенного ангидрита Полевского криолитового завода [19]. Полученное вяжущее имеет предел прочности при сжатии 27 МПа, сроки схватывания: начало – 10 мин, конец – 20 мин. Высокие прочностные показатели достигнуты использовани-

теристиками материала, как подтверждено повторными исследованиями [2].

Для устранения таких дефектов, некоторые методы были разработаны для уменьшения водобиндерного отношения. Наиболее эффективным и распространенным является введение поверхностно-активных водорастворимых веществ, которые могут оказывать водоредуцирующее действие (так называемые разжижители) или осуществлять реологическую активацию (пластификаторы) [3]. Молекулы ПАВ освобождают воду из ее адсорбционных твердодобных слоев [4].

Меламинформальдегидные пластификаторы вводят в гипс и ангидритовые вяжущие вместе с водой затворения – Melment F15G; сульфонафталинформальдегидного типа С-3, СП-1 [5], карбоксилатного типа Melflux 5581F, Master Glennium SKY 591, Sika Visco Crete-5 Neu [6, 7].

Поликарбоксилатный суперпластификатор считается наиболее эффективным диспергатором материалов на основе цемента, а также демонстрирует высокую способность диспергировать частицы гипса [8–10]. Введение водного раствора эфиров поликарбоксилата способствует увеличению прочности [11–13], снижению водопотребности [14, 15] и повышению подвижности смесей [16]. Высокая удобоукладываемость смесей, модифицированных эфирами поликарбоксилата, позволяет значительно расширить область их использования и делает их пригодными для применения в устройстве самонивелирующихся стяжек полов на основе гипсов и ангидритов.

Имеется разработка самонивелирующихся смесей на основе фосфогипса с добавлением сульфата алюмината кальция и гранулированных доменных шлаков, что позволило получить прочность в возрасте 1 сут на сжатие 6 МПа, на растяжение при изгибе 2,5 МПа [17].

В работе [18] предлагается легкая теплозвукоизоляционная сухая смесь, включающая в себя гипсовое вяжущее, пенополистирольные гранулы, модификаторы и регулирующие добавки. Характеристики смеси: плотность 610 кг/м³; теплопроводность 0,11 Вт/(м·°С), водостойкость 0,87; прочность при сжатии 1,5 МПа (после 2 сут). Также разработан высокопрочный пол (предлагаемый как высокопрочная стяжка над теплоизоляционным слоем) на основе гипсового вяжущего, кварцевого песка и добавок со следующими характеристиками: плотность 2100 кг/м³; теплопроводность 0,72 Вт/(м·°С); водостойкость 0,98; прочность при сжатии 25 МПа (после 6 сут). Время высыхания и твердения обоих составов – 3 сут.

Запатентован способ получения ангидритового вяжущего из техногенного ангидрита Полевского криолитового завода [19]. Полученное вяжущее имеет предел прочности при сжатии 27 МПа, сроки схватывания: начало – 10 мин, конец – 20 мин. Высокие прочностные показатели достигнуты использовани-

ем. Целью данного исследования было уменьшение водобиндерного отношения и увеличение физико-механических характеристик флуорангидритовых составов для расширения их области применения. В ходе работы было изучено влияние пластификатора на основе водного раствора поликарбоксилатных эфиров, модифицированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок на свойства высокопрочных и легких

ем сульфата калия в качестве ускорителя твердения в количестве 1% от массы ангидрита и поликарбоната в качестве суперпластификатора в количестве 0,4% от массы техногенного ангидрита.

Целью данного исследования являлось снижение водовяжущего отношения и повышение физико-механических характеристик фторангидритовых композиций для расширения области их использования. В ходе работы было изучено влияние пластификатора на основе водного раствора эфиров поликарбоната DC-5, допированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок на свойства высокопрочной и облегченной вспученным перлитовым песком композиции на основе техногенного ангидрита [20], а именно фторангидрита – отхода производства плавиковой кислоты. Известно, что применение отходов промышленных производств является одной из первоочередных задач строительного материаловедения, поэтому разработка композиций на основе фторангидрита представляется актуальной с точки зрения снижения себестоимости изделий и экологической нагрузки в местах скопления отходов [21]. Кроме того, недавние исследования показали [22], что объемы выбросов при производстве портландцемента составляют примерно 5–7% от мирового объема выбросов углекислого газа. На каждый произведенный килограмм портландцемента приходится от 0,66 до 0,82 кг CO₂. Поэтому замещение портландцементов вяжущими на основе сульфаткальциевых отходов является важной технологической задачей.

Материалы и методы исследования

Для приготовления композиций в эксперименте использовался порошкообразный фторангидрит компании «ГалоПолимерПермь», соответствующий ТУ 5744-132-05807960–98.

Химический состав фторангидрита представлен в табл. 1.

В качестве сверхлегкого заполнителя использовался вспученный перлитовый песок (ГОСТ 10832–2009) с насыпной плотностью 98,9 кг/м³. Химический состав вспученного перлитового песка приведен в табл. 2.

Дисперсионный анализ, проведенный на лазерном анализаторе SALD-7500nano Shimadzu [20], показал, что средний размер частиц вспученного перлитового песка составляет 65 мкм, до 72% частиц вспученного перлитового песка имеют размеры до 100 мкм. Средний диаметр частиц молотого фторангидрита составляет 10,5 мкм, также присутствует нанодисперсная составляющая со средним размером частиц 140 нм.

В эксперименте применялся суперпластификатор DC-5 (ТУ 2493-001-68708012–2014), представляющий собой водный раствор эфиров поликарбоната, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками. Использование карбоната, допированного углеродными нанотрубками, способствует проявлению синергетического эффекта от совместного воздействия на структуру фторангидрито-

Таблица 1

Table 1

**Химический состав фторангидрита, %
Chemical composition of fluoroanhydrite, %**

CaO	SO ₃	CaF ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
35–36,5	Не менее 45 Not less than 45	2,2–5	2,6–3,4	0,5–0,7	0,2–0,95

Таблица 2

Table 2

**Химический состав вспученного перлитового песка, %
Chemical composition of expanded perlite sand, %**

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CaO + Mg ₂ O + Fe ₂ O ₃
73	15	4,7	5	2,3

expanded perlite sand compositions based on technogenic anhydrite [20], namely, fluoroanhydrite, a waste product of hydrofluoric acid.

The use of industrial waste is known to be one of the primary tasks of building materials science; therefore, the development of fluoroanhydrite-based compositions seems relevant from the point of view of reducing the cost of products and environmental load in places of waste accumulation [21]. In addition, recent studies have shown [22] that emissions from the production of Portland cement are approximately 5–7% of global carbon dioxide emissions. Each kilogram of Portland cement produced produces between 0.66 and 0.82 kg of CO₂. Therefore, the replacement of Portland cement with binders based on calcium sulfate waste is an important technological task.

Materials and methods

For producing a high-strength binder, powdered fluoroanhydrite was used, which is a waste product of hydrofluoric acid produced by “HaloPolymer,” corresponding to TS 5744-132-05807960–98.

The chemical composition of fluoroanhydrite is given in Table 1.

Expanded perlite sand (GOST 10832–2009) with a bulk density of 98.9 kg/m³ was used in the experiment. The chemical composition of expanded perlite sand is given in Table 2.

Dispersion analysis [20] showed that the average particle size of the expanded perlite sand is 65 μm, up to 72% of the particles of the expanded sand have sizes up to 100 μm. The average particle diameter is 10.5 μm. It is necessary to note the presence of a nanodispersed component in the composition of fluoroanhydrite with the average particle size of 140 nm.

The experiment used a superplasticizer DC-5, which is an aqueous solution of polycarboxylate esters modified with multi-walled carbon nanotubes (TS 2493-001-68708012–2014). The use of carboxylate doped with carbon nanotubes contributes to the manifestation of a synergistic effect from the joint action of two components of the modifying additive on the structure of the fluoroanhydrite matrix. In addition, carboxylate esters cover the surface of carbon nanotubes with functional groups providing chemical affinity with the binder matrix.

вой матрицы двух компонентов модифицирующей добавки. Кроме того, эфиры карбоксилата покрывают поверхность углеродных нанотрубок функциональными группами, обеспечивающими химическое сродство с вяжущей матрицей.

Механические испытания полученных композиций проводились на прессе серии ПГМ-100МГ4 в соответствии с ГОСТ 8462–85 «Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе» и ГОСТ 23789–79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний». Для определения минералогического состава исходных материалов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3. Исследование распределения частиц по размерам в используемых материалах определялось с помощью лазерного анализатора SALD-7500nano Shimadzu. Исследования микроструктуры полученной композиции выполнены на микроскопе MIRA3 TESCAN в исследовательском центре AdMaS Технического университета Брно. ИК-спектроскопический анализ проводился на ИК-Фурье-спектрометре IRAffinity-1 Shimadzu. Определение теплопроводности производилось с помощью прибора ИТП-МГ4-100 (ООО «СКБ Стройприбор», Челябинск).

Определение физико-механических характеристик композиций

Для определения физико-механических показателей композиции приготавливались в следующем порядке: фторангидрит затворялся водным раствором, содержащим 2–3% активатора гидратации фосфата натрия [23] и 2% суперпластификатора DC-5. В облегченных составах вспученный перлит вводился в готовое фторангидритовое тесто для обеспечения лучшего сцепления поверхности заполнителя с матрицей вяжущего [24] и исключения насыщения перлитового песка водным раствором фосфата натрия.

Составы исследуемых композиций представлены в табл. 3.

Для определения прочностных характеристик исследуемых составов изготавливались образцы-балочки размерами 40×40×160 мм, которые первые 7 сут твердели при 100% влажности, а затем до возраста 28 сут – при нормальных условиях. С целью обеспечения достоверности результатов испытания образ-

Mechanical tests of the obtained composites were carried out on a press of the PGM-100MG4 series in accordance with GOST 8462–85 и GOST 23789–79. To determine the mineralogical composition of the source materials, an X-ray diffractometer DRON-3 was used. The distribution of particle sizes in the used materials was determined using a SALD-7500nano Shimadzu laser analyzer. The microstructure of the obtained composition was studied on a MIRA3 TESCAN microscope at AdMaS research center of the Technical University of Brno. IR spectroscopic analysis was performed on an IRAffinity-1 Shimadzu FT-IR spectrometer. The thermal conductivity was determined using an ИТП-МГ4-100 device (SKB Stroypribor LLC, Chelyabinsk).

Analysis of physical and mechanical characteristics of compositions

To determine the physico-mechanical parameters, the compositions were prepared in the following order: fluo-

Таблица 3
Table 3

Состав исследуемых композиций
The compounds of the studied compositions

Композиция Composition	Состав композиции Compounds
1	Фторангидрит, затворенный 3% водным раствором фосфата натрия Fluoroanhydrite tempered with a 3% aqueous solution of sodium phosphate
2	Фторангидрит, затворенный водным раствором, содержащим 3% фосфата натрия и 2% пластификатора DC-5 Fluoroanhydrite tempered with an aqueous solution containing 3% of sodium phosphate and 2% of DC-5 superplasticizer
3	Фторангидрит, затворенный 3% водным раствором фосфата натрия с введением 50% вспученного перлитового песка (по объему сухого вещества) Fluoroanhydrite tempered with a 3% aqueous solution of sodium phosphate, 50% of expanded perlite sand added (by dry volume)
4	Фторангидрит, затворенный водным раствором, содержащим 3% фосфата натрия и 2% пластификатора DC-5, с введением 50% вспученного перлитового песка (по объему сухого вещества) Fluoroanhydrite tempered with an aqueous solution containing 3% of sodium phosphate and 2% of DC-5 superplasticizer, 50% of expanded perlite sand added (by dry volume)

Таблица 4
Table 4

Влияние пластификатора DC-5 на свойства фторангидритовых композиций
The effect of the DC-5 plasticizer on the properties of the fluoroanhydrite composition

Композиция Composition	Прочность на 28 сут, МПа Strength after 28 days, MPa		Водовяжущее отношение Water binder attitude	Средняя плотность, кг/м ³ Average density, kg/m ³	Кoeffициент размягчения Softening coefficient	Водопоглощение, % Water absorption, %	Кoeffициент теплопроводности, Вт/(м·°C) Coefficient of thermal conductivity, W/(m·°C)
	На растяжение при изгибе Tensile bending	При сжатии Compressive					
1	9,66	32,4	0,27	2023	0,71	5,6	0,715
2	11,67	42,5	0,2	2193	0,91	1,9	0,721
3	4,65	12,1	0,6	1344	0,52	20,4	0,38
4	5,6	17,5	0,35	1594	0,67	10,6	0,473

**Таблица 5
Table 5**

**The setting time of the compositions
Сроки схватывания исследуемых композиций**

Композиция Composition	Сроки схватывания, мин Setting time, minutes	
	начало start of setting	конец end of setting
1	133	257
2	237	288
3	319	463
4	340	478

цы для определения водостойкости материала до возраста 28 сут оставались во влажной среде, затем помещались в воду на 1 сут. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение в композицию пластификатора позволило увеличить прочность образцов на растяжение при изгибе на 20%, при сжатии – на 30–46%. Кроме того, за счет уплотнения составов значительно улучшились показатели по водопоглощению материала, водостойкость выросла на 28% по сравнению с композициями без пластификатора.

Влияние пластификатора на сроки схватывания композиций приведено в табл. 5. Из полученных данных видно, что введение пластификатора замедлило схватывание композиций. В частности, начало схватывания наступает на 1,5 ч позже для высокопрочной композиции и на 20 мин – для композиции, облегченной вспученным перлитовым песком, по сравнению с контрольными образцами. Конец схватывания наступает позже на 30 мин (для высокопрочного состава) и 15 мин (для облегченного). Несмотря на снижение скорости схватывания, пластифицированные составы соответствуют техническим требованиям по устройству самонивелирующихся стяжек полов.

Эксперименты, проведенные на основе фторангидрита, использованного через 7 сут после выхода из реактора, показали более высокие прочностные характеристики затвердевшего камня и ускорение сроков схватывания композиций (табл. 6). Они приготавливались на основе фторангидрита, затворенного водным раствором, содержащим 2% суперпластификатора и 3% фосфата натрия.

roanhydrite was tempered with an aqueous solution containing 2–3% activator of hydration of sodium phosphate [23] and 2% DC-5 superplasticizer. In lightweight formulations, expanded perlite was added into the finished fluoroanhydrite dough to provide better adhesion of the aggregate surface to the binder matrix [24] and eliminating saturation of perlite sand with an aqueous solution of sodium phosphate. The compounds of the studied compositions are presented in table 3.

To determine the strength characteristics of the studied compositions, beam samples with dimensions of 40×40×160 mm were made, which hardened for the first 7 days in a 100% humid environment and then under normal conditions until the age of 28 days. In order to ensure the reliability of the test results, for determining the water resistance of the material the samples remained in a humid environment up to the age of 28 days and then placed in water for 1 day. The test results are shown in table 4.

Thus, it can be concluded that adding the plasticizer into the composition made it possible to increase the tensile bending strength of the samples by 20% and compressive strength by 30–46%. In addition, due to compaction of the compositions, the indicators of water absorption and water resistance significantly improved. So, water resistance has increased by 28% compared with compositions without plasticizer.

The effect of the plasticizer on the setting time of the compositions is given in table 5. From the data obtained, adding the plasticizer can be seen to have slowed the setting of the compositions. In particular, the setting starts 1.5 hours later for the high-strength composition and 20 minutes later for the composition lightened with expanded perlite sand compared to the control samples. The end of the setting occurs 30 (for high strength composition) and 15 minutes (for lightweight composition) later. Despite the reduction in setting speed, plasticized compositions comply with the technical requirements for the construction of self-leveling floor screeds.

The experiments based on fluoroanhydrite, used 7 days after leaving the reactor, showed higher strength characteristics of the set cement and accelerated setting time of the compositions (Table 6). They were prepared on the basis of fluoroanhydrite sealed with an aqueous solution containing 2% superplasticizer and 3% sodium phosphate.

The increase in the strength and setting speed of compositions based on a fresh batch of fluoroanhydrite can be

**Таблица 6
Table 6**

**Сравнение физико-механических показателей высокопрочных композиций на основе фторангидрита с возрастом 7 и 90 дней
Comparison of the physical and mechanical properties of high strength fluoroanhydrite-based compositions, aged 7 and 90 days**

Композиция на основе фторангидрита с возрастом Fluoroanhydrite-based composition with age	Прочность на 28-е сут, МПа Strength after 28 days, MPa		Сроки схватывания, мин Setting time, minutes	
	на растяжение при изгибе tensile bending	на сжатие compressive	начало start	конец end
3 мес / 3 months (90 days)	11,67	42,5	237	288
7 сут / 7 days	12,19	43,5	37	75

Таблица 7
Table 7

Физико-механические характеристики пластифицированных композиций с различным содержанием фосфата натрия
Physico-mechanical characteristics of plasticized compositions with different contents of sodium phosphate

Содержание фосфата натрия, % Content of sodium phosphate	Предел прочности, МПа Strength, MPa				Сроки схватывания Setting time	
	на растяжение при изгибе tensile bending		при сжатии compressive		начало start	конец end
	7 сут after 7 day	28 сут after 28 days	7 сут after 7 day	28 сут after 28 days		
0	3,02	9,46	14,68	37,11	> 3 час > 3 hr	–
3	10,23	12,19	34,88	43,5	37 мин 37 min	1 ч 15 мин 1 hr 15 min
5	10,91	10,36	42,43	42,12	2 ч 21 мин 2 hr 21 min	2 ч 57 мин 2 hr 57 min
10	9,15	9,06	37,2	37,32	2 ч 26 мин 2 hr 26 min	2 ч 56 мин 2 hr 56 min
15	8,98	9	36,7	36,41	4 ч 16 мин 4 hr 16 min	> 7 ч > 7 hr

Повышение прочности и скорости схватывания композиций на основе свежей партии фторангидрита можно объяснить его повышенной активностью, обусловленной, вероятно, более высоким содержанием растворимого ангидрита. Результаты ИК-спектроскопии старого и свежего образцов фторангидрита (рис. 1), проведенной в области частот 4000–400 см⁻¹ с помощью спектрометра IRAffinity-1 Shimadzu FT-IR, показывают увеличение интенсивности линий поглощения у свежего фторангидрита и их смещение в область более низких частот: $\nu=1197,79$ до $1199,72$ и $1087,85$ до $1091,71$ см⁻¹. Основное волновое число трехмесячного фторангидрита, соответствующее группе Si–O, по интенсивности превосходит группу SO₄. В свежем составе наблюдается большее содержание сульфатной группы по отношению к силикатной фазе, что приводит к росту активности и более высокой конечной прочности материала на основе свежего фторангидрита.

В ходе экспериментов было выявлено полное отсутствие высолообразования в виде кристаллического сульфата натрия на поверхности пластифицированных образцов. Поэтому с целью выявления оптимального содержания фосфата натрия в высокопрочной пластифицированной композиции были проведены исследования ее свойств с вариацией концентрации фосфата натрия от 0 до 15% (табл. 7). При этом высолообразование было отмечено на поверхности образцов, содержащих 10 и 15% фосфата натрия.

Увеличение концентрации водного раствора фосфата натрия с 3 до 5% привело к росту прочности композиции при сжатии в возрасте 7 сут на 22%. Однако, как видно из таблицы, даль-

explained by its increased activity, which is probably due to a higher content of soluble anhydrite. The results of IR spectroscopy of old and fresh samples of fluoroanhydrite (Fig. 1) conducted in the frequency range 4000–400 cm⁻¹ using a spectrometer IRAffinity-1 Shimadzu FT-IR, show an increase in the intensity of absorption lines in fresh fluoroanhydrite and their shift to lower frequencies: $\nu=1197,79$ to $1199,72$ and $1087,85$ to $1091,71$ cm⁻¹. The basic wave number of 3-month old fluoroanhydrite corresponding to the Si–O group exceeds the group SO₄ in intensity. In the fresh composition, there is a higher content of the sulfate group relative to the silicate phase, which leads to an increase in activity and a higher final strength of the material based on fresh fluoroanhydrite.

During the experiments, there was a complete absence of efflux in the form of crystalline sodium sulfate on the surface of plasticized samples. Therefore, in order to identify the optimal content of sodium phosphate in a high-

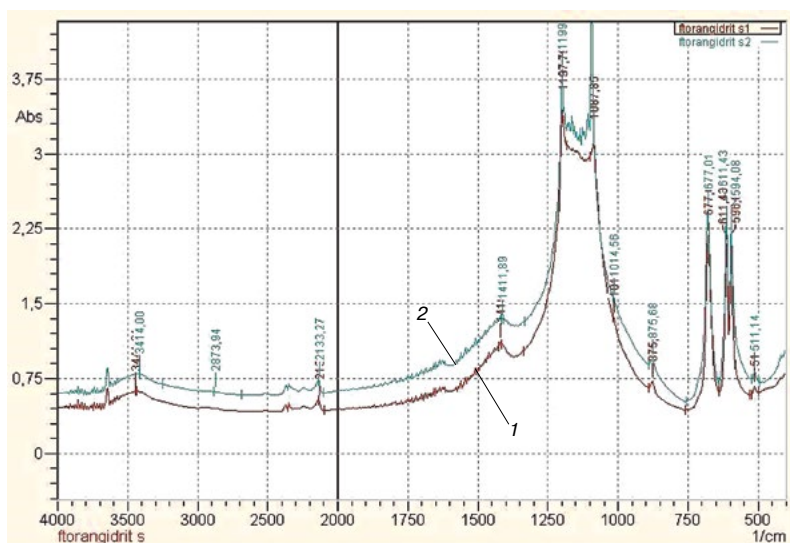


Рис. 1. ИК-спектры фторангидрита в возрасте: 3 мес (1) и 7-дневного (2)
Fig. 1. IR-spectra of fluoroanhydrite at the age of: 3 months (1) and 7 days (2)

нейшего роста прочности образцов с содержанием фосфата натрия 5% и более не происходило. Таким образом, повышение концентрации водного раствора фосфата натрия свыше 5% оказалось неэффективным.

Физико-химические исследования структуры композиции

Исследования микроструктуры полученной композиции выполнены на микроскопе MIRA3 TESCAN в исследовательском центре AdMaS Технического университета Брно. На рис. 2 видно, что в пластифицированной композиции наблюдается формирование более плотной структуры с изменением морфологии кристаллогидратных образований (рис. 2, *b*) и преобладанием в ней крупных блоков монокристаллов гипса (рис. 2, *c*).

На рис. 3, *a, b* в контактной зоне между вспученным перлитом и фторангидритовой матрицей видно, что связь между ними обеспечивается за счет физического сцепления.

strength plasticized composition, studies of its properties were carried out with a variation in the concentration of sodium phosphate from 0 to 15% (Table 7). In this case, efflorescence was observed on the surface of samples containing 10 and 15% sodium phosphate.

An increase in the concentration of an aqueous solution of sodium phosphate from 3 to 5% led to an increase in compressive strength of the composition at the age of 7 days by 22%. However, as it can be seen from the table, further growth in the strength of samples with a sodium phosphate content of 5% or more did not occur. Thus, increasing the concentration of an aqueous solution of sodium phosphate more than 5% was ineffective.

Physico-chemical studies of the structure of the composition

Studies of the microstructure of the resulting composition were performed using a MIRA3 TESCAN microscope at the AdMaS Research Center of the Technical University of Brno. Figure 2 shows that the plasticized composition has a denser structure formed with the

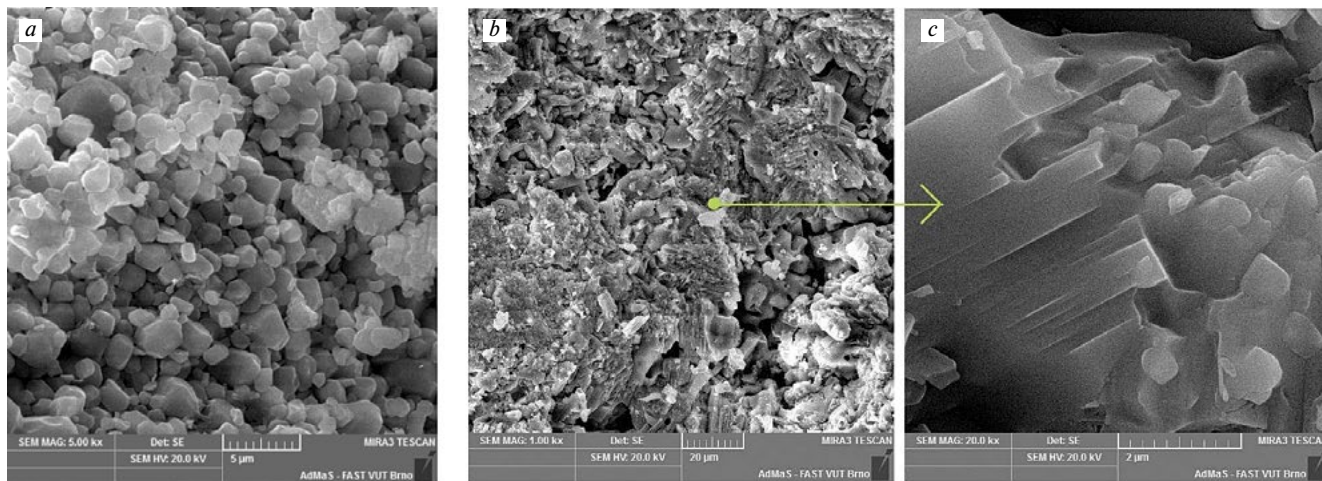


Рис. 2. Микроструктура высокопрочной фторангидритовой матрицы при 5000-кратном увеличении: *a* – без пластификатора; *b* – с пластификатором DC-5; *c* – фрагмент микроструктуры при 20000-кратном увеличении

Fig. 2. Microstructure of a high strength fluorohydrate matrix at 5000× magnification: *a* – without plasticizer; *b* – with DC-5 plasticizer; *c* – 20000-fold microstructure fragment

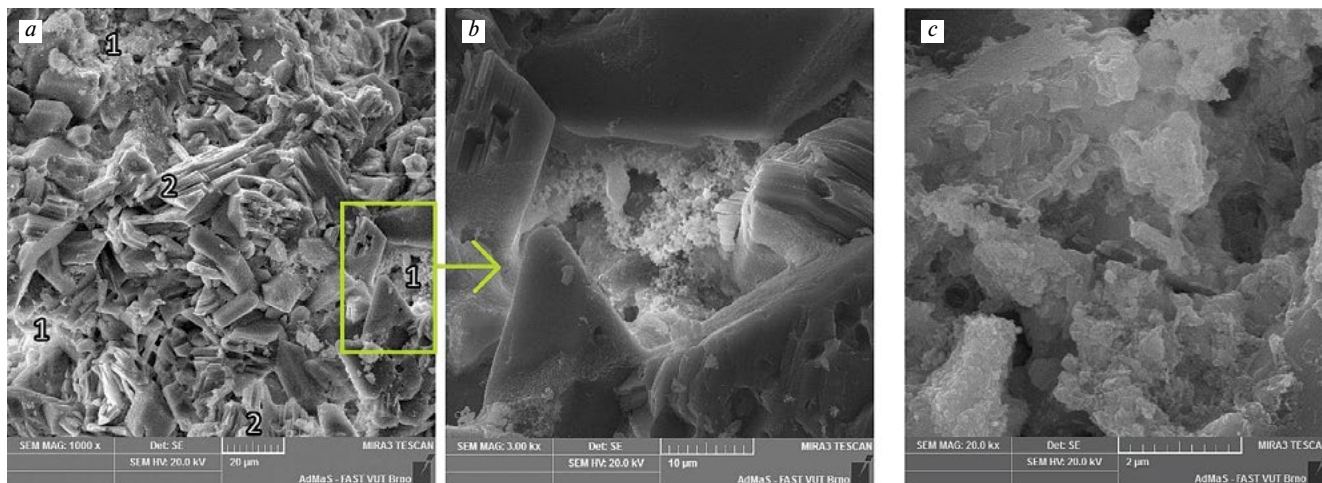


Рис. 3. Микроструктура пластифицированной композиции со вспученным перлитом: *a* – при увеличении в 1000 раз; *b* – область включения частицы перлитового песка; *c* – фрагмент микроструктуры с включением перлитового песка; 1 – области включения частиц перлита; 2 – кристаллы гипса

Fig. 3. Microstructure of the plasticized composition with expanded perlite: *a* – 1000× magnification; *b* – perlite sand particle inclusion region; *c* – microstructure fragment with inclusion of perlite sand; Tagging: 1 – perlite sand particle inclusion region; 2 – gypsum crystals

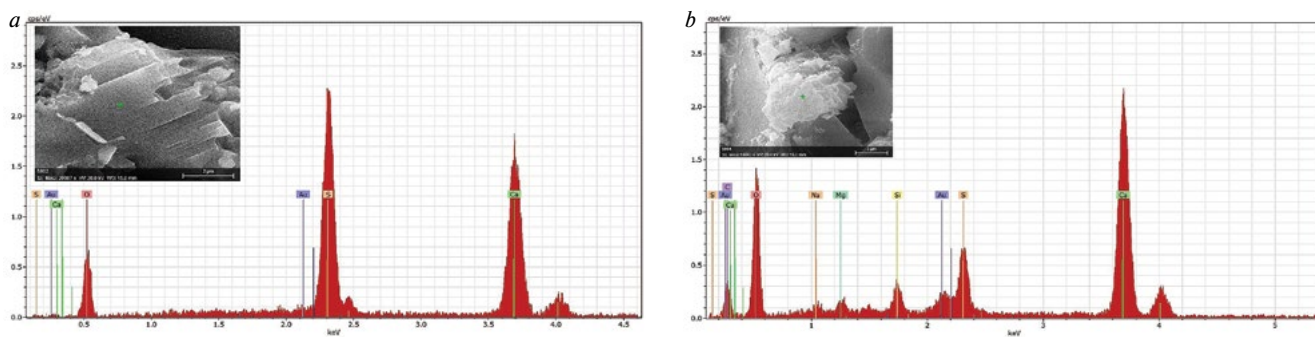


Рис. 4. Рентгеновский микроанализ микроструктуры пластифицированных композиций: *a* – на поверхности кристаллогидратов; *b* – на поверхности аморфных структур

Fig. 4. X-ray microanalysis of the microstructure of plasticized compositions: *a* – on the surface of crystalline hydrates; *b* – on the surface of amorphous structures

Химическое взаимодействие, происходящее на границе контакта фторангидритовой матрицы и поверхности вспученного перлитового песка в пластифицированной композиции, приводит к возникновению аморфных новообразований (рис. 3, *c*), способствующих улучшению сцепления между кристаллогидратами в затвердевшем вяжущем.

Рентгеновский микроанализ композиций позволил идентифицировать кристаллы гипса (рис. 4, *a*), а также наличие в аморфных новообразованиях атомов кальция Ca, кремния Si, кислорода O (рис. 4, *b*), что позволяет говорить об образовании гидросиликатов кальция, обеспечивающих дополнительный прирост прочности композиции.

Заклучение

Таким образом, введение в композицию 2% водного раствора пластификатора на основе эфиров поликарбоксилата, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками, привело к повышению удобоукладываемости смесей и снижению их водопотребности на 26% для высокопрочного состава и на 52% для облегченного. Кроме того, за счет изменения морфологии кристаллогидратных образований и увеличения площади контакта между ними произошло значительное уплотнение структуры материала, что подтверждается анализом микроструктуры образцов.

Вследствие уплотнения структуры композиций значительно снизилось водопоглощение и повысилась водостойкость материала. Прочность на растяжение при изгибе увеличилась на 20%, при сжатии – на 46% по сравнению с контрольным образцом.

Разработанные композиции могут использоваться при устройстве самонивелирующихся высокопрочных стяжек и полов с пониженной теплопроводностью.

Список литературы

1. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
2. Vumanis G., Zorica J., Bajare D., Korjamins A. Effect of water-binder ratio on properties of phosphogypsum

changing morphology of crystalline hydrate formations (Fig. 2, *b*) and the predominance of large blocks of monolithic gypsum crystals in it (Fig. 2, *c*).

In Figure 3, *a*, *b* in the contact zone between the expanded perlite and the fluoroanhydrite matrix, the connection between them can be seen to be ensured by physical cohesion.

The chemical interaction that occurs at the interface between the fluoroanhydrite matrix and the surface of the expanded perlite sand in the plasticized composition leads to the appearance of amorphous new formations (Fig. 3, *c*) that improve the adhesion between crystalline hydrates in the hardened binder.

An X-ray microanalysis of the compositions made it possible to identify gypsum crystals (Fig. 4, *a*) as well as the presence of Ca, Si, and O atoms in amorphous new formations (Fig. 4, *b*), which suggests the formation of calcium hydrosilicates providing an additional increase in the strength of the composition.

Conclusion

Thus, the introduction of a 2% aqueous solution of a plasticizer based on polycarboxylate esters modified with multi-walled carbon nanotubes into the composition led to an increase in workability of mixtures and a decrease in their water demand by 26% for a high-strength composition and 52% for a lightweight one. In addition, due to a change in the morphology of crystalline hydrate formations and an increase in the contact area between them, a significant densification of the material structure occurred, which is confirmed by analysis of the microstructure of the samples.

Due to the compaction of the structure of the compositions, water absorption significantly reduced and the water resistance of the material increased (by 28%). The tensile bending strength increased by 20%, and the compressive strength by 46% compared with the control sample.

The developed compositions can be used in the construction of self-leveling high-strength screeds and floors with reduced thermal conductivity.

References

1. Akhverdov I.N. Osnovy fiziki betona [Fundamentals of concrete physics]. Moscow: Stroyizdat, 1981. 464 p.

- binder. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 660 012071 doi:10.1088/1757-899X/660/1/012071
3. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Технопроект, 1998. 768 с.
 4. Хозин В.Г., Майсурадзе Н.В., Мустафина А.Р., Корнянен М.Е. Влияние химической природы пластификаторов на свойства гипсового теста и камня // *Строительные материалы*. 2019. № 10. С. 35–39. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-775-10-35-39>
 5. Гайфуллин А.Р., Рахимов Р.З., Халиуллин М.И., Стоянов О.В. Влияние суперпластификаторов на свойства композиционных гипсовых вяжущих // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. № 5. С. 119–121.
 6. Федорова В.В., Сычева Л.И. Влияние пластифицирующих добавок на свойства гипсовых вяжущих // *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. Т. XXIX. № 7. С. 78–80.
 7. Пустовгар А.П., Бурьянов А.Ф., Василик П.Г. Особенности применения гиперпластификаторов в сухих строительных смесях // *Строительные материалы*. 2010. № 12. С. 62–65.
 8. Hongbo Tan, Xiufeng Deng, Benqing Gu, Baoguo Ma, Shuqiong Luo, Zhenzhen Zhi, Yulin Guo, Fubing Zou. Effect of borax and sodium tripolyphosphate on fluidity of gypsum paste plasticized by polycarboxylate superplasticizer // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 176, pp. 394–402. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.005>
 9. Neuville M., Bossis G., Persello J., Volkova O., Boustingory P., Mosquet M., Rheology of a gypsum suspension in the presence of different superplasticizers. *Journal of Rheology*. 2012. Vol. 56 (2), pp. 435–451. DOI: 10.1122/1.3693272
 10. Guan B.H., Ye Q.Q., Zhang J.L., Lou W.B., Wu Z.B. Interaction between alphasulfate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process. *Cement and Concrete Research*. 2010. Vol. 40 (2), pp. 253–259. DOI: 10.3390/ma12010163
 11. Редлих В.В., Кудряков А.И. Гипсовые смеси с пластификаторами и дисперсными минеральными добавками. *Материалы 56-й научно-технической конференции студентов и молодых ученых*. 2010. С. 98–101.
 12. Sakthieswaran N., Sophia M. Effect of superplasticizers on the properties of latex modified gypsum plaster // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 179, pp. 675–691. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.150>
 13. Wei Pan, Peiming Wang. Effect of compounding of sodium tripolyphosphate and super plasticizers on the hydration of α -calcium sulfate hemihydrate // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*. 2011. Vol. 26. Iss. 4, pp. 737–744. DOI: 10.1007/s11595-011-0303-4
 2. Bumanis G., Zorica J., Bajare D., Korjamins A. Effect of water-binder ratio on properties of phosphogypsum binder. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 660 012071 doi:10.1088/1757-899X/660/1/012071
 3. Batrakov V.G. Modifitsirovannye betony. Teoriya i praktika [Modified concrete. Theory and practice]. Moscow: Tekhnoproekt. 1998. 768 p.
 4. Khozin V.G., Maysuradze N.V., Mustafina A.R., Kornyanen M.E. Influence of the chemical nature of plasticizers on the properties of gypsum paste and stone. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 10, pp. 35–39. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-775-10-35-39>
 5. Gaifullin A.R., Rakhimov R.Z., Khaliullin M.I., Stoyanov O.V. The effect of superplasticizers on the properties of composite gypsum binders. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2013. Vol. 16. No. 5, pp. 119–121. (In Russian).
 6. Fedorova V.V., Sycheva L.I. The effect of plasticizing additives on the properties of gypsum binders. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2015. Vol. XXIX. No. 7, pp. 78–80. (In Russian).
 7. Pustovgar A.P., Bur'yanov A.F., Vasilik P.G. Features of the use of hyperplasticizers in dry building mixes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 12, pp. 62–65. (In Russian).
 8. Hongbo Tan, Xiufeng Deng, Benqing Gu, Baoguo Ma, Shuqiong Luo, Zhenzhen Zhi, Yulin Guo, Fubing Zou. Effect of borax and sodium tripolyphosphate on fluidity of gypsum paste plasticized by polycarboxylate superplasticizer. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 176, pp. 394–402. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.005>
 9. Neuville M., Bossis G., Persello J., Volkova O., Boustingory P., Mosquet M., Rheology of a gypsum suspension in the presence of different superplasticizers. *Journal of Rheology*. 2012. Vol. 56 (2), pp. 435–451. DOI: 10.1122/1.3693272
 10. Guan B.H., Ye Q.Q., Zhang J.L., Lou W.B., Wu Z.B. Interaction between alphasulfate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process. *Cement and Concrete Research*. 2010. Vol. 40 (2), pp. 253–259. DOI: 10.3390/ma12010163
 11. Redlikh V.V., Kudyakov A.I. Gypsum mixtures with plasticizers and dispersed mineral additives. *Materials of the 56th scientific and technical conference of students and young scientists*. 2010, pp. 98–101. (In Russian).
 12. Sakthieswaran N., Sophia M. Effect of superplasticizers on the properties of latex modified gypsum plaster. *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 179, pp. 675–691. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.150>
 13. Wei Pan, Peiming Wang. Effect of compounding of sodium tripolyphosphate and super plasticizers on the hydration of α -calcium sulfate hemihydrate. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*. 2011.

14. Поторочина С.А., Новикова В.А., Гордина А.Ф. Влияние поликарбоксилатного пластификатора на технические параметры гипса // *Вестник науки и образования Северо-Запада России*. 2015. Т. 1. № 3. С. 14–19.
15. EP3176141A1. European Patent Office. Plasticizer composition for producing gypsum boards / Daniel Martin. 2015 <https://patents.google.com/patent/EP3176141A1/en>.
16. Müller M., Hampel Ch. Multi-functional polymers for increased gypsum board production efficiency. *20th International Building Materials Conference «Ibausil»*. 2018. Band 2, pp. 96–104.
17. Qiang Wang, Ruiquan Jia. A novel gypsum-based self-leveling mortar produced by phosphorus building gypsum // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 226, pp. 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.289>
18. Долгорев В.А., Долгорев А.В., Ремнев В.В. Легкие строительные смеси для теплоизоляции пола жилых помещений. *Материалы IV семинара Волгоград-2008*. 24–26 сентября 2008. Волгоград. С. 60–64.
19. Патент РФ 2382743. Способ получения ангидритового вяжущего / Пурескина О.А., Гашкова В.И., Петров Н.С., Катyshev С.Ф. Заявл. 08.12.2008. Оpubл. 27.02.2010.
20. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Грахов В.П., Калабина Д.А., Гордина А.Ф., Гинчицкая Ю.Н., Баженов К.А., Трошкова В.В., Дрохитка Р., Хозин В.Г. Конструкционно-теплоизоляционный материал на основе высокопрочного ангидритового вяжущего // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2019. Т. 17. № 1. С. 144–151. DOI: 10.22213/2410-9304-2019-1-144-151
21. Федорчук Ю.М. Разработка способов вовлечения сульфаткальциевых отходов фтороводородных производств в круговорот промышленного использования // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2013. № 11-2, С. 151–155.
22. Sedira N., Castro-Gomes J., Kastiukas G., Zhou X., Vargas A. A review on mineral waste for chemical-activated binders: mineralogical and chemical characteristics. *Journal of Mining Science*. 2017. Vol. 24, pp. 29–58. DOI: 10.5277/msc172402
23. Yakovlev G.I., Tulegenova A.V., Pervushin G.N., Keriene J., Gordina A.F., Bazhenov K.A., Ali Elsayed Elrefaei. Multifunctional admixture used for activating fluoroanhydrite. *20th International Building Materials Conference «Ibausil»*. 2018. Band 2, pp. 559–568.
24. Яковлев Г.И., Калабина Д.А., Грахов В.П., Бурьянов А.Ф., Гордина А.Ф., Баженов К.А., Никитина С.В. Фторангидридовые композиции с легким наполнителем на основе вспученного перлитового песка // *Строительные материалы*. 2019. № 5. С. 57–61. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-57-61>
- Vol. 26. Iss. 4, pp. 737–744. DOI: 10.1007/s11595-011-0303-4
14. Potorochina S.A., Novikova V.A., Gordina A.F. The effect of polycarboxylate plasticizer on the technical parameters of gypsum. *Vestnik nauki i obrazovaniya Severo-Zapada Rossii*. 2015. Vol. 1. No. 3, pp. 14–19. (In Russian).
15. EP3176141A1. European Patent Office. Plasticizer composition for producing gypsum boards / Daniel Martin. 2015 <https://patents.google.com/patent/EP3176141A1/en>.
16. Müller M., Hampel Ch. Multi-functional polymers for increased gypsum board production efficiency. *20th International Building Materials Conference «Ibausil»*. 2018. Band 2, pp. 96–104.
17. Qiang Wang, Ruiquan Jia. A novel gypsum-based self-leveling mortar produced by phosphorus building gypsum. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 226, pp. 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.289>
18. Dolgorev V.A., Dolgorev A.V., Remnev V.V. Light-weight building mixes for floor insulation. *Materials of the IV Seminar Volgograd-2008*. September 24–26, 2008. Volgograd, pp. 60–64. (In Russian).
19. Patent RF 2382743. The method of obtaining anhydrite binder. Pureskina O.A., Gashkova V.I., Petrov N.S., Katyshev S.F. Declared 08.12.2008. Published 02.27.2010. (In Russian).
20. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Grakhov V.P., Kalabina D.A., Gordina A.F., Ginchitskaya Yu.N., Bazhenov K.A., Troshkova V.V., Drokhitka R., Khozin V.G. Structural and heat-insulating material based on high-strength anhydrite binder. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2019. Vol. 17. No. 1, pp. 144–151. DOI: 10.22213/2410-9304-2019-1-144-151 (In Russian).
21. Fedorchuk Yu.M. Development of methods for involving calcium sulfate waste from hydrogen fluoride industries in the cycle of industrial use. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovaniy*. 2013. No. 11-2, pp. 151–155. (In Russian).
22. Sedira N., Castro-Gomes J., Kastiukas G., Zhou X., Vargas A. A review on mineral waste for chemical-activated binders: mineralogical and chemical characteristics. *Journal of Mining Science*. 2017. Vol. 24, pp. 29–58. DOI: 10.5277/msc172402
23. Yakovlev G.I., Tulegenova A.V., Pervushin G.N., Keriene J., Gordina A.F., Bazhenov K.A., Ali Elsayed Elrefaei. Multifunctional admixture used for activating fluoroanhydrite. *20th International Building Materials Conference «Ibausil»*. 2018. Band 2, pp. 559–568.
24. Yakovlev G.I., Kalabina D.A., Grakhov V.P., Buryanov A.F., Gordina A.F., Bazhenov K.A., Nikitina S.V. Fluoro-anhydrite compositions with a light filler based on expanded perlite sand. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2019. No. 5, pp. 57–61. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-57-61>

А.Н. ГУМЕНЮК¹, инженер (аспирант), начальник отдела инновационного развития (aleksandr-gumenyuk2017@yandex.ru), И.С. ПОЛЯНСКИХ¹, канд. техн. наук (irina_maeva@mail.ru), Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (isfzo@istu.ru), А.Ф. ГОРДИНА¹, канд. техн. наук (afspirit@yandex.ru), Ф.Е. ШЕВЧЕНКО¹, бакалавр (gism56@mail.ru); И.С. БАЖЕНОВА², инженер (lomapi1111@yandex.ru)

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

² ООО «Мегаполис» (426011, г. Ижевск, Пушкинская ул., 279а, оф. 1)

Синергетический эффект при введении техногенных добавок в гипсовую композицию

Проведен сравнительный анализ физико-механических и физико-химических свойств модифицированного гипсового камня и контрольного состава. Приведены результаты исследования, выявившего синергетический эффект при влиянии добавок легкоплавкой мелкодисперсной глины и дисперсного отхода ТЭК (топливно-энергетического комплекса) в виде технической серы на свойства гипсового камня после термической обработки. Определено, что при совместном введении добавок в гипсовую матрицу в процессе затворения с последующей термической обработкой изделий прочность и водостойкость образцов оптимального состава GM-3 повышаются, и на 7 сут прочность составляет 11,5 МПа при прочности контрольного состава 8,28 МПа. Установлено, что частицы серы и алеврولита активно участвуют в процессе структурообразования гипсового камня, создавая условия для формирования аморфных, нерастворимых новообразований, уплотняющих структуру и изменяющих компонентный состав композита, комплексно воздействуя на эксплуатационные свойства. Полученный материал является перспективным для получения штучных изделий, применяемых при устройстве ограждающих и несущих конструкций.

Ключевые слова: алевролит, синергетический эффект, гипсовая матрица, техническая сера, гидратационные структуры, новообразования, дисперсные добавки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ИжГТУ им. М.Т. Калашникова в рамках научного проекта ПИА/20-67-04.

Для цитирования: Гуменюк А.Н., Полянских И.С., Яковлев Г.И., Гордина А.Ф., Шевченко Ф.Е., Баженова И.С. Синергетический эффект при введении техногенных добавок в гипсовую композицию // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 48–55. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-48-55>

A.N. GUMENYUK¹, Engineer, Head of Innovation Development (aleksandr-gumenyuk2017@yandex.ru), I.S. POLYANSKIKH¹, Candidate of Sciences (Engineering) (irina_maeva@mail.ru), G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru), A.F. GORDINA¹, Candidate of Sciences (Engineering) (gism56@mail.ru), F.E. SHEVCHENKO², Engineer, I.S. BAZHENOVA¹, Bachelor

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

² Megapolis OOO (of. 1, 279a, Pushkinskaya Street, 4 Izhevsk, 26011, Russian Federation)

Synergistic Effect during the Introduction of Human-Induced Additives in the Gypsum Composition

The presented article focuses on the comparative analysis of the physicochemical and physicochemical properties of the modified gypsum stone and the control compositions. The paper presents the results of a study of the synergistic effect manifested by the influence of additives of fusible finely dispersed clay (siltstone) and dispersed waste powder of the fuel and energy industry in the form of industrial sulfur on the properties of gypsum stone after heat treatment. Analyzing the results showed that along with the joint introduction of additives into the gypsum composition during the mixing process, followed by heat treatment of the products, the strength and water resistance of the final samples increase, for sample GM-3 the strength is 11.7 MPa in 7 days, but for the sample without any additives the strength is 8.28 MPa. Sulfur and siltstone particles are actively involved in the structure formation of gypsum stone, creating conditions for a complex influence due to the modifying effect, which appears as a change in the structure and properties of the composite.

Keywords: siltstone, heat treatment, synergistic effect, gypsum matrix, industrial sulfur, hydration structures, new formations, dispersed additives.

The work was carried out at the financial support by Kalashnikov Izhevsk State Technical University within the framework of the grant no PIA/20-67-04.

For citation: Gumenyuk A.N., Polyanskikh I.S., Yakovlev G.I., Gordina A.F., Shevchenko F.E., Bazhenova I.S. Synergistic effect during the introduction of human-induced additives in the gypsum composition. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 48–55. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-48-55>

Несмотря на распространенность гипсового вяжущего как сырьевого материала и повышенный интерес к нему в прошлые годы, на данный момент наблюдается снижение количества исследований в области применения сырья, обусловленное нестабильным качеством, а также использованием технического гипса, конкурентоспособность которого выше, чем у природного материала [1].

Общеизвестно, что критическим недостатком гипсовых изделий является низкая стойкость к воздействию влаги; с другой стороны, гипсовые изделия

Despite the prevalence of gypsum binder as a raw material and increased interest in it in previous years, at the moment there is a decrease in the number of studies in the field of using raw materials due to unstable quality as well as the use of industrial gypsum, the competitiveness of which is higher than that of the natural material [1].

It is well known that a critical disadvantage of gypsum products is their low resistance to moisture. On the other hand, gypsum products have much higher density and thermal conductivity than similar ones [2, 3].

имеют гораздо более высокие значения плотности и теплопроводности, чем аналогичные [2, 3].

На современном строительном рынке сформировалась тенденция роста применения экологически чистых материалов и изделий, позволяющих решать задачи понижения энергоёмкости, не нанося при этом вреда окружающей среде. Рассматривая гипсовые материалы и изделия в свете экологических тенденций, можно заключить, что они являются наиболее предпочтительными в сравнении с другими обширно применяемыми в строительстве [4].

В основном гипс считается экологичным материалом за счет своих физико-химических свойств: по химическому составу он нетоксичен и не содержит вредных примесей; в процессе переработки в окружающую среду не выделяются токсичные вещества; кислотность составляет $pH=5,5$, гипс является диэлектриком [5].

Исходя из представленных фактов современные исследования сфокусированы на стабилизации эксплуатационных характеристик конечного продукта за счет применения комплекса минеральных добавок и внесения изменений в технологический процесс изготовления изделий [6].

С целью изменения физико-технических свойств гипсового камня в современных исследованиях [7] определилась тенденция к применению комплекса минеральных добавок, способных к проявлению синергетического эффекта.

На сегодняшний день в исследованиях в области модификации изделий на сульфатном вяжущем применяется техническая сера и глинистые горные породы [8–10]. При этом, основываясь на исследованиях [9, 10], можно говорить о том, что применение добавок технической серы и алевролита по отдельности способствует повышению физико-технических свойств на 20–30%.

Основываясь на эффективности применения данных добавок, а также оценивая их физико-химические свойства, исследованные в работах [11–13], была выдвинута гипотеза о возможности проявления синергетического эффекта от совместного введения глинистой горной породы алевролита и отхода топливно-энергетического комплекса технической серы.

Глинистая горная порода (алевролит) является легкоплавкой глиной, обладающей способностью вспучиваться при нагревании до температуры 1050–1250°C [14].

Техническая сера, получаемая при очистке природного газа и нефти, является полиморфным аллотропным элементом S_8 и содержит небольшие примеси оксидов серы и сажи (менее 0,01%) [13]. Как известно из предыдущих исследований по применению технической серы в полимербетонах [10], она обладает положительными свойствами, такими как низкая электро- и теплопроводность, гидрофобность и инертность к кислым и щелочным средам.

Полученная из расплава (при 180°C) твердая сера [10] содержит в определенных количествах три

В современном строительном рынке, гипс является одним из экологически чистых материалов и при его использовании не наносит вреда окружающей среде. С экологической точки зрения гипсовые материалы предпочитают другим распространенным строительным материалам [4].

Физико-химические свойства гипса уникальны, химический состав не токсичен, без вредных примесей и при его переработке не выделяются вредные вещества, $pH=5,5$, гипс является диэлектриком.

На основании представленных фактов, современные исследования уделяют особое внимание стабилизации эксплуатационных характеристик конечного продукта за счет применения комплекса минеральных добавок и внесения изменений в технологический процесс производства изделий [6].

Для изменения физических и технических свойств гипсового камня, современные исследования [7] выявляют тенденцию к применению комплекса минеральных добавок, способных к проявлению синергетического эффекта.

Современные исследования в области модификации изделий на сульфатном вяжущем используют промышленную серу и глинистые горные породы [8–10]. Кроме того, на основании исследований [9, 10], можно сказать, что применение промышленной серы и алевролита по отдельности способствует повышению физических и технических свойств на 20–30%.

На основании эффективности применения этих добавок, а также оценивая их физико-химические свойства, исследованные в работах [11–13], была выдвинута гипотеза о возможности проявления синергетического эффекта от совместного введения глинистой горной породы алевролита и отхода топливно-энергетического комплекса технической серы.

Глинистая горная порода (алевролит) является легкоплавкой глиной, обладающей способностью вспучиваться при нагревании до температуры 1050–1250°C [14].

Техническая сера, получаемая при очистке природного газа и нефти, является полиморфным аллотропным элементом S_8 и содержит небольшие примеси оксидов серы и сажи (менее 0,01%) [13]. Как известно из предыдущих исследований по применению технической серы в полимербетонах [10], она обладает положительными свойствами, такими как низкая электро- и теплопроводность, гидрофобность и инертность к кислым и щелочным средам.

Полученная из расплава (при 180°C) твердая сера [10] содержит в определенных количествах три

В современном строительном рынке, гипс является одним из экологически чистых материалов и при его использовании не наносит вреда окружающей среде. С экологической точки зрения гипсовые материалы предпочитают другим распространенным строительным материалам [4].

Raw materials and methods

Для изготовления образцов и сравнительного анализа, в исследовании использовалась промышленная сера

аллотропные формы (полимерная, кристаллическая – циклооктосера и активные аллотропические разновидности). Количественные соотношения данных форм могут меняться в зависимости от ряда условий, представленных в исследовании [14]. Было доказано, что применение данных форм в массе минерального материала позволяет повысить его физико-технические свойства за счет структурных и химических изменений [15].

По результатам представленного анализа исследований можно сделать вывод о потенциальной возможности синергетического взаимодействия технической серы и легкоплавкой глины алевролита при температурной обработке в массе гипсового камня [16].

Сырьевые материалы и методы исследований

Для изготовления составов и сравнительного анализа использовался в качестве воздушного вяжущего гипс Г4 производства ООО «Гипсополимер», соответствующий ГОСТ 125–79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия». Для модификации гипсового камня применялись две минеральные добавки с повышенной реакционной способностью при низкотемпературной обработке.

В ходе эксперимента контрольный состав сравнивался с составами, модифицированными технической серой и обожженным алевролитом. В табл. 1 представлены экспериментальные составы полученных образцов.

Для определения оптимального соотношения добавок и их количества в предлагаемых составах было проведено исследование исходных материалов.

Определение гранулометрического состава дисперсных добавок, среднего диаметра сырьевых компонентов осуществлялось с помощью лазерного анализатора размеров частиц SALD модели SALD-7500 nano.

В целях изучения изменений в физико-химическом составе искусственного камня на основе модифицированной гипсовой смеси был проведен комплекс исследований, включающий растровую электронную микроскопию, ИК-спектроскопию и дифференциально-термический метод анализа.

cially available gypsum G4 manufactured by Gypsopolymer LLC, which corresponds to GOST 125–79 “Gypsum binders. Specifications”.

Gypsum stone was modified with two mineral additives with increased reactivity at low temperature processing. Results were compared for compositions with minerals additives and without them. The obtained results are in the table 1.

To determine the proportion of additives in compositions their properties were established.

The particle size distribution of the dispersed additives and the average diameter of the raw components were determined using a laser particle size analyzer SALD, SALD-7500 nano.

In order to study the changes in the physicochemical composition of artificial stone based on a modified gypsum mixture, a complex of studies was conducted, including scanning electron microscopy, IR spectroscopy, and differential thermal analysis methods.

The microstructure of the modified gypsum stone was studied using a scanning electron microscope TESCAN MIRA3 XMU used to obtain microstructure images of high and ultra-high resolution.

Infrared spectroscopy of the samples was performed on an IRAffinity-1 IR Fourier spectrophotometer that records the spectra of various substances in the wavelength range from 4000 to 450 cm^{-1} . The spectrophotometer error on the scale of wave numbers is $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

In order to comprehensively study physicochemical changes, we used the method of differential thermal analysis of the samples of control and modified gypsum stones, including thermogravimetric analysis (TGA), the method of differential thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC). These studies were carried out on a TGA / DSC1 thermal analyzer produced by Mettler-Toledo Vostok CJSC. Environment: measurement interval 60–1100°C, heating rate 30 deg/min, platinum crucibles, working medium – air. The particle sizes of siltstone, determined on a laser analyzer using a surface-active additive in the form of a wetting agent are shown in Fig. 1.

Siltstone mainly contains: 6–12% of iron oxide, 2–3% of alkaline oxides, and up to 3% of organic impurities [14].

Экспериментальные составы
Experimental compositions

Маркировка составов Compositions	ТПСД, % (г) Sulfur, % (g)	Гипс Г4, % (г) Gypsum G4, % (g)	Обожженный алевролит, % (г) Burned siltstone, % (g)	Вода (% от массы вяжущего) Water (% depends on binder mass)
Контрольный Control	0	100 (1200)	0	0,59
GM-1	10 (120)	100 (1200)	2 (24)	0,59
GM-2	15 (180)	100 (1200)	5 (60)	0,59
GM-3	20 (240)	100 (1200)	7 (84)	0,61
GM-4	25 (300)	100 (1200)	10 (120)	0,84

Таблица 1
Table 1

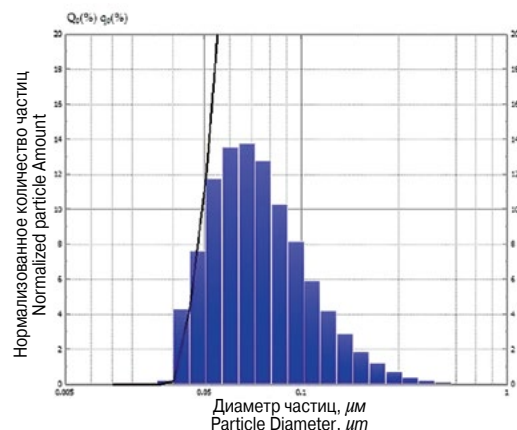


Рис. 1. Результаты лазерного гранулометрического анализа размеров частиц алевролита

Fig. 1. Results of laser particle size analysis of siltstone particle sizes

Таблица 2
Table 2

**Компонентный состав и физические характеристики технической серы (по паспорту производителя)
Constituents and physical properties of industrial sulfur (values from manufacturer documents)**

Наименование показателя Characteristic	Единица измерения Measurement units	Результат испытания Results	Метод испытания Test
Форма гранул Shape	–	Полусферическая Semi-circle	Визуально By eye
Массовая доля гранул диаметром 2–7 мм Weight content of particles with diameter within 2,0–7,0 mm	%	94,9	п. 6.2.1 ТУ 2112-144-31323949–2010 Specifications 2112-144-31323949–2010 Paragraph 6.2.1
Насыпная плотность Volume weight	г/см ³ g/sm ³	1,3	п. 6.2.2 ТУ 2112-144-31323949–2010 Specifications 2112-144-31323949–2010 Paragraph 6.2.2
Массовая доля серы Weight content of sulfur	%	99,99	ГОСТ 127.2 (раздел 2) GOST 127.2 (part 2)
Массовая доля золы Weight content of ash	%	0,005	ГОСТ 127.2 (раздел 3) GOST 127.2 (part 3)
Массовая доля органических веществ Weight content of organic	%	0,005	ГОСТ 127.2 (раздел 5) GOST 127.2 (part 5)
Массовая доля кислот в пересчете на серную кислоту Weight content of acids expressed as sulphuric acid	%	0,0003	ГОСТ 127.2 (раздел 4) GOST 127.2 (part 4)
Массовая доля воды Weight content of water	%	0,01	п. 6.2.3 ТУ 2112-144-31323949–2010 Specifications 2112-144-31323949–2010 Paragraph 6.2.3

Микроструктура модифицированного гипсового камня изучалась посредством растрового электронного микроскопа TESCAN MIRA3 XMU, используемого для получения снимков микроструктуры высокого и сверхвысокого разрешения.

Инфракрасная спектроскопия образцов производилась на ИК-Фурье-спектрофотометре “IRAffinity-1”, регистрирующем спектры различных веществ в диапазоне длин волн от 4000 до 450 см⁻¹. Погрешность спектрофотометра по шкале волновых чисел составляет ± 0,5 см⁻¹.

В целях комплексного изучения физико-химических изменений применялся метод дифференциально-термического анализа образцов контрольного и модифицированного гипсового камня, включая исследование с помощью термогравиметрического анализа (ТГ), метода дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данные исследования проводились на термоанализаторе TGA/DSC1 ЗАО «Меттлер-Толедо Восток». Условия съемки: интервал измерений 60–1100°C, скорость нагрева 30 град/мин, тигли платиновые, рабочая среда – воздух.

Размеры частиц алевролита, определенные на лазерном анализаторе с применением поверхностно-активной добавки в виде смачивателя, представлены на (рис. 1).

Алевролит преимущественно содержит в своем составе: 6–12% оксида железа, 2–3% щелочных оксидов и до 3% органических примесей [14].

To identify the possibility of a synergistic effect, a thermoplastic oil and gas treatment waste was selected as a concomitant additive – industrial sulfur corresponding to GOST 127.1–93 Sulphur for industrial use. Specifications. During the study, industrial sulfur of grade 9998 was used, corresponding to the manufacturer’s quality certificate, some characteristics are shown in the table 2.

The analysis of the properties of the modified gypsum mixture was conducted in accordance with GOST 125–79. The physical and technical characteristics of the control and modified samples were determined at the age of 7 days with preliminary drying of the samples to constant weight.

Results and Discussion

In order to achieve a required result of the modification at first the industrial sulfur powder was treated by an organic solvent and then the mixture was stirred by a dissolver at the rate of 1500 rpm.

Compositions with industrial sulfur and siltstone and without any additives were prepared from a normal consistency mixtures and then samples 40×40×160 mm were formed in molds. Samples were in molds for 2 hours at standard conditions and then they were removed and treated by temperature in two periods. First period was isothermal treatment for 1 hour, at 180°C and then second period was a cooling for 2 hours to the room temperature.

The maximum effect during the modification of gypsum stone was achieved for GM-3 composition with the introduction of a man-made thermoplastic additive (in-

Для выявления возможности проявления синергического эффекта в качестве сопутствующей добавки был выбран термопластический отход нефти и газоочистки – техническая сера, соответствующая ГОСТ 127.1–93 «Сера техническая. Технические условия». При проведении исследования использовалась техническая сера сорта 9998, соответствующая паспорту качества производителя, приведенному в табл. 2.

Анализ свойств модифицированной гипсовой смеси проводился в соответствии с ГОСТ 125–79. Определение физико-технических характеристик контрольных и модифицированных образцов осуществлялось в возрасте 7 сут с предварительным высушиванием до постоянной массы.

Результаты и обсуждения

В целях модификации составов предварительно проводилась обработка технической серы: мелкодисперсный порошок обрабатывался органическим растворителем, затем перемешивался лабораторным диссольвером при 1500 об/мин.

Образцы на основе гипса контрольного состава без добавок и с добавками технической серы и алевролита изготавливались из теста нормальной густоты и заливались в формы размерами 40×40×160 мм.

Выдерживание образцов в форме производилось в течение 2 ч в нормальных условиях, затем они распалубливались и подвергались температурной обработке в две стадии: 1 – изотермическая выдержка при 180°C в течение 1 ч; 2 – охлаждение в течение 2 ч до комнатной температуры.

Максимальный эффект при модификации гипсового камня был достигнут на образцах GM-3 при введении техногенной термопластической добавки (технической серы) и природного материала (алевролита) в следующих пропорциях: гипс, техническая сера – 20% и алевролит – 7%; дозирование добавок производилось в % от массы вяжущего. Учитывая компонентный состав и термические свойства добавок, образцы с оптимальным содержанием компонентов имеют прочность при сжатии до 11,5 МПа, при прочности контрольного состава 8,28 МПа (рис. 2).

При выдерживании образцов более длительное время и испытании их на 14-е сут твердения сохранилась тенденция роста прочностных показателей у образца GM-3, прирост прочности которого составил около 30% по сравнению с контрольным составом.

Как видно из микроструктуры (рис. 3) модифицированного образца пробы GM-3, наблюдаются видоизме-

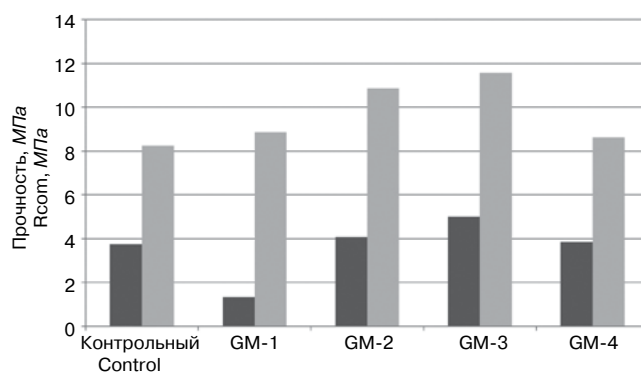


Рис. 2. Прочностные характеристики гипсовой композиции в возрасте 7 сут: ■ – прочность при изгибе; □ – прочность при сжатии

Fig. 2. Strength characteristics of the gypsum composition at the age of 7 days: ■ – Bending strength; □ – Compressive strength

dustrial sulfur) and natural material (siltstone) in the following proportions: gypsum, industrial sulfur – 20% and siltstone – 7%. The additives were measured depending on % of the binder mass. Considering the component composition and thermal properties of the additives, the samples with the optimal content of components have compressive strength up to 11.5 MPa, and the strength of the control composition is 8.28 MPa (Fig. 2).

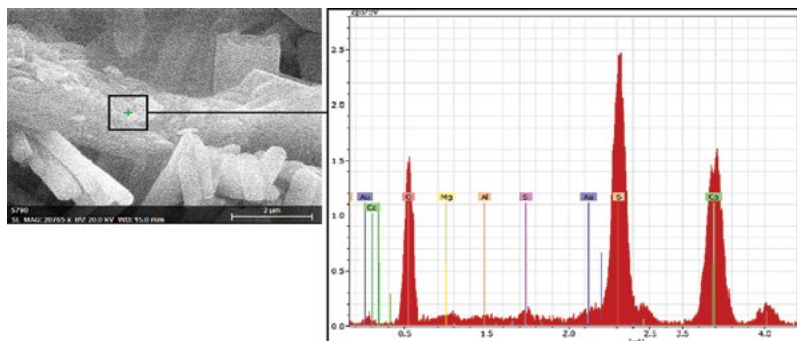


Рис. 3. Физико-химические исследования образца GM-3 и область исследования EDX анализатора

Fig. 3. Physicochemical studies of the GM-3 sample and the research area of the EDX analyzer

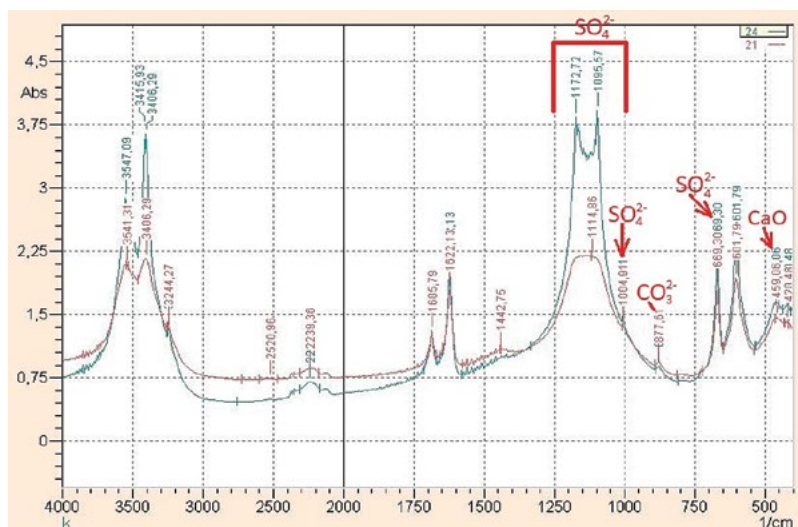


Рис. 4. ИК-спектры контрольного (синий цвет) и модифицированного образца (красный цвет) с добавлением 7% алевролита и 20% технической серы

Fig. 4. IR spectra of the control (blue color) and the modified sample (red color), with the addition of 7% of siltstone and 20% of industrial sulfur

нения формы и размеров гидратных новообразований, появлением аморфной фазы, образованной в результате внутренней термоактивации добавки в процессе термообработки при 180°C. Результаты сравнительного анализа микроструктуры подтверждаются данными исследования EDX (рис. 3). Модифицированный состав характеризуется плотными и прочными элементами структуры, при этом наблюдается изменение компонентного состава.

Анализ ИК-спектров контрольного и модифицированного составов показал (рис. 4), что при совместном введении добавок наблюдается появление новых волновых чисел, соответствующих валентным колебаниям –ОН группы, которые могут быть обусловлены формированием новых аморфных кристаллогидратных продуктов, выявленных посредством микроструктурного анализа.

Также установлено изменение характера пика (размывание вершины), соответствующего основному волновому числу сульфатной группы, что может быть следствием введения силикатных компонентов (алевролитов), имеющих близкие значения волновых чисел.

По результатам дифференциально-термического анализа модифицированного состава (рис. 5) можно сделать вывод о смещении эндотермического пика, связанного со ступенчатой дегидратацией сульфата кальция в области 190–230°C. Отмечен сильный экзотермический пик в области 300–400°C, вызванный

When the samples were kept for a longer time and tested on the 14th day of hardening, the growth tendency of the strength characteristics of the GM-3 sample remained. The increase in strength of this sample was about 30%, compared with the control composition.

As it can be seen in the microstructure (Fig. 3) of the modified sample of the GM-3 sample, changes are observed, represented by a modification of the shape and size of hydrated new formations and the appearance of an amorphous phase formed as a result of internal impregnation during the melting of industrial sulfur at 180°C. The results of the comparative analysis of the microstructure are confirmed by the EDX study data (Fig. 3). The modified composition is characterized by dense and strong structural elements, while a change in the component composition is observed.

An analysis of the IR spectra of the control and modified compositions showed (Fig. 4) that, when the additives are added together, new wave numbers appear that correspond to stretching vibrations of the –OH group, which may be due to the formation of new amorphous crystalline hydrate products revealed by microstructural analysis.

The study also found a change in the nature of the peak (its smearing) corresponding to the main wave number of the sulfate group, which may be a consequence of the introduction of silicate components (siltstones) having close values of wave numbers.

According to the results of the differential thermal analysis of the modified composition (Fig. 5), it can be concluded

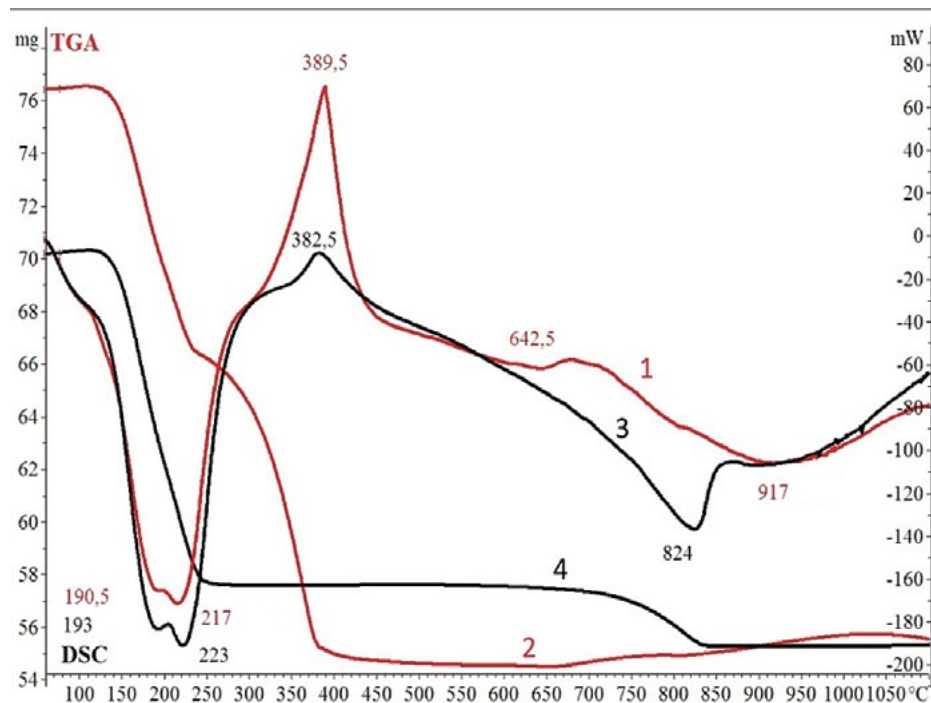


Рис. 5. Спектры дифференциально-сканирующей калориметрии: контрольный образец (3, 4); образец GM-3, модифицированный добавками (1, 2)

Fig. 5. Spectra of differential scanning calorimetry: the control sample (3, 4), the GM-3 sample of modified industrial sulfur (1, 2)

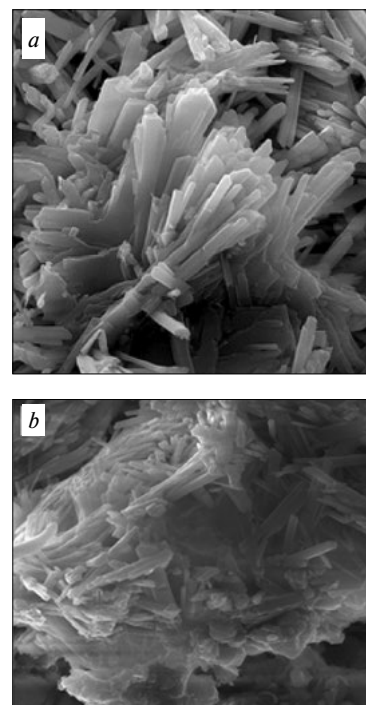


Рис. 6. Микроструктура образцов после испытания на водопоглощение при увеличении 2000×: а – контрольный образец, б – модифицированный образец

Fig. 6. The microstructure of the samples after testing for water absorption, 2000-fold magnification: a – control sample; b – modified sample

наложением двух экзотермических эффектов: первый обуславливает перекристаллизацию ангидрита, второй – выгорание серы, которое сопровождается значительным снижением массы образца. В области 800–900°C наблюдается эндотермический эффект, связанный с разложением карбоната кальция.

Для определения степени влияния совместного введения добавок на физико-технические свойства модифицированных составов было определено водопоглощение материала и характер структурных изменений образцов после их выдерживания во влажных условиях.

При исследовании микроструктуры (рис. 6) контрольного и модифицированного образца после испытаний на водопоглощение отмечены изменения структуры вследствие вымывания растворимых компонентов гипсового камня, характерные для контрольного состава, и практически не изменившаяся структура модифицированного материала с сохранением аморфной фазы.

Выводы

Предлагаемый для модификации гипсового вяжущего комплекс добавок на основе технической серы и обожженного алевролита имеет определенный практический потенциал для изготовления гипсовых изделий с улучшенными физико-техническими характеристиками.

Модифицированные материалы обладают повышенными эксплуатационными свойствами, что предполагает их применение при одновременном воздействии нагрузки и влажности.

Исследованная структура, физико-технические и физико-химические свойства составов определяют возможность использования данных добавок в качестве взаимодополняющих, степень влияния при совместном введении которых значительно выше по сравнению с отдельным введением компонентов.

Полученные результаты исследования значительно расширяют область применения гипсовых вяжущих с возможностью применения принципиально новых технологических решений для модифицированных изделий.

Список литературы

1. Курмангалиева А.И., Дорошенко Л.О. Перспективы использования поризованных гипсовых материалов. *VII Международная научно-практическая конференция*. Томск, 2017. С. 373–376.
2. Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И., Фишер Х.Б., Петропавловская В.Б., Маева И.С., Новиченкова Т.Б. Модификация структуры и свойств материалов на основе гипса. М.: Де Нова, 2012. 196 с.
3. Jansen D., Spies A., Neubauer J., Ectors D., Goetz-Neunhoffer F. Studies on the early hydration of two modifications of ye'elimit with gypsum // *Cement*

that the endothermic peak is displaced due to the stepwise dehydration of calcium sulfate in the range of 190–230°C. A strong exothermic peak was determined in the region of 300–400°C, caused by the overlapping of 2 exothermic effects: the first causes the recrystallization of anhydrite, and the second causes the burn off of sulfur, which is accompanied by a significant decrease in the mass of the sample. In the range of 800–900°C, the endothermic effect is associated with the decomposition of calcium carbonate.

To determine the degree of influence of the joint introduction of additives on the physicochemical properties of the modified compositions, we determined the water absorption of the material and the nature of the structural changes in the samples after they were kept in wet conditions.

The study of the microstructure (Fig. 6) of the control and modified samples after water absorption tests revealed structural changes due to leaching of soluble gypsum stone components typical for the control composition and practically unchanged structure of the modified material with preservation of the amorphous phase.

Summary and conclusion

The complex of additives based on industrial sulfur and calcined siltstone that is suggested for modification of the gypsum binder has a certain practical potential for the manufacture of gypsum products with enhanced performance characteristics.

The modified compositions have an extra performance properties and it makes them usable under a load and humidity at once.

The studied structure and physicochemical and physicochemical properties of the compositions determine the possibility of using these additives as complementary, the degree of influence of which when introduced together is much higher compared to their introduction.

The results of the study significantly expand the field of gypsum binders with the possibility of applying fundamentally new technological solutions for modified products.

References

1. Kurmangalieva A.I., Doroshenko L.O. Possible usages of aerated gypsum based materials. *Investments, construction, real estate are the basic constituents of an economy development: Proceedings of VII International conference*. Tomsk State University of Architecture and Building. Tomsk. 2017, pp. 373–376. (In Russian).
2. Belov V.V., Bur'yanov A.F., Yakovlev G.I., Fisher H.B., Petropavlovskaya V.B., Maeva I.S., Novichenkova T.B. Modifikatsiya struktury i svoystv materialov na osnove gipsa [Modification of structure and properties gypsum based materials]. Moscow. Publishing house «De Nova». 2012. 196 p.
3. Jansen D., Spies A., Neubauer J., Ectors D., Goetz-Neunhoffer F. Studies on the early hydration of two modifications of ye'elimit with gypsum. *Cement and Concrete Research*. 2017. Vol. 91, pp. 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.11.009>

- and Concrete Research. 2017. Vol. 91, pp. 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.11.009>
4. Трофимов Б.Я., Шудьяков К.В., Черных Т.Н. Свойства гипсовых строительных материалов. В сборнике: КНАУФ в мировом строительном комплексе: Материалы Десятой научно-практической конференции. 2017. С. 75–93.
 5. Sikora P., Łukowski P., Cendrowski K., Horszczaruk E. The effect of nanosilica on the mechanical properties of polymer-cement composites (PCC) // *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 108, pp. 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.129>
 6. Arian M., Sobolev K. The optimization of a gypsum-based composite material // *Cement and Concrete Research*. 2002. Vol. 32. Iss. 11, pp. 1725–1728. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00858-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00858-X)
 7. Завадько М.Ю., Бабаев Д.Д., Петропавловская В.Б. О влиянии добавки фрипласт на основные свойства гипсовых композитов, модифицированных базальтовой пылью. Сборник 7-й Международной молодежной научной конференции, посвященной 55-летию ЮЗГУ, «Будущее науки-2019». Курск, 2019. С. 46–49.
 8. Osman Gencil, Juan Josedel Coz Diaz, Mucahit Sutcu, Fuat Koksall, F.P. Alvarez Rabanal, Gonzalo Martinez-Barrera, Witold Brostowf. Properties of gypsum composites containing vermiculite and polypropylene fibers: Numerical and experimental results. *Energy and Buildings*. 2014. Vol. 70, pp. 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.11.047>
 9. Королев Е.В., Киселев Д.Г., Прошина Н.А., Альбакасов А.И. Теплофизические свойства серных строительных материалов // *Вестник МГСУ*. 2011. Т. 8. № 2. С. 249–253.
 10. Патуроев В.В. Полимербетоны. М.: Стройиздат, 1987. 286 с.
 11. Mohamed A.-M.O., El-Gamal M. Sulfur concrete for the construction industry: a sustainable development approach. J. RossPublishing, 2010. 448 p.
 12. Михайлов К.В., Патуроев В.В., Крайс Р. Полимербетоны и конструкции на их основе / Под ред. В.В. Патуроева. М.: Стройиздат, 1989. 301 с.
 13. Баженов Ю.М. Бетнополимер. М.: Стройиздат. 1983. 472 с.
 14. Гурьева В.А., Дорошин А.В., Вдовин К.М., Андреева Ю.Е. Пористая керамика на основе легкоплавких глин и шламов // *Строительные материалы*. 2017. № 4. С. 32–36. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-747-4-32-36>
 15. Никонов М.Р., Патуроев В.В. Бетнополимеры и характерные особенности их структуры // *Бетон и железобетон*. 1974. Вып. 4. № 8.
 16. Nelson Flores Medinaa, M. Mar Barbero-Barrera Mechanical and physical enhancement of gypsum composites through a synergic work of polypropylene fiber and recycled isostatic graphite filler // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 131, pp. 165–177. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.073>
 4. Trofimov B.Ya., Shuldyakov K.V., Chernykh T.N. Properties of gypsum building materials. In the collection: KNAUF in the world building complex Materials of the Tenth scientific and practical conference. 2017 pp. 75–93. (In Russian).
 5. Sikora P., Łukowski P., Cendrowski K., Horszczaruk E. The effect of nanosilica on the mechanical properties of polymer-cement composites (PCC). *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 108, pp. 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.129>
 6. Arian M., Sobolev K. The optimization of a gypsum-based composite material. *Cement and Concrete Research*. 2002. Vol. 32. Iss. 11, pp. 1725–1728. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00858-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00858-X)
 7. Zavadko M.Y., Babaev D.D., Petropavlovskaya V.B. On the effect of freeplast additives on the basic properties of gypsum composites modified with basalt dust. *Collection of the 7th International Youth Scientific Conference dedicated to the 55th anniversary of the South-Western State University “Future of science-2019”*. Kursk, 2019, pp. 46–49.
 8. Osman Gencil, Juan Josedel Coz Diaz, Mucahit Sutcu, Fuat Koksall, F.P. Alvarez Rabanal, Gonzalo Martinez-Barrera, Witold Brostowf. Properties of gypsum composites containing vermiculite and polypropylene fibers: Numerical and experimental results. *Energy and Buildings*. 2014. Vol. 70, pp. 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.11.047>
 9. Korolev E.V., Kiselev D.G., Proshina N.A., Albakosov A.I. Thermophysical properties of sulfur building materials. *Vestnik MGSU*. 2011. Vol. 8. No. 2, pp. 249–253. (In Russian).
 10. Paturoev V.V. Polimerbetony [Polymer concrete]. Moscow: Stroyizdat. 1987. 286 p.
 11. Mohamed A.-M.O., El-Gamal M. Sulfur concrete for the construction industry: a sustainable development approach. J. RossPublishing, 2010. 448 p.
 12. Mikhailov K.V., Paturoev V.V., Kraiss R. Polimerbetony i konstruksii na ikh osnove / Pod red. V.V. Paturoeva [Polymer concrete and constructions based on them. Ed. by V.V. Paturoev]. Moscow: Stroyizdat. 1989. 301 p.
 13. Bazhenov Y.M. Betonopolimer [Concrete Polymers]. Moscow: Stroyizdat. 1983. 472 p.
 14. Guriyeva V.A., Doroshin A.V., Vdovin K.M., Andreeva Yu.E. Porous ceramics on the basis of low-melting clays and slurries. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 4, pp. 32–36. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-747-4-32-36>. (In Russian).
 15. Nikonov M.R., Paturoev V.V. Concrete polymers and characteristic features of their structure. *Beton i zhelezobeton*. 1974. Iss. 4. No. 8. (In Russian).
 16. Nelson Flores Medinaa, M. Mar Barbero-Barrera Mechanical and physical enhancement of gypsum composites through a synergic work of polypropylene fiber and recycled isostatic graphite filler. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 131, pp. 165–177. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.073>

Н.М. КРАСИНИКОВА, канд. техн. наук (knm0104@mail.ru),
Е.В. КИРИЛЛОВА, бакалавр (магистрант) (elena_kirillova23@mail.ru),
В.Г. ХОЗИН, д-р техн. наук (khozin@kgasu.ru)

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

Вторичное использование бетонного лома в качестве сырьевых компонентов цементных бетонов

Рассматривается вопрос комплексного применения бетонного лома в качестве щебня (вторичного) взамен природного в цементных бетонах класса по прочности при сжатии выше В35, а также в качестве вторичного вяжущего. Установлено, что вторичный щебень из бетонного лома с маркой по дробимости М600 можно использовать для получения бетонов класса В40 и морозостойкостью F_1 200. По свойствам он не уступает бетону на природном заполнителе с маркой по дробимости М1200. Представлены результаты экспериментальных исследований замены портландцемента вторичным вяжущим. Показано, что суперпластификатор в составе бетона является также его интенсификатором помола и эффективность вторичного вяжущего зависит от исходного состава дробленого бетона, при этом замена портландцемента на вторичное вяжущее позволит сэкономить от 20 до 40% вяжущего. Определена кратность утилизации одно и того же бетона. Авторы показали, что вторичное использование бетонных отходов позволяет расширить объем его эффективного применения не только в качестве вторичного щебня в качественных бетонах распространенных классов, но и в качестве активной минеральной добавки. Материалы исследования могут быть полезными производителям бетона и изделий из него.

Ключевые слова: строительные отходы, бетонный лом, вторичное сырье, вторичный щебень, вторая утилизация, вторичный цемент, интенсификатор помола.

Для цитирования: Красиникова Н.М., Кириллова Е.В., Хозин В.Г. Вторичное использование бетонного лома в качестве сырьевых компонентов цементных бетонов // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 56–65.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-56-65>

N.M. KRASINIKOVA, Candidate of Sciences (Engineering) (knm0104@mail.ru), E.V. KYRILLOVA, Bachelor (master's student) (elena_kirillova23@mail.ru), V.G. KHOZIN, Doctor of Sciences (Engineering) (khozin@kgasu.ru)

Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

Reuse of Concrete Waste as Input Products for Cement Concretes

The paper explores the comprehensive application of concrete waste as (recycled) crushed stone instead of natural cement in cement concrete across cement strength classes above B35 as established by GOST 26633–15 as well as looking into its use as a recycled bonding material. It has been established that recycled crushed stone made of concrete waste with a crushing grade of M600 can be used for producing concretes with a class of B40 and a frost resistance of F_1 200 with its properties in no way inferior to natural filler-based concretes with a crushing grade of 1200. The paper also presents the findings of experimental studies involving replacing Portland cement by a recycled bonding material. It is shown that the superplasticizer which is part of the composition of the concrete also happens to serve as its grinding intensifier and the efficiency of the recycled bonding material depends on the initial composition of crushed concrete, while replacing Portland cement with a recycled bonding material will save from 20 to 40% of that bonding material. The multiplicity factor of disposal of the same concrete has been determined. The authors of the paper have shown that the secondary use of concrete waste allows for increasing amounts which can be put to effective use not only as recycled crushed stone in high-quality concretes of widespread classes, but also as an active mineral additive. These study materials will be of use to manufacturers of concrete and concrete products.

Keywords: construction waste, concrete waste, recycled material, recycled crushed stone, second disposal, recycled cement, grinding intensifier.

For citation: Krasinikova N.M., Kirillova E.V., Khozin V.G. Reuse of concrete waste as input products for cement concretes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 56–65. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-56-65>

Около одной трети потребляемой энергии человечество затрачивает на производство материалов. И хотя удельная энергоёмкость строительных материалов самая низкая (кирпич, стекло, цемент — 8–10 МДж/кг), по объёму производства они занимают первые места [1]. Так, мощности по производству цемента приближаются к 6 млрд т в год [2], а производство бетона — свыше 18 млрд т. В целом объём добываемого минерального сырья для производства строительных материалов велик, больше, чем добытых в мире угля и железной руды, в четыре раза: в 2016 г. мировой объём только нерудных строительных материалов составил 43 млрд т [3]. В России за 2019 г., как и в последующие два, по данным Росстата,

Humankind spends about one third of all consumed energy on the production of materials. While the energy density of construction materials is the lowest (brick, glass, cement accounting for 8–10 mJ/kg), but they still come in first in terms of production output [1]. For instance, cement production capacities are seen reaching 6 bln. per annum [2] whereas concrete production stands at over 18 bln. tons. In general, the volume of extracted minerals for production of construction materials is large that is 4 times higher than the whole quantity of coal and iron ore globally produced in 2016. The global volume of aggregates added up to 43 bln. tons [3]. According to the Federal State Statistics Service, 468 mln. m³ (about 650 mln. tons) were produced in 2016 and in the two fol-

произведено 468 млн м³ (около 650 млн т). И все это изымается из Земли карьерным способом.

Цементный бетон – главный строительный материал, а объемная доля заполнителей в нем составляет около 80%. Поэтому замена их на вторичные ресурсы – отходы промышленности и строительства – весьма важная и перспективная задача, имеющая два аспекта: экономический и экологический. Оба отвечают приоритетам циклической экономики и целям устойчивого развития, практическая реализация которых в последние годы в Европе и США реализуется с помощью наилучших доступных технологий. В соответствии с нацпроектом «Экология» их внедрение в России начато с 2019 г., а завершение – в 2024 (стоимость – 2427,3 млрд р.).

Проблема утилизации бетонных отходов на предприятиях сборного железобетона в виде некондиционных изделий и конструкций, а также отслуживших срок эксплуатации или образующихся при сносе зданий и сооружений решается путем их переработки (дробления) с целью получения заполнителя для вторичного применения в бетонах. Такая практика существовала в номенклатуре еще в прошлом веке на некоторых заводах ЖБИ и описана в учебниках, например в [4].

Однако широкого распространения она не получила до сих пор, хотя ее экономические и особенно экологические положительные факторы несомненны. Поэтому на всех крупных научных конференциях по проблемам бетона и железобетона в нашей стране проблемам экологии и вторичного использования бетона уделялось большое внимание [5].

Следует отметить, что бетонные отходы дешевле, чем природное сырье. Например, энергозатраты при добыче природного щебня в восемь раз выше, чем при получении щебня из отслужившего бетона, поэтому себестоимость нового на вторичном щебне снижается на 25% [6].

Примеры использования бетонного лома в качестве заполнителей можно наблюдать во многих странах Евросоюза, где полигоны для захоронения строительных отходов отсутствуют и, согласно действующим там законам, дробление и регенерация отходов производится на месте сноса зданий [7]. Объем применения заполнителей из старого бетона в ряде стран ЕС составляет порядка 30%.

Так, например, применение бетонных отходов в качестве рециклируемых заполнителей для бетона было разрешено в Великобритании после введения стандарта BS EN 12620:2002 «Заполнители для бетона». Технические условия на них приведены в стандарте BS EN 8500-2:2002 «Бетон – дополнение к стандарту BS EN 206-1: технические условия на составляющие материалы и бетон».

В соответствии с этим стандартом отходы бетона подразделяются на две группы:

1-я группа – рециклируемый бетонный заполнитель (RCA – recycled concrete aggregate), содержащий более 95% дробленого бетона;

lowing years in Russia. All these are extracted from the earth by the open-pit method. Cement concrete is the basic construction material with the volume ratio of its fillers accounting for about 80%. That is why replacing them with recycled resources, industrial and construction waste, constitutes a rather important and long-range objective with two aspects to it: economic and ecological. Both meet the priorities of the circular economy and the sustainable development goals that have been practically implemented in Europe and the USA in recent years using the best available technologies. According to the National Project titled “Ecology”, their implementation in Russia started in 2019 and will be completed in 2024 (the total cost being 2427.3 bln. rubles).

The issue of concrete waste disposal at prefabricated reinforced concrete enterprises in the form of off-standard products and structures, as well as those with expired service life or obtained from the demolition of buildings and constructions is solved by them being processed (crushed) to produce aggregates for re-use in concretes. This practice could be found in the nomenclature of some plants which specialized in concrete products as early as in the last century and is described in the textbooks, for example, in [4].

However, it has not been widely used until now, though its economic and, especially, ecological factors are without doubt. That is why the issues of ecology and reuse of concrete were of the focal points of all major scientific conferences on issues of concrete and reinforced concrete in our country in the early 21st century already starting from the Conference “Concrete at the Turn of the Third Millennium” [5].

It should be noted that concrete waste is cheaper than natural raw material. For example, the energy demands of natural crushed-stone production is eight times higher than that of crushed-stone obtained from old concrete which is why the prime cost of new concrete made of recycled crushed-stone is reduced by 25% [6].

The examples of using concrete waste as aggregates can be seen in many EU countries where there are no construction waste landfills and, according to the laws in force, waste must be crushed and regenerated at building demolition sites [7]. The scope of using the old concrete-based aggregates in many EU countries adds up to about 30%.

For example, using concrete waste as recycled concrete aggregates was approved in the UK following the introduction of BS EN 12620:2002 Concrete Aggregate Standard. Their specifications are given in BS EN 8500-2:2002 Concrete - Addition to BS EN 206-1: Specifications for Component Materials and Concrete”.

Under this standard, concrete waste is divided into two groups:

1 – recycled concrete aggregate (RCA) containing more than 95% of crushed concrete,

2 – recycled aggregate (RA) containing a lesser amount of crushed concrete.

Scientists from the Moscow State University of Civil Engineering together with specialists with Satorn Corporation have developed TU (Technical Specifica-

2-я группа – рециклируемый заполнитель (RA – recycled aggregate), содержащий дробленый бетон в меньшем количестве.

Ученые МГАСУ совместно со специалистами корпорации «Саторн» разработали документ ТУ 5711-001-40296246–99 «Щебень из бетона», который рекомендуется для изготовления тяжелого бетона до класса В25 включительно [8].

Однако следует отметить ограничивающие факторы использования в нашей стране заполнителей из бетонного лома: ГОСТ 26633–2015 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия» рекомендует их использование в бетонах класса по прочности при сжатии не выше В35, а профильный ГОСТ 32495–2013 «Щебень, песок и песчано-щебеночные смеси из дробленого бетона и железобетона. ТУ» – в бетонах класса В22,5 и ниже. Однако, по мнению авторов, это нормативное

ограничение в применении заполнителей из бетонного лома не должно сдерживать исследования по разработке их более эффективного использования в бетонах высокой прочности и долговечности [9], что расширит возможности бетона как «экологического компенсатора» издержек строительной отрасли, потребляющей 40% невозобновляемых природных ресурсов и образующей до 40% производственных отходов [10].

Целью проведенного исследования явилось расширение возможностей утилизации бетонного лома в производстве цементного бетона. Для ее решения были поставлены следующие задачи:

- 1) определение возможности использования вторичных заполнителей из бетонного лома в цементных бетонах класса по прочности выше В35;
- 2) установление кратности использования бетонного лома;
- 3) определение возможности утилизации цементного камня.

Ранее было установлено [11], что применение крупных заполнителей из дробленого бетона классов В20–В40 позволяет получать бетон с той же прочностью или незначительно (до 10%) меньшей, чем прочность бетона на природных заполнителях.

Авторами [12, 13] показано, что положительный эффект достигается при использовании крупного заполнителя из дробленого бетона в сочетании с природным кварцевым песком. Также отмечается, что прочность бетонов, изготовленных на крупном и мелком заполнителях только из бетонного лома, на 30–35% ниже прочности бетонов на тех же крупных заполнителях в сочетании с природным кварцевым песком. Кроме того, они считают нецелесообразным использование в бетонах вторичных мелких заполнителей и отсевов с крупностью зерна 0–5 мм.

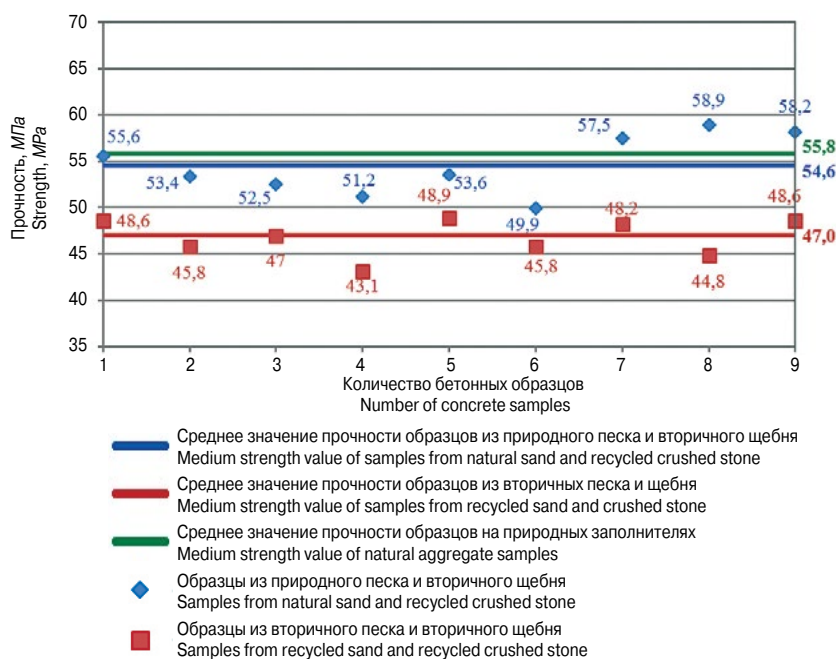


Рис. 1. Прочность бетона класса В40 в зависимости от вида заполнителей
Fig. 1. Strength of concrete of class В40 depending on the type of fillers

ограничение в применении заполнителей из бетонного лома не должно сдерживать исследования по разработке их более эффективного использования в бетонах высокой прочности и долговечности [9], что расширит возможности бетона как «экологического компенсатора» издержек строительной отрасли, потребляющей 40% невозобновляемых природных ресурсов и образующей до 40% производственных отходов [10].

Однако, по мнению авторов, это нормативное ограничение в применении заполнителей из бетонного лома не должно сдерживать исследования по разработке их более эффективного использования в бетонах высокой прочности и долговечности [9], что расширит возможности бетона как «экологического компенсатора» издержек строительной отрасли, потребляющей 40% невозобновляемых природных ресурсов и образующей до 40% производственных отходов [10].

Целью проведенного исследования явилось расширение возможностей утилизации бетонного лома в производстве цементного бетона. Для ее решения были поставлены следующие задачи:

- 1) определить возможность использования вторичных заполнителей из бетонного лома в цементных бетонах класса по прочности выше В35;
- 2) установление кратности использования бетонного лома;
- 3) определение возможности утилизации цементного камня.

Ранее было установлено [11], что применение крупных заполнителей из дробленого бетона классов В20–В40 позволяет получать бетон с той же прочностью или незначительно (до 10%) меньшей, чем прочность бетона на природных заполнителях.

Авторами [12, 13] показано, что положительный эффект достигается при использовании крупного заполнителя из дробленого бетона в сочетании с природным кварцевым песком. Также отмечается, что прочность бетонов, изготовленных на крупном и мелком заполнителях только из бетонного лома, на 30–35% ниже прочности бетонов на тех же крупных заполнителях в сочетании с природным кварцевым песком. Кроме того, они считают нецелесообразным использование в бетонах вторичных мелких заполнителей и отсевов с крупностью зерна 0–5 мм.

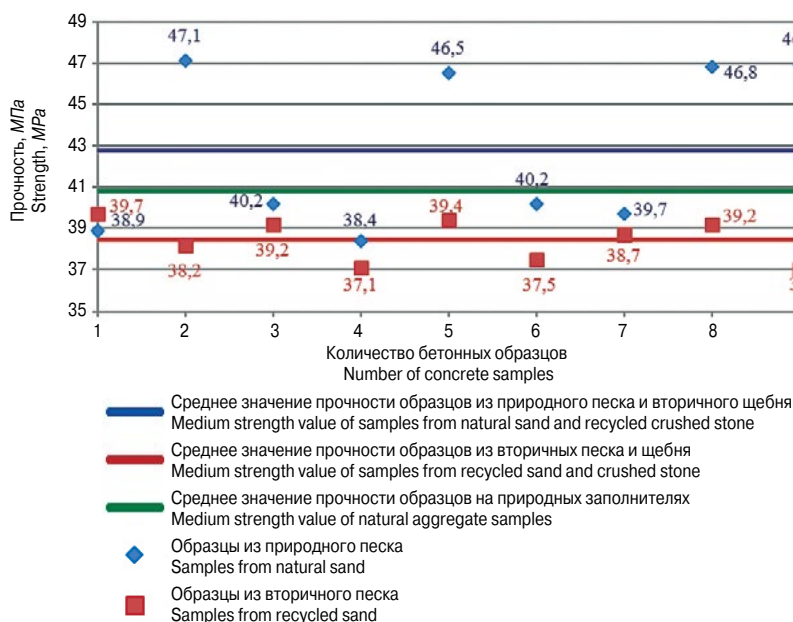


Рис. 2. Прочность образцов бетона класса В30 после первого дробления
Fig. 2. Strength of B30 class concrete samples after the first crushing

Авторы П.Н. Курочка, Р.Р. Мирзалиев в работе «Свойства щебня из продуктов дробления вторичного бетона как инертного заполнителя бетонных смесей», напротив, считают, что при использовании вторичного заполнителя реализуется так называемый эффект «армирования» им бетона вследствие высокого сцепления цементного камня с его поверхностью, в результате чего прочность бетона резко возрастает. При этом вторичный заполнитель включается в работу композита до исчерпания возможностей одной из двух фаз – цементно-песчаного камня или заполнителя.

Для эксперимента были использованы следующие материалы:

- вторичный заполнитель с маркой по дробимости М600 по ГОСТ 32495–2013, который получали путем дробления бетонных образцов в лабораторной щековой дробилке ДЩ 100*200; для получения «второй утилизации» заполнителя бетон на вторичном заполнителе подвергался также дроблению, аналогично и при «третьей утилизации».

- вторичный цемент, получаемый помолом отсева продуктов дробления цементного камня и раствора, прошедшего через сито с отверстием 0,14 мм, в лабораторной вибрационной-шаровой мельнице СВМ-3;

- в качестве базового вяжущего использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ОАО «Мордовцемент»);

- суперпластификатор СП I (ООО «Полипласт») в количестве 0,5% от массы цемента;

- природные заполнители:

- песок Камского месторождения ПО «Неруд-материалы», г. Казань, $M_{кр}=2,3$;

- щебень гранодиоритовый марки по дробимости М1200, фракции 5–20 мм, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8267–93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия».

Also it is noted that the strength of the concretes made of coarse and fine aggregates of concrete waste is by 30 to 35% less than that of the concretes made of the same coarse aggregates in combination with the natural quartz sand. Besides, they it is thought to be reasonable to use recycled fine aggregates and screening dust of 0–5 mm in the concretes.

On the contrary, the authors P.N. Kurochka, R.R. Mirzaliyev in work “Properties of crushed stone from products of crushing of secondary concrete as inert filler of concrete mixtures” believe that when using a recycled aggregate, the so-called concrete “reinforcement” happens due to the high adhesion of the cement stone to its surface, and as a result, the strength of the concrete drastically increases. The recycled aggregate sets to works in the composite until the capacities of one of two phases – the sand-cement stone phase or the aggregate phase – have been exhausted.

We have used the following materials for the experiment:

- a recycled aggregate with a crushability grade of М600 under GOST 32495–2013 produced by having concrete sample crushed by a laboratory alligator crusher DSh 100*200 while the “second disposal” aggregator batch, recycled aggregate-based concrete was also crushed. The same procedure was used for the “third disposal” batch as well.

- recycled cement obtained by grinding the cement stone crush dust and mortar put through a 0.14-size sieve with the use of a SVM 3 laboratory vibrating pebble mill;

- Portland cement CEM I 42,5 (manufactured by Mordovcement OJSC) was used as the basic bonding material;

- superplastifier SP1 (manufactured by Polyplast LLC), in the amount of 0.5% of the cement weight;

- natural aggregates:

- sand from the Kamsk field run by the Nerudmaterialy quarry, Kazan, fineness modulus $M_{cr}=2,3$;

- granodiorite crushed-stone with a crushability grade of М1200 and a fraction of 5–20 mm size meeting the requirements of GOST 8267–93 “Crushed-Stone and Gravel of Solid Rocks for Construction Works. Specifications”.

The specific surface of the bonding material was assessed using a PSKh12 device.

The mean strength was assessed according to GOST 10180–12.

To solve the first task, BST V40P4 concrete mixes were tested according to GOST 7473–2010; they were identical by the quantitative content of the cement, aggregates (cement – 490 kg/m³, crushed-stone – 1220 kg/m³, sand – 630 kg/m³) and had a consistency grade of P4 (cone slump =16–20 cm).

Удельную поверхность вяжущего вещества оценивали на приборе ПСХ12.

Значение средней прочности рассчитывали по ГОСТ 10180–2012.

Для решения первой задачи были испытаны бетонные смеси БСТ В40П4 по ГОСТ 7473–2010, идентичные по количественному содержанию цемента, заполнителей (цемент – 490 кг/м³; щебень – 1220 кг/м³; песок – 630 кг/м³) и с маркой по подвижности П4 (ОК=16–20 см).

Результаты испытаний на прочность бетона в возрасте 28 сут в н. у. представлены на рис. 1.

Марочная прочность состава на природных заполнителях – 55,8 МПа, а состава на вторичном крупном заполнителе – 54,6 МПа (рис. 1). Несмотря на то что прочность вторичного заполнителя в два раза ниже прочности природного щебня, замена последнего на вторичный (состав 2) не отразилась на прочности бетона, так как этот вторичный заполнитель имеет более развитую поверхность и, как следствие, лучшую адгезию с цементным камнем. Однако при замене и крупного и мелкого заполнителей на вторичное сырье наблюдается снижение прочности до 47 МПа, т. е. на 16% относительно контрольного состава на природных заполнителях.

Морозостойкость – одна из основных характеристик бетона, определяющая его долговечность. Морозостойкость бетона класса по прочности В40 на вторичном заполнителе определяли по ГОСТ 10060–2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости (с Поправками)». Образцы выдержали 200 циклов замораживания-оттаивания, т. е. имеют марку по морозостойкости F₁ 200. Потеря массы образцов составила 0,5–1,5%.

Таким образом, вторичный щебень из бетонного лома можно использовать для получения бетонов класса В40 с высокой морозостойкостью (F₁ 200), что позволяет расширить объем эффективного применения бетонных отходов.

Для решения второй задачи рассмотрели бетонный лом, полученный из «востребованного» класса бетона по прочности на строительных объектах РФ, – В30 (М400).

На графиках (рис. 2–4) показано, как изменяется прочность после каждого последующего дробления, т. е. бетон на вторичном заполнителе подвергался повторному дроблению и повторному использованию.

Из полученных результатов (рис. 2) видно, что марочная прочность состава на природных заполнителях – 40,8 МПа, а состава на вторичном крупном заполнителе – 42,7 МПа. Таким образом, использование вторичного щебня после первого дробле-

The concrete strength test results at 28-day age in the normal conditions are represented in Fig. 1.

The grade strength of the natural aggregate-based composition is 55.8 MPa, and the recycled coarse aggregate-based composition is 54.6 MPa (Fig. 1). While the recycled aggregate strength is twice less than that of the natural crushed-stone, the replacement of the latter with the recycled aggregate (composition 2) did not affect the concrete strength, as this recycled aggregate has a more extended surface which gives it better adhesion to the cement stone. However, when replacing both the coarse and fine aggregates with recycled material, the strength goes down to 47 MPa, i.e. by 16% relative to the natural aggregate reference composition.

Freeze-thaw resistance is one of the basic characteristics of concrete which defines its durability. The freeze-thaw resistance of the recycled aggregate-based concrete with a strength grade of B40 was determined according to GOST 10060–2012. The samples withstood 200 freeze/thawing cycles, i. e. they can be assigned a freeze-thaw resistance grade of F₁ 200. The sample weight loss value was 0.5–1.5%.

Therefore, the recycled crushed-stone based on concrete waste can be used for production of grade B40 concretes with a high freeze-thaw resistance (F₁ 200) which makes it possible to expand the scope of effective use of concrete waste.

To solve the second task, we used concrete waste produced from a concrete with a strength grade of B30 (M400) which enjoy much demand on construction sites across Russia.

The graphs (Fig. 2 – Fig. 4) show the strength change produced by each crushing, i.e. the recycled aggregate concrete was subject to re-crushing and reuse.

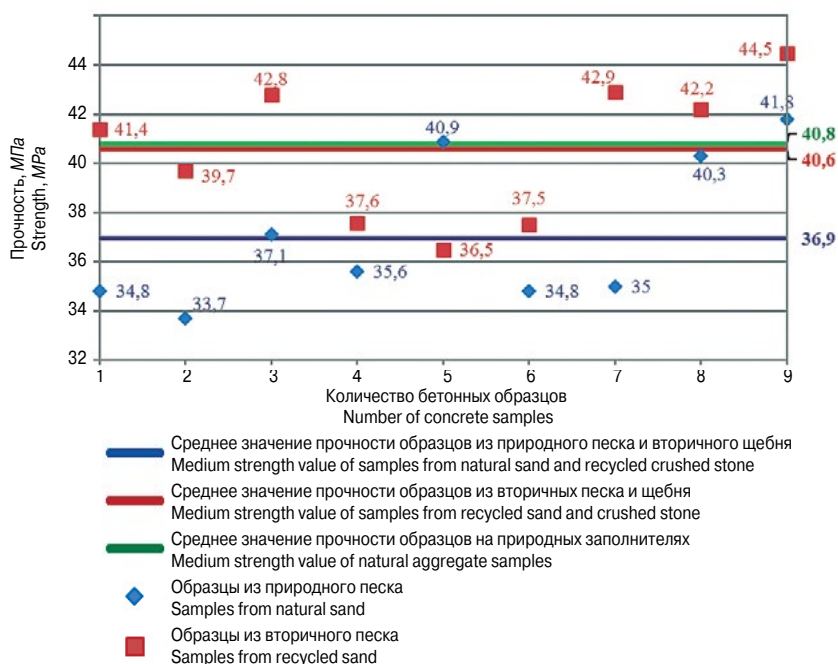


Рис. 3. Прочность образцов бетона класса В30 после второго повторного дробления (второй утилизации)

Fig. 3. Strength of Class B30 concrete samples after second re-crushing (second recycling)

ния увеличивает прочность бетона (на 4,6%) по сравнению с составом на природном заполнителе, что связано с более активной (шероховатой) поверхностью вторичного заполнителя. При замене и крупного и мелкого заполнителей на вторичное сырье наблюдается, так же как и в бетоне В40, снижение прочности на 5,6% (38,5 МПа) относительно контрольного состава на природных заполнителях. Следует отметить, что предыдущие исследования авторов показали, что прирост прочности наблюдается на всех средних классах (с В15 до В25).

Из рис. 3 видно, что также возможно повторное использование вторичных заполнителей из бетона, полученного из бетона В40 на вторичном крупном заполнителе. Марочная прочность состава на природных заполнителях – 40,8 МПа, состава на вторичном крупном заполнителе из вторичного бетона (вторая утилизация) – 36,9 МПа и у состава на вторичных заполнителях из вторичного бетона – 40,6 МПа. Таким образом, вторая вторичная утилизация заполнителей позволяет получить такую же прочность, как и на природных заполнителях, при этом замена только на один крупный вторичный заполнитель с использованием природного песка показывает снижение прочности на 9,5% (36,9 МПа).

Иная картина наблюдается при третьей утилизации бетонного лома (рис. 4), которая показана на примере.

Марочная прочность состава на природных заполнителях – 40,8 МПа, состава на вторичном крупном заполнителе из вторичного бетона (третья утилизация) – 19 МПа и у состава на вторичных заполнителях из вторичного бетона – 36,1 МПа. Таким образом, заполнители, полученные после третьего дробления, значительно снижают прочность бетона: на природном песке и вторичном щебне – на 53%; на вторичных песке и щебне – на 12%.

Следовательно, средние марки бетона (до М400) можно подвергать утилизации дважды без снижения прочностных характеристик. Это позволит в будущем значительно расширить сырьевую базу для заполнителей бетона и существенно сократить потребление невозобновляемых природных ресурсов.

Для решения третьей задачи первоначально определили методом травления в соляной кислоте содержание цемента в заполнителях из бетонного лома, полученных после первого и второго дробления. Содержание цементного камня во вторичном крупном заполнителе из бетона В30 после первого и второго дробления составило 42 и 56% соответственно. Тогда как в образцах мелкого заполнителя после первого и второго дробления оно составило 80 и 94% соответственно. Таким образом, для вторичного ис-

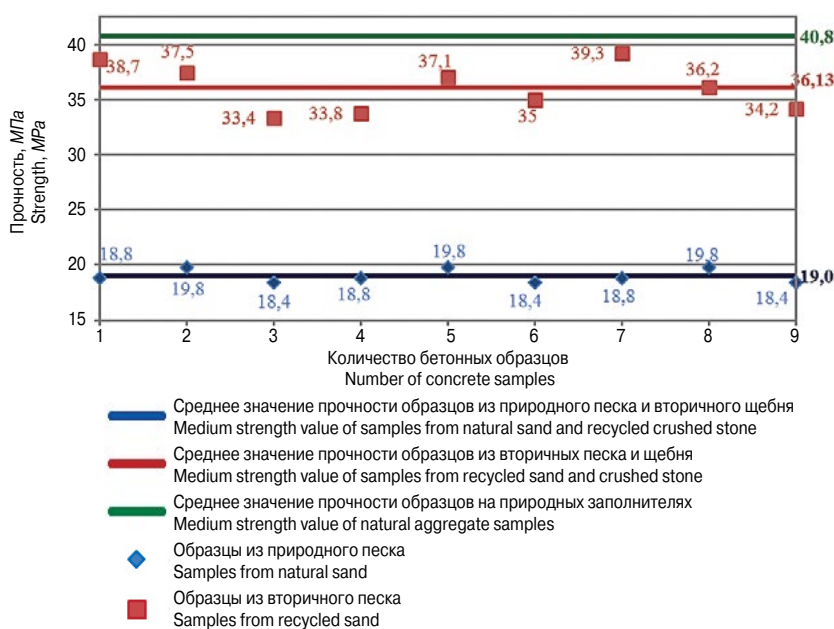


Рис. 4. Прочность образцов бетона класса В30 после третьего повторного дробления
Fig. 4. Strength of concrete samples of class B30 after the third repeated crushing

It can be seen from the results obtained (Fig. 2) that the grade strength of the natural aggregate-based composition is 40.8 MPa, and the recycled coarse aggregate-based composition is 42.7 MPa. Therefore, using recycled crushed stone following the first crushing improves the concrete strength (by 4.6%) as compared to the natural aggregate-based composition which is related to the more active (rough) surface of the recycled aggregate. When replacing both the coarse and fine aggregates with recycled material, the strength is reduced by 5.6% (38.5 MPa) relative to the reference natural aggregate based composition much like in the case of the B40 concrete. It should be noted that our previous studies showed that the strength growth was observed for all medium grades (from B15 to B25).

Fig. 3 shows that the recycled concrete aggregates produced from the grade B40 concrete based on the recycled coarse aggregate can be also reused. The grade strength of the natural aggregate-based composition is 40.8 MPa whereas the grade strength of the recycled coarse aggregate made of recycled concrete (second disposal) is 36.9 MPa and the grade strength of the recycled aggregate made of recycled concrete is 40.6 MPa. Therefore, a second re-disposal of the aggregates produces a strength similar to that of the natural aggregates while replacements which involve just one recycled coarse aggregate using natural sand results in the strength reducing by 9.5% (36.9 MPa).

A different situation can be observed for the third disposal of concrete waste (Fig. 4) shown by an example of such disposal.

The grade strength of the natural aggregate based composition 40.8 MPa, and of the recycled coarse aggregate made of the recycled concrete (third disposal) is 19 MPa, and of the recycled aggregate made of the recycled concrete is 36.1 MPa. Therefore, the aggregates produced after the third crushing significantly impair the concrete

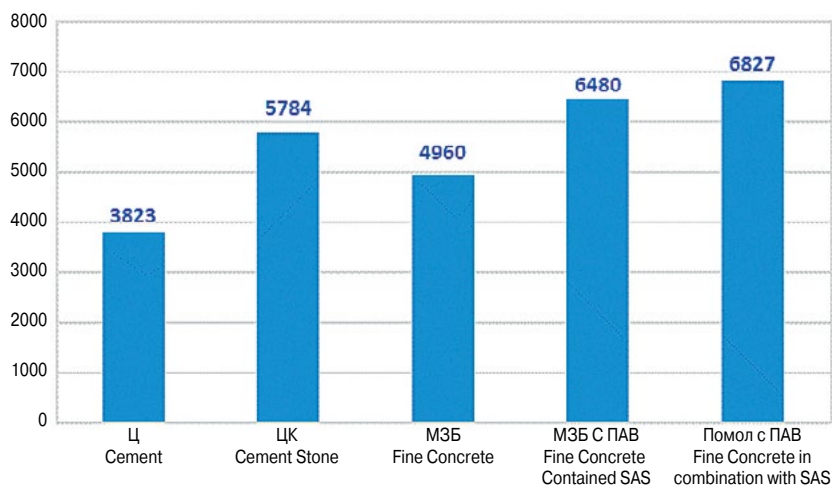


Рис. 5. Удельная поверхность вяжущих веществ, см²/г
Fig. 5. Specific surface area of binding substances, cm²/g

пользования прогидратированного цемента предпочтительнее его вторая утилизация. Следует отметить, что разрушение бетона при дроблении происходит в основном по цементно-песчаному камню или по поверхности его контакта с крупным заполнителем. Количество дробленых зерен щебня в получаемом продукте весьма незначительно, а площадь обнаженных поверхностей расколотого щебня составляет 10–20% от общей поверхности зерна щебня независимо от его размера.

Так как поверхностный слой цемента подвергается гидратации, а его внутренняя часть сохраняет активность, существует резерв повышения этой активности [14] путем снятия с поверхности частиц гидратной оболочки помолом. Прочность гидратов ниже прочности клинкера, поэтому они после помола имеют большую дисперсность, чем частицы цемента. Исходя из этих заключений все составы подвергали помолу в лабораторной вибрационно-шаровой мельнице СВМ-3 в течение 5 мин. Установлено, что удельная поверхность вторичного цемента зависит от «исходного» материала (рис. 5). Предварительно подготовили следующие образцы:

- идеализированная модель – из цементного камня (В/Ц=0,5);
- из раствора (Ц:П=1:3).

Известно, что СНиП 82-02-95 (п. 5.17) обязывает использовать в бетонных смесях с маркой по подвижности более П2 пластифицирующие добавки. Поэтому для оценки влияния ПАВ на размоловость в состав цементно-песчаного раствора при его приготовлении вводили суперпластификатор СП1 в количестве 0,5% от массы вяжущего и в бездобавочный состав цементно-песчаного раствора при помоле ввели суперпластификатор СП1 в количестве 0,5% от массы вяжущего.

Из данных рис. 5 видно, что удельная поверхность вторичного вяжущего, полученного помолом цементного камня, – 5784 см²/г. Максимальная удельная поверхность наблюдается у вяжущего, полученного помолом бездобавочного мелкозернистого бе-

strength: natural sand and recycled crushed-stone based – by 53%; recycled sand and crushed-stone based – by 12%.

Consequently, the middle concrete grades (to M400) can be disposed twice without strength characteristics impaired. This will allow further to expand the material base for concrete aggregates and significantly reduce the consumption of the nonrenewable natural resources.

To solve the third task, at first, the cement content in the concrete waste aggregates received after the first and second crushing was determined by etching in the hydrochloric acid. The cement stone content in the recycled coarse aggregate of the B30 concrete after the first and second crushing made 42% and 56%,

respectively. At the same time, in the fine aggregate samples after the first and second crushing, it made 80% and 94%, respectively. Therefore, for the hydrated cement reuse, its second disposal is preferable. It should be noted that the concrete destruction during crushing is primarily made on the cement-sand stone or its contact surface with the coarse aggregate. The quantity of the crushed grains in the received product is rather minor, and the area of the exposed surface of the cracked crushed-stone makes 10–20% of the total surface of the grain irrespective of its size.

As the cement surface layer is subject to hydration and its internal part preserves activity, there remains the activity increase reserve [14] by removing the hydration sheath from the particle surface through grinding. The hydrate strength is less than that of the clinker, that is why after grinding they pertain higher degree of dispersion than the cement particles. That is why all compositions were ground in the laboratory vibrating pebble mill SVM-3 for 5 minutes. It was established that the specific surface of the recycled cement depended on the “input” material (Fig. 5). The following samples were prepared in advance:

- “idealized mode” of the cement stone (V/C=0.5);
- of the mortar (C:S=1:3). It is known that SNiP 82-02-95 (cl. 5.17) is binding on using the plasticizers in the concrete mixes with the consistency grade higher than P2. That is why to assess the surface-active substance (SAS) impact on the crushing capacity, the superplasticizer SP1 in the amount of 0.5% of the weight of the bonding material was added to the cement-sand mortar during its preparation and the superplasticizer SP1 in the amount of 0.5% of the weight of the bonding material was added to the plain cement-sand mortar during grinding.

Fig. 5 shows that the specific surface of the recycled bonding material produced by cement stone grinding is 5784 cm²/g. The maximum specific surface is observed for the bonding materials produced by plain fine concrete in combination with SAS, that is 6,827 cm²/g (SP1 is the grinding intensifier that is explained by the known Reh binder effect), then during grinding the fine concrete

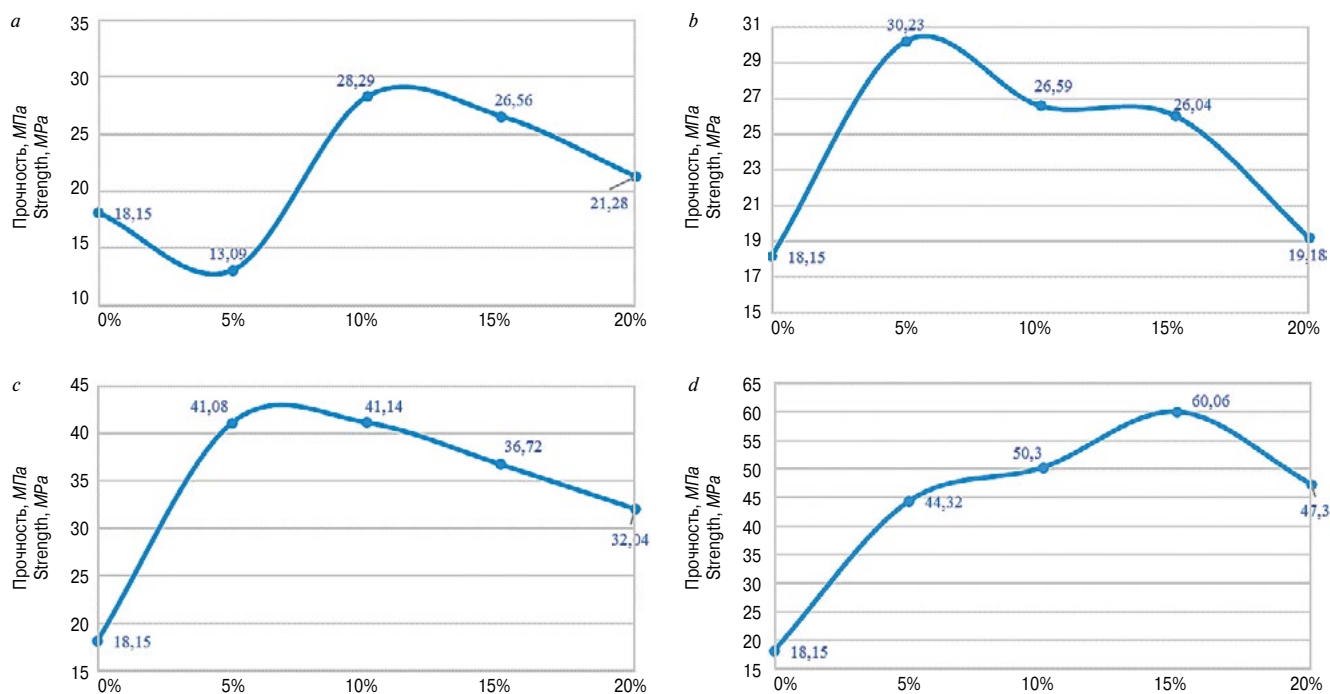


Рис. 6. Прочностные характеристики композитов, в которых произведена замена ПЦ вяжущим: *a* – полученным из ЦК; *b* – полученным путем помола мелкозернистого бетона, в составе которого содержится ПАВ; *c* – полученным путем помола мелкозернистого бетона совместно с ПАВ; *d* – полученным путем помола бездобавочного мелкозернистого бетона совместно с ПАВ

Fig. 6. Strength characteristics of composites in which the PC was replaced with: *a* – cement stone binder; *b* – the knitting, received grinding of fine-grained concrete; *c* – binder obtained by grinding fine-grained concrete containing surfactant; *d* – binder obtained by grinding of non-packed fine-grained concrete together with surfactant

тона совместно с ПАВ, – 6827 см²/г (СП1 является интенсификатором помола, что объясняется известным эффектом Ребиндера); затем у мелкозернистого бетона, в составе которого содержится ПАВ, – 6480 см²/г и минимальный рост у вяжущего, полученного помолом мелкозернистого бетона, – 4960 см²/г. Таким образом, установлено, что суперпластификатор является интенсификатором помола затвердевшего бетона, в котором он находится.

Результаты влияния частичной замены портландцемента на вторичный в составе мелкозернистого бетона (Ц:П=1:3) на прочность в марочном возрасте показаны на рис. 6.

Из рис. 6 видим, что все концентрационные кривые имеют разный характер и эффективность вторичного вяжущего зависит от исходного состава дробленого бетона (ЦК). Так, например, при замене 10% портландцемента вяжущим, полученным из ЦК, прочность повышается на 150%. Замена портландцемента вяжущим, полученным помолом мелкозернистого бетона, оптимальна при его содержании 5% (прочность повышается на 167% относительно контрольного состава). Максимальный прирост прочности при введении вяжущего, полученного помолом мелкозернистого бетона с ПАВ, – 10%, прочность повышается на 228%. Максимальную эффективность при замене показало вяжущее вещество, полученное помолом бездобавочного мелкозернистого бетона совместно с ПАВ. При его введении в количестве 15% прочность повышается на 333% относительно контрольного бездобавочного состава.

contained SAS, that is 6480 cm²/g, and minimum growth of the bonding material produced by grinding the fine concrete, that is 4960 cm²/g. Therefore, it was established that the superplasticizer is the grinding intensifier of the hardened concrete it is contained in.

The effects of the partial replacement of the Portland cement with the recycled one in the fine concrete (C:S=1:3) on the grade age strength are shown in Fig. 6.

Fig. 6 show that all of the concentration curves are of different nature with the efficiency of the recycled bonding material depending on the input composition of the crushed concrete (CS). That being said, when replacing 10% of portland cement with a bonding material produced from cement stone, the strength value increases by 150%. Replacing Portland cement with a bonding material produced from grinding fine concrete is optimal when the content of the latter is 5% (the strength value increases by 167% relative the reference composition). The maximum rise in strength when adding a bonding material produced from grinding fine concrete with SAS is 10% with the strength value growing by 228%. The maximum efficiency during the replacement was achieved by the using a bonding material produced from grinding plain fine concrete in combination with SAS. When it is added in the amount of 15%, the strength value goes up by 333% relative the reference plain composition.

It should be noted that in all cases, the optimal amount of replacements with recycled cement (without any loss in strength) is 20%, and in cases of the portland cement being replaced with a bonding material produced from grinding fine concrete containing SAS and with a bonding

Следует отметить, что при этом во всех случаях оптимальное количество замены на вторичный цемент (без потери прочности) составляет 20%, а в случаях замены ПЦ вяжущим, полученным помолом мелкозернистого бетона, в составе которого содержится ПАВ, и вяжущим, полученным помолом бездобавочного мелкозернистого бетона совместно с ПАВ, – 40%.

Частичная замена позволит сэкономить большое количество энергии, ресурсов, сырья и уменьшить влияние на окружающую среду при производстве бетона, растворов, сухих смесей и других строительных материалов на основе цементного вяжущего.

Выводы

Проведенными испытаниями установлено, что бетонный лом:

– можно утилизировать в виде вторичного крупного щебня для получения бетонов класса В40 с высокой морозостойкостью ($F_1 200$), при этом кратность утилизации составляет два раза;

– продукт помола бетонного лома позволяет сэкономить портландцемент до 40%, без потери прочности бетона. При этом эффективность замены портландцемента вяжущим, полученным помолом цементного камня из бетонного лома, зависит от исходного лома: максимальный эффект наблюдается при введении 15% вяжущего, полученного помолом бездобавочного мелкозернистого бетона с ПАВ; прочность повышается более чем в три раза;

– суперпластификатор, входящий в состав бетона, является интенсификатором помола, так же как целевое использование его при помоле.

Список литературы

1. Комаров С.М. Цивилизация старьевщика // *Химия и жизнь*. 2013. № 12. С. 2–7.
2. Эванс Л., Мутгер М. Экологический рейтинг цемента // *Цемент и его применение*. 2019. № 4. С. 24–27.
3. Буткевич Г.Р. Промышленность нерудных строительных материалов. Взгляд в будущее // *Строительные материалы*. 2019. № 11. С. 32–36. DOI: 10.31659/0585-430X-2019-776-11-32-36
4. Ицкович С.М., Чумаков Л.Д., Баженов Ю.М. Технология заполнителей бетона. М.: Высшая школа, 1991. 272 с.
5. Гусев Б.В., Хомерики В.К. Проблемы экологии и вторичное использование бетона. *Материалы 1-й Всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона. Бетон на рубеже третьего тысячелетия. Кн. 3*. М.: Ассоциация «Железобетон», 2001. С. 1571–1582.
6. Олейник П.П., Олейник С.П. Организация системы переработки строительных отходов. М.: МГСУ, 2009. 251 с.
7. Прохоцкий Ю.М., Лунев Г.Г. Организационные и экономические проблемы использования вторичных строительных ресурсов при реконструкции

material produced from grinding plain fine concrete containing SAS, this value reaches 40%.

A partial replacement will allow for saving large amounts of energy, resources, raw materials while also minimizing the impact on the environment during production of concrete, mortars, dry mixtures, and the construction materials based on cement bonders.

Conclusions

Tests have shown that that concrete waste:

– can be disposed as recycled coarse crushed stone for production of grade-B40 concretes with a high freeze-thaw resistance ($F_1 200$), and the number of disposals makes two times;

– the concrete waste ground product makes it possible to save Portland cement up to 40% without any lost in the strength of the concrete. The efficiency of the Portland cement being replaced with a bonding material produced from grinding cement stone of the cement waste depends on the input waste and the maximum effect is observed by adding 15% of the bonding material produced from grinding plain fine concrete with SAS with the strength increasing by more than 3 times;

– the superplasticizer contained in the concrete is a grinding intensifier and it also serves this purpose during grinding.

References

1. Komarov S.M. Ragman's civilization. *Khimiya i zhizn'*. 2013. No. 12, pp. 2–7. (In Russian).
2. Evans. L. Mutter M. Ecological rating of cement. *Tsement i ego primenenie*. 2019. No. 4, pp. 24–27. (In Russian).
3. Butkevich G.R. Industry of nonmetallic building materials. Prospection. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 11, pp. 32–36. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-776-11-32-36>
4. Itskovich S.M., Chumakov L.D., Bazhenov Yu.M. *Tekhnologiya zapolnitelei betona* [Technology of fillers of concrete]. Moscow: Vysshaya shkola. 1991. 272 p.
5. Gusev B.V., Khomeriki V.K. Environmental issues and the re-use of concrete. *Materials of the 1st All-Russian Conference on Concrete and Reinforced Concrete. Concrete at the Turn of the Third Millennium. Book 3*. Moscow: Assotsiatsiya «Zhelezobeton». 2001, pp. 1571–1582. (In Russian).
6. Oleinik P.P., Oleinik S.P. Organizatsiya sistemy pererabotki stroitel'nykh otkhodov [Organization of the construction waste recycling system]. Moscow: MGSU, 2009. 251 p.
7. Prokhotskii Yu.M., Lunev G.G. Organizational and economic problems of using secondary construction resources in reconstruction of real estate facilities. *Innovatika i ekspertiza: nauchnye trudy*. 2010. No. 1 (4), pp. 81–94. (In Russian).
8. Zvezdov A.I., Malinina L.A., Rudenko I.F. *Tekhnologiya betona i zhelezobetona v voprosakh i*

- объектов недвижимости // *Инноватика и экспертиза: научные труды*. 2010. № 1 (4). С. 81–94.
- Звездов А.И., Малинина Л.А., Руденко И.Ф. Технология бетона и железобетона в вопросах и ответах. М.: НИИЖБ, 2005. 446 с.
 - Гончарова М.А., Борков П.В., Аль-Суррайви Хамид Галиб Хуссейн. Рециклинг крупнотоннажных бетонных и железобетонных отходов при реализации контрактов полного жизненного цикла // *Строительные материалы*. 2019. № 12. С. 52–57. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-777-12-51-57>
 - Ефименко А.З. Бетонные отходы – сырье для производства эффективных строительных материалов // *Технологии бетонов*. 2014. № 2. С. 17–21.
 - Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов н/Д: Феникс, 2007. 368 с.
 - Забегав А.В., Алимов Л.А., Воронин В.В., Головин Н.Г. Использование продуктов переработки железобетонных конструкций сносимых зданий и сооружений. *Материалы 1-й Всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона. Бетон на рубеже третьего тысячелетия. Кн. 3*. М.: Ассоциация «Железобетон», 2001. С. 1590–1594.
 - Головин Н.Г., Алимов Л.А., Воронин В.В. Проблема утилизации железобетона и поиск эффективных путей ее решения // *Вестник МГСУ*. 2011. № 2. С. 65–71.
 - Афанасьев Д.А., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Шепеленко Т.С., Цветков Н.А., Зубкова О.А., Шевченко М.Ю. Повышение гидравлической активности цемента методами спиновой химии // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 7. С. 15–19. <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=41576> (дата обращения 24.07.2019)
 - otvetakh [Concrete and reinforced concrete technology in questions and answers]. Moscow: NIIZhB. 2005. 446 p.
 - Goncharova M.A., Borkov P.V., Al-Surraivi Hamid Galib Hussain. Recycling of large-capacity concrete and reinforced concrete waste in the context of realization of full life cycle contracts. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 12, pp. 51–57. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-777-12-52-57>
 - Efimenko A.Z. Concrete waste – raw materials for production of efficient building materials. *Tekhnologii betonov*. 2014. No. 2, pp. 17–21. (In Russian).
 - Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. Stroitel'nye materialy iz otkhodov promyshlennosti [Construction materials from industrial waste]. Rostov-on-Don: Feniks. 2007. 368 p.
 - Zabegaev A.V., Alimov L.A., Voronin V.V., Golovin N.G. Use of processing products of reinforced concrete structures of demolished buildings and structures. *Materials of the 1st All-Russian Conference on Concrete and Reinforced Concrete. Concrete at the Turn of the Third Millennium*. Book 3. Moscow: Assotsiatsiya «Zhelezobeton». 2001, pp. 1590–1594. (In Russian).
 - Golovin N.G., Alimov L.A., Voronin V.V. Reinforced concrete recycling: problem and potential solutions. *Vestnik MGSU*. 2011. No. 2, pp. 65–71. (In Russian).
 - Afanas'ev D.A., Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Shepelenko T.S., Tsvetkov N.A., Zubkova O.A., Shevchenko M.Yu. Increase of cement hydraulic activity by spin chemistry methods. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2017. No. 7, pp. 15–19. <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=41576> (Date of access 24.07.2019). (In Russian).



Российская гипсовая ассоциация
Московский государственный строительный университет
Научно-исследовательский институт строительной физики
Воронежский государственный технический университет

Десятая Международная конференция
«Повышение эффективности производства
и применения гипсовых материалов и изделий»

Тематика конференции:

- технический прогресс в области гипсовых материалов и изделий (исследования, производство и применение)
- ангидритовые вяжущие
- гипсовые материалы в малоэтажном строительстве
- привлекательность и механизмы инноваций в гипсовой отрасли
- современное оборудование для производства гипсовых вяжущих, материалов и изделий на их основе
- лаборатории, менеджмент качества, экологический менеджмент и их роль в обеспечении качества и долговечности гипсовых материалов
- нормативно-техническая документация в соответствии с современными требованиями
- обучение и переподготовка специалистов в области производства и применения гипсовых материалов и изделий

16–17 сентября
2020 г.
г. Воронеж
Оргкомитет:
140050, Московская обл.,
п. Красково,
ул. К. Маркса, д. 117, РГА
Телефон:
+7 916-501-36-56
E-mail: rga-service@mail.ru
www.rosgips.ru

Генеральный информационный спонсор: журнал 

Е.А. СИНИЦИНА¹, инженер (sinitsina.katy@yandex.ru),
И.В. НЕДОСЕКО¹, д-р техн. наук (nedoseko1964@mail.ru),
Р.М. ХАЛИКОВ¹, канд. хим. наук (rauf_khalikov@mail.ru);
А.Н. ПУДОВКИН², канд. техн. наук (11pk@rambler.ru)

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет (450080, г. Уфа, ул. Менделеева, 195)

² Оренбургский государственный университет, Кумертауский филиал (453300, г. Кумертау, Республика Башкортостан, 2-й Советский пер., 3Б)

Применение технологии фильтрационного прессования в производстве кровельных изделий

Исследована одна из технологических возможностей фильтрационного прессования цементно-песчаных композиций с синхронным отводом выжимаемой воды. Технология фильтрационного прессования составов, которые содержат 20–30% портландцемента и 70–80% кварцевого песка мелких фракций с последующим добавлением воды в количестве 50–70% от массы цемента, включает обработку образцов давлением 5–10 МПа в течение 2–4 мин. Через фильтр пресс-формы из формовочной массы удалялось до 60% избытка воды затворения. Введение микронаполнителя в композиции при производстве цементно-песчаных изделий по фильтропрессовой технологии позволяет значительно улучшить формуемость смеси и удобоукладываемость в условиях прессования, получить более плотную структуру материала и увеличить его долговечность. Показано, что в технологии фильтрационного прессования при относительно умеренных давлениях от 5 до 10 МПа достигается большее водопонижение, чем при использовании суперпластификаторов. Испытания образцов полученных изделий показали, что они имеют предел прочности при сжатии (в возрасте 28 сут) 100 МПа и более, предел прочности при изгибе – 20 МПа и более; морозостойкость – более 500 циклов попеременного замораживания-оттаивания; низкое водопоглощение (1,5% и менее), что позволяет существенно повысить долговечность получаемых кровельных изделий.

Ключевые слова: фильтрационное прессование, кровельные материалы, цементно-песчаная черепица, структурообразование, морозостойкость.

Для цитирования: Синицина Е.А., Недосеко И.В., Халиков Р.М., Пудовкин А.Н. Применение технологии фильтрационного прессования в производстве кровельных изделий // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 66–72.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-66-72>

E.A. SINITSINA¹, assistant, (sinitsina.katy@yandex.ru),

I.V. NEDOSEKO¹, Doctor of Sciences (Engineering) (nedoseko1964@mail.ru),

R.M. KHALIKOV¹, Candidate of Sciences (Chemistry) (rauf_khalikov@mail.ru);

A.N. PUDOVKIN², Candidate of Sciences (Engineering), (11pk@rambler.ru)

¹ Ufa State Petroleum Technological University (195, Mendeleeva Street, Ufa, 450080, Russian Federation)

² Kumertau branch of Orenburg State University (3B, 2nd Lane Soviet, Kumertau, 453300, Russian Federation)

Application of Filtration Pressing Technology in the Manufacture of Roofing Products

One of the technological possibilities of filtration pressing of cement-sand compositions with synchronous extraction of squeezed water is investigated. The technology of filtration pressing of compositions containing 20–30% of Portland cement and 70–80% of quartz sand of small fractions with the subsequent addition of water, in an amount of 50–70% of the cement mass, includes processing of samples under the pressure of 5–10 MPa for 2–4 minutes. Through the mold filter, up to 60% of the excess mixing water was removed from the molding mass. The introduction of a micro-filler in the composition when producing cement-sand products using filter-press technology makes it possible to improve significantly the formability of the mixture and the workability under the conditions of pressing, get a more dense structure of the material and increase its durability. It is shown that the filtration pressing technology achieves greater water reduction at relatively moderate pressures from 5 to 10 MPa than when using superplasticizers. Tests of samples of the products obtained have shown that they have a compressive strength (at the age of 28 days) of 100 MPa and more, a bending strength of 20 MPa and more; frost resistance – more than 500 cycles of alternate freezing and thawing; low water absorption (1.5% or less), which can significantly increase the durability of the resulting roofing products.

Keywords: filtration pressing, roofing materials, cement-sand tiles, structure formation, frost resistance.

For citation: Sinitsina E.A., Nedoseko I.V., Khalikov R.M., Pudovkin A.N. Application of filtration pressing technology in the manufacture of roofing products. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 66–72. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-66-72>

В строительной индустрии возрождается интерес к кровельной черепице, которая используется во многих странах Европы (до 80% кровель жилых домов). Кровельная черепица характеризуется высокой морозостойкостью, водонепроницаемостью, огнестойкостью, а также высокой архитектурно-художественной выразительностью (причем данное свойство присуще только этому виду кровельных изде-

In the construction industry there is a resurgence of interest in roof tiles, which are used in many countries of Europe (up to 80% of the roofs of residential buildings). Roofing tiles are characterized by high frost resistance, water resistance, fire resistance, as well as high architectural and artistic expression (this property is inherent only to this type of roofing products). Therefore, tiles can and should be successfully used for the construction of rolled

лий). Следовательно, черепица может и должна с успехом применяться для устройства скатных кровель жилых и гражданских зданий в различных климатических условиях [1]. Однако доля керамической и цементно-песчаной черепицы при возведении зданий и сооружений в Российской Федерации в общем объеме потребления кровельных материалов составляет весьма незначительную долю, всего 0,1–0,4%.

Технология производства цементно-песчаной черепицы (ЦПЧ) [2] привлекает прежде всего ее энергоэффективностью; в частности, по сравнению с керамической (ГОСТ Р 56688–2015 «Черепица керамическая. Технические условия») в производственной схеме отсутствует стадия сушки и высокотемпературного обжига (до 1200°C) изделий. Основными исходными компонентами сырья для производства кровельной ЦПЧ являются цемент, песок и вода; технология производства ЦПЧ включает следующие стадии: подготовка сырьевых материалов и приготовление полусухой смеси, формование черепицы и термовлажностная обработка отформованного изделия.

Вследствие повышенных требований к качеству лицевой поверхности черепицы, не допускающих наличия на ее поверхности шероховатостей и других подобных дефектов. Кровельную ЦПЧ по стандартным технологическим схемам (виброформование, прокатка и др.) обычно изготавливают из достаточно пластичной массы, получаемой за счет добавления в цементно-песчаную смесь значительного количества воды, что зачастую приводит к существенному снижению прочности готовых ЦПЧ. Поэтому для получения высококачественной цементно-песчаной черепицы используют портландцемент марки не ниже 400, а изготавливают ее толщиной не менее 12 мм и массой, превышающей 4,5 кг [3], при этом резко возрастают нагрузки на несущие конструкции кровли, достигающие дополнительно (по сравнению с рулонными и листовыми кровельными изделиями на битумной и металлической основе) 45–50 кг/см².

В работе предложено использование технологии фильтрационного прессования в производстве кровельной цементно-песчаной черепицы.

В условиях фильтрационного прессования увеличение водопотребности смесей с использованием тонкодисперсных наполнителей не играет отрицательной роли, так как избыток воды затворения удаляется через фильтрующие материалы. Введение микронаполнителя в цементные композиции при производстве изделий по фильтропрессовой технологии позволяет не только значительно улучшить формуемость смеси и ее удобоукладываемость в условиях прессования, но и получить более плотную структуру материала, а следовательно, увеличить долговечность. Технология фильтрационного прессования, в которой реализуется принцип избыточного содержания воды относительно количества, необходимого для гидратации вяжущего и придания пла-

roofs of residential and civil buildings in different climatic conditions [1]. However, the share of ceramic and cement-sand tiles in the construction of buildings and structures in the Russian Federation in the total volume of consumption of roofing materials is very small (0.1–0.4%).

The technology of production of cement-sand tiles (CST) [2] attracts primarily its energy efficiency, in particular, compared to ceramic tiles (GOST R 56688–2015) in the production scheme there is no stage of drying and high-temperature burning (up to 1200°C) of products. The main raw materials for the production of roofing CST are cement, sand and water, and the production technology of CST includes the following stages: preparation of raw materials and preparation of semi-dry mixture, forming of tiles and heat-moisture treatment of the moulded product.

Due to the increased quality requirements of the face surface of the tile, which prevent roughness and other similar defects on its surface, the roof of CST according to standard technological schemes (vibration molding, rolling, etc.) is usually made of a sufficiently plastic mass obtained by adding a significant amount of water to the cement-sand mixture, which often leads to a significant reduction in the strength of the finished CST. Therefore, Portland cement of not less than 400 grade is used to obtain high-quality cement-sand tiles, and its thickness is not less than 12 mm and weight exceeding 4.5 kg, at the same time loads on bearing structures of roofs are sharply increased [3], reaching additionally (compared to roll and sheet roofing products on bitumen and metal bases) 45–50 kg/cm².

This article proposes to consider the use of filtration pressing technology in the production of roof-cement-sand tiles.

Under filtration pressing conditions, the increase in the water demand of the mixtures using fine fillers does not play a negative role, since the excess of the gate water is removed through the filter materials. Introduction of micro-filler into cement compositions during production of products according to filter-press technology makes it possible not only to significantly improve formability of mixture and its easy-to-lay under pressing conditions, but also to obtain more dense structure of material and therefore to increase its durability. The technology of filtration pressing, which implements the principle of excessive water content relative to the amount required for hydration of the binder and making the formed mixture plastic, was first proposed in domestic practice by I. M. Lyashkevich for gypsum binders [4]. The technology of filtration pressing of cement-shell facing products of increased durability was tested in West Kazakhstan region [5].

Excess water during filtration pressing is removed by pressing (due to applied pressure), this makes it possible to eliminate disadvantages inherent in semi-dry pressing methods, connected with lamination of moulding mixture and its unsatisfactory redistribution during pressing, fuzzy faces of finished products, etc. [6]. In comparison with vibration forming with loading [7], in the process of which

стичности формуемой смеси, впервые предложена И.М. Ляшкевичем для гипсовых вяжущих [4]. Технология фильтрационного прессования цементно-ракушечных облицовочных изделий повышенной долговечности была апробирована в Западно-Казахстанской области [5].

Избыточная вода в процессе фильтрационного прессования удаляется «отжатием» (за счет прилагаемого давления). Это позволяет устранять недостатки, присущие способам полусухого прессования, связанные с расслоением формовочной смеси и неудовлетворительным ее перераспределением в процессе прессования, нечеткими гранями готовых изделий и т. п. [6]. По сравнению с виброформованием с пригрузом [7], в процессе которого уплотнение формовочной смеси выполняется при низком давлении (0,15 МПа), фильтрационное прессование данных изделий осуществляется при давлении в 100 раз выше. При этом давление прессования рассматривается авторами в качестве фактора, который определяет не только степень уплотнения, но также кинетику гидратации и структурообразование материала.

Одним из перспективных способов получения цементно-песчаных изделий повышенной прочности и долговечности из пластичных смесей является использование в качестве вяжущего механоактивированного цемента с добавлением суперпластификаторов [8]. Это позволяет получать высокопластичные цементно-песчаные формовочные композиции с минимальным количеством воды затворения. Изготовленная из таких смесей кровельная ЦПЧ характеризуется наибольшей плотностью и прочностью (при изгибе достигает 60 МПа), что позволяет существенно уменьшить толщину, а следовательно, и массу черепицы при сохранении требуемых стандартом прочностных характеристик. Повышение коррозионной стойкости обеспечивается оптимальным подбором вяжущих [9] и заполнителей, увеличением плотности и обработкой поверхностного слоя конструкции защитными покрытиями. Возможность получения реологически высокоподвижных цементно-песчаных смесей позволяет изготавливать из таких композиций более легкую и прочную черепицу, отвечающую требованиям стандартов, в том числе и по качеству лицевой поверхности.

Испытание образцов, изготовленных из модифицированных бетонных смесей при давлении прессования от 10 до 20 МПа, показали, что они имеют: предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут от 32 до 48 МПа; морозостойкость 100–350 циклов попеременного замораживания и оттаивания; плотность 2300–2400 кг/м³; водопоглощение 0,9–6% [10, 11]. Изделия с такими показателями по прочности и морозостойкости целесообразно, по мнению авторов, использовать в качестве черепичной кровли зданий и сооружений.

В 90-х гг. XX в. в ходе перестройки промышленного комплекса Российской Федерации высвободи-

compaction of moulding mixture is performed at low pressure (0.15 MPa), filtration pressing of these articles is performed at pressure 100 times higher, at that pressure of compaction is considered as factor, which determines not only degree of compaction, but also kinetics of hydration and structure formation of material.

One of the promising methods of obtaining cement-sand products of increased strength and durability from plastic mixtures is to use as binding mechanoactivated cement with addition of superplasticizers [8], which enables to obtain highly plastic cement-sand moulding compositions with minimal amount of sealing water. Roofing CST made from such mixtures has the highest density and strength (bending up to 60 MPa), which allows to significantly reduce the thickness and therefore the weight of the tile while maintaining the strength characteristics required by the standard. Improvement of corrosion resistance is provided by optimal selection of binders [9] and aggregates, increase of density and treatment of the surface layer of the structure with protective coatings. The possibility of producing rheologically highly movable cement-sand mixtures makes it possible to make lighter and stronger tiles from such compositions, which meet the requirements of standards, including the quality of the face surface.

The test of samples made of modified concrete mixtures at a pressing pressure of 10 to 20 MPa showed that they had a compressive strength at 28 days of age of 32 to 48 MPa, frost resistance – 100–350 cycles of alternate freezing and thawing and density – 2300–2400 kg/m³, water absorption – 0.9–6% [10, 11]. Products with such strength and frost resistance are, in our opinion, useful as a tile roof of buildings and structures.

In the 1990, during the restructuring of the industrial complex of the Russian Federation, hydraulic presses of different capacities were released, the conversion of which for filtration allows to produce from cement-sand mixtures piece products of different purpose. In work [12], an energy-saving method and recommendations for intensification of hardening of pressed articles are given, self-organization parameters are calculated, quantity of film water is determined, its role in formation of contacts at the interface of phases is established and dense, water-resistant structure of composite is obtained.

One of the most rational ways to create a dense and durable structure of the material of roofing small-format products is the technology of filtration pressing cement-sand compositions (Fig. 1).

Schematically denoting the microparticles of the same-sized ball precipitate (Fig. 1, b), it can be seen that water filtration is possible in a space that remains free of the adsorption films and it has the shape of an equilateral triangle. Ensuring durability of cement systems in conditions of filter-pressing of cement-sand compositions can be achieved by introduction of dispersed and ultradisperse micro-fillers, which allows to ensure high degree of compaction of material structure at low water-solid ratios [13].

Article [14] deals with issues of increasing durability of flat roofs of buildings by using modified self-compacting

лись гидравлические прессы разных мощностей, переоборудование которых под фильтропрессование позволяет производить из цементно-песчаных смесей штучные изделия различного назначения. В работе [12] приводится энергосберегающий способ и рекомендации по интенсификации твердения пресованных изделий, рассчитаны параметры самоорганизации, определено количество пленочной воды, установлена ее роль в формировании контактов на границе раздела фаз и получение плотной, водостойкой структуры композита.

Одним из наиболее рациональных способов создания плотной и долговечной структуры материала кровельных малоформатных изделий является технология фильтрационного прессования цементно-песчаных композиций (рис. 1).

Схематически обозначив микрочастицы осадка в виде шаров одинаковых размеров (рис. 1, *b*), можно заметить, что фильтрация воды возможна в пространстве, которое остается свободным от адсорбционных пленок и имеет форму равностороннего треугольника. Обеспечение долговечности цементных систем в условиях фильтропрессования цементно-песчаных композиций может быть достигнуто введением дисперсных и ультрадисперсных микронаполнителей, позволяющих обеспечить высокую степень уплотнения структуры материала при низких водотвердых отношениях [13].

В работе [14] рассмотрены вопросы повышения долговечности плоских кровель зданий путем применения модифицированного самоуплотняющегося бетона. Полученные данные позволяют прогнозировать высокие эксплуатационные характеристики самоуплотняющегося бетона: при марке по расплыву конуса P5 модифицированный бетон имеет класс по прочности при сжатии B50, высокую морозостойкость (до F500) и водонепроницаемость W16.

Установление важнейших параметров процесса фильтрационного прессования цементно-песчаных композиций: давление прессования; время выдержки под давлением; количество микронаполнителя; исходное водовязущее отношение – возможно моделированием. При сжатии смеси постоянной нагрузкой весь процесс деформирования цементно-песчаных композиций может быть разделен на два периода: крутой – отжатие поровой и диффузионной жидкости; пологий – частичное удаление диффузионных молекул воды. Вначале происходит сравнительно быстрое истечение свободной воды через открытые пустоты: в этот период поровое пространство уплотняемой смеси является открытой гидравлической системой.

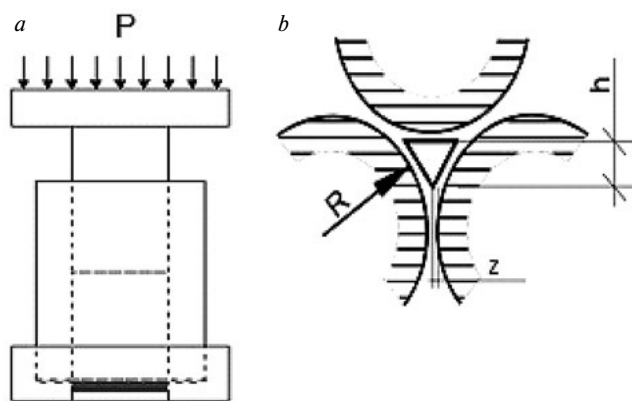


Рис. 1. Схема: *a* – технология фильтрационного прессования; *b* – микроструктура дисперсных наполнителей

Fig. 1. Scheme filtration pressing technology (*a*) and the microstructure of dispersed fillers (*b*)

concrete. The obtained data make it possible to predict high operational characteristics of self-compacting concrete: in case of mark by P5 cone vagueness, modified concrete has class on strength at B50 compression, high frost resistance (up to F500) and water-tightness of W16.

Installation of the highest parameters of the filtration pressing process of cement-sand compositions: pressure of pressing, time of holding under pressure, amount of micro-filler, initial water-binding relationship – possible by simulation. When compressing the mixture with a constant load, the whole process of deformation of cement-sand compositions can be divided into two periods: steep – pressing of pore and diffusion liquid; hemisphere – partial removal of water diffusion molecules.

First, the free water flows relatively quickly through the open voids, during which period the pore space of the compacted mixture is an open hydraulic system. After plugging the voids with bound water, the pore space of

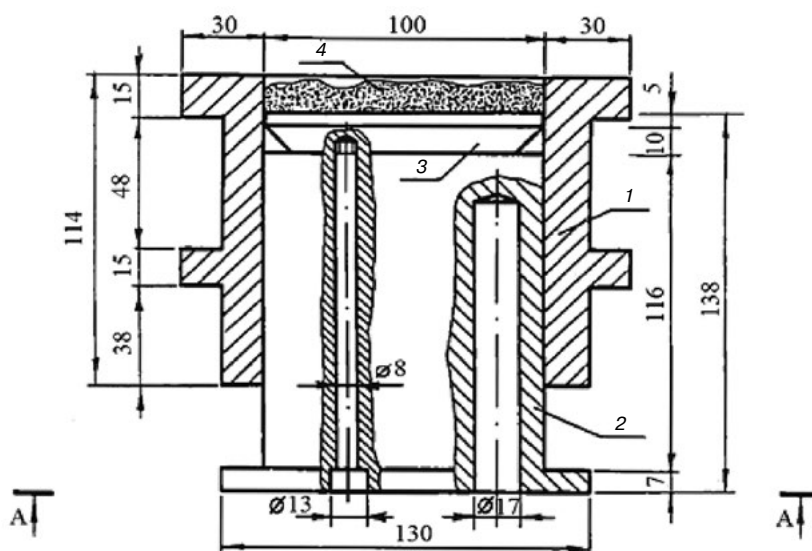


Рис. 2. Общий вид пресс-формы: 1 – матрица; 2 – пуансон с пустотами; 3 – вкладыш с полированной поверхностью; 4 – формующая смесь

Fig. 2. General view of the mold: 1 – matrix; 2 – punch with voids; 3 – insert with polished surface; 4 – moldable mixture

После закупорки пустот связанной водой поровое пространство цементно-песчаных композиций становится закрытой гидравлической системой с затрудненным истечением воды. Это выражается в постепенном выталкивании молекул воды из адсорбционной пленки в свободное пространство цементно-песчаных композиций с заменой их эквивалентным количеством молекул воды; фильтрация прекращается и устанавливается равновесное состояние.

Математическое уравнение технологического процесса фильтрационного прессования может быть получено в соответствии с законом фильтрации Дарси:

$$\frac{dV(\tau)}{d\tau} = \frac{\gamma \cdot P_{ж}(\tau)}{\rho_{oc}(\tau) \cdot H_{oc}(\tau)}, \quad (1)$$

где $V(\tau)$ – объем фильтрата к моменту времени, $V(0)=V_0>0$; γ – постоянная процесса фильтрования; $P_{ж}(\tau)$ – давление в жидкой фазе осадка; $\rho_{oc}(\tau)$ – удельное объемное сопротивление осадка; $H_{oc}(\tau)$ – толщина осадка формуемой массы.

Холодное или горячее прессование жестких смесей цементных вяжущих и песчаных порошков с низким водотвердым отношением имеет существенные недостатки: энергия давления расходуется на преодоление сил трения. Следует также отметить, что кровельное изделие по этой технологии получается с неоднородной и пористой микроструктурой.

Производство ЦПЧ включает следующие основные стадии: дозирование исходных компонентов; смешение и приготовление формовочной смеси; формование изделий фильтрационным прессованием. Составы содержат 20–30% портландцемента (марки 500) и 70–80% кварцевого песка ($M_k \leq 1$). Затворение производится 50–70% воды (от массы цемента). Технология фильтрационного прессования включает выдержку под давлением 5–10 МПа в течение 2–4 мин. Через фильтр пресс-формы из формовочной массы удалялось 60% и более воды затворения. Затем изделия отправляли на выдержку (в нормально-влажностных условиях).

Физико-химические процессы структурообразования и твердения вяжущей композиции в условиях первоначального избытка и последующего недостатка воды разнонаправленны: если в начале набора прочности водные оболочки снижают кинетику твердения, то при дальнейшей гидратации и наборе прочности они оказывают положительное действие. Молекулы воды обеспечивают быструю гидратацию микрочастиц цементного вяжущего и создают условия формирования коагуляционной наноструктуры, на базе которой затем формируется кристаллизационная твердая фаза композита.

Прессование с отводом воды осуществлялось при давлении 10 МПа в пресс-форме (рис. 2). Вначале из образцов выделяется основная часть свободной воды

cement-sand compositions becomes a closed hydraulic system with difficult water leakage. This is expressed in the gradual ejection of water molecules from the adsorption film into the free space of cement-sand compositions with their replacement by an equivalent amount of water molecules; Filtering stops and the equilibrium state is set.

The mathematical equation of the filtration pressing process can be obtained according to the Darcy filtration law:

$$\frac{dV(\tau)}{d\tau} = \frac{\gamma \cdot P_l(\tau)}{\rho_{se}(\tau) \cdot H_{se}(\tau)}, \quad (1)$$

where $V(\tau)$ – the filtrate volume at the time, $V(0)=V_0>0$; γ – filtering process constant; $P_l(\tau)$ – pressure in the liquid phase of the precipitate; $\rho_{se}(\tau)$ – specific volume resistance of the sediment; $H_{se}(\tau)$ – the thickness of the sediment mass to be formed.

Cold or hot pressing of rigid mixtures of cement binder and sand powders with low water-solid ratio has significant disadvantages: pressure energy is used to overcome friction forces. It should also be noted that the roofing article according to this technique is obtained with a non-uniform and porous microstructure.

CST production involves the following main steps: dosing of starting components; Mixing and preparation of a moulding mixture; forming articles by filtration pressing. The technology of filtrational pressing of structures which contain 20–30% of the Portland cement (brand 500) and 70–80% of quartz sand (fineness modulus $M_k \leq 1$), with the subsequent addition of water of 50–70% of the mass of cement included endurance under pressure

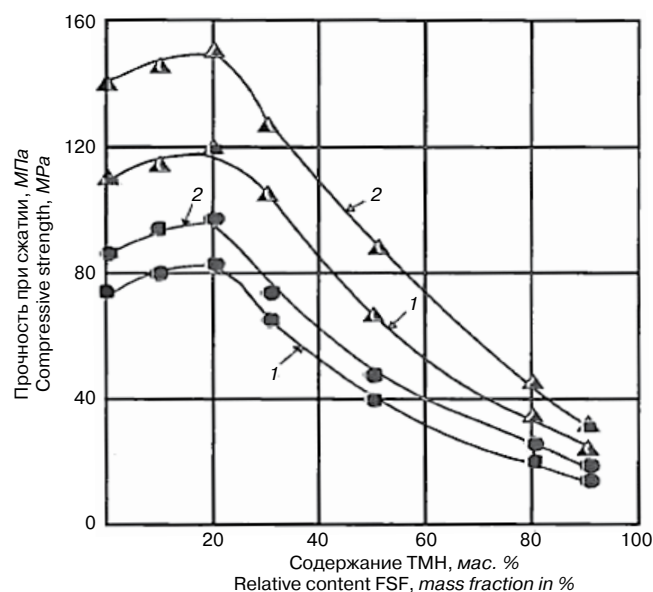


Рис. 3. Изменения динамики набора прочности цементно-песчаного композита: ТМН – тонкомолотый песчаный наполнитель; ● – твердение в воде в течение 3 сут; ▲ – твердение в воде в течение 28 сут; 1 – давление фильтрационного прессования 5 МПа; 2 – давление фильтрационного прессования 10 МПа

Fig. 3. Changes in the dynamics of the set strength of a cement-sand composite: FSF – fine-grained sand filler; ● – hardening in water for 3 days; ▲ – hardening in water for 28 days; 1 – pressure filtration pressing 5 MPa; 2 – filtration pressing pressure 10 MPa

и вместе с замедлением фильтрации уменьшается скорость движения пуансона (поршня).

Заметный рост прочности цементно-песчаного композита наблюдается при давлении 5–10 МПа (рис. 3). Прочность цементно-песчаной композиции при повышении содержания цемента снижается, это объясняется неблагоприятными условиями фильтрации избытка воды. При содержании ТМН (как и любого наполнителя) менее 20% условия фильтрационного прессования ухудшаются. Чисто цементное тесто «работает» подобно глиняному, из которого удалить воду можно только вакуумированием, давление прессования в данном случае не дает эффекта. Поэтому чем выше содержание ТМН, тем легче и быстрее протекает процесс ФП. Данный эффект наиболее характерно проявляется при чистом цементном тесте (содержание ТМН до 20%), при больших концентрациях наполнителя процесс фильтрационного прессования будет ускоряться (уменьшаться время выдержки образцов под давлением), но, безусловно, прочность композита будет плавно снижаться с ростом содержания ТМН.

Испытания образцов полученных изделий показали, что они имеют предел прочности при сжатии после твердения в воде в течение 28 сут более 40 МПа; прочность при изгибе достигает 15 МПа и более; морозостойкость – более 500 циклов попеременного замораживания и оттаивания; низкое водопоглощение (менее 1,5%), что позволяет существенно повысить долговечность цементно-песчаной черепицы.

Выводы

Таким образом, можно сделать вывод, что технология фильтрационного прессования формовочных масс, содержащих 20–30% портландцемента и 70–80% мелкого кварцевого песка, с последующим удалением избытка воды под давлением 5–10 МПа позволяет получать прочные и долговечные цементно-песчаные композиты с прочностью при сжатии 30–50 МПа, полностью соответствующие ТУ 21-0284757-6–91 «Черепица цементно-песчаная», которые целесообразно использовать для изготовления качественной цементно-песчаной черепицы.

Список литературы

1. Котляр В.Д., Лапунова К.А., Лазарева Я.В., Усепян И.М. Основные тенденции и перспективные виды сырья при производстве керамической черепицы // *Строительные материалы*. 2015. № 12. С. 28–32.
2. Palanisamy M., Jagadeesh M., Bhuvanewari R., Preethiwini B. Experimental study on self compacting concrete contains partially manufactured sand and recycled clay roof tile // *International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET)*. 2017. Vol. 8/ Iss. 3, pp. 599–608. http://www.iaeme.com/MasterAdmin/UploadFolder/IJCIET_08_03_059/IJCIET_08_03_059.pdf

of 5–10 MPa within 2–4 minutes. Up to 60% or more of the closure water was removed from the molding mass through the mold filter. The articles were then sent for aging (under normal humidity conditions). Physical and chemical processes of structure formation and hardening of binding composition under conditions of initial excess and subsequent lack of water are differently directed: if at the beginning of strength set water shells reduce kinetics of hardening, then at further hydration and strength set they have positive effect. Water molecules provide fast hydration of microparticles of cement binder and create conditions for formation of coagulation nanostructure, on the basis of which crystallization solid phase of composite is then formed.

Pressing with water discharge was carried out at a pressure of 10 MPa in a mold (Fig. 2). First, the main part of the “free” water is extracted from the samples and, together with the slowing down of filtration, the speed of movement of the punch (piston) is reduced.

A marked increase in the strength of the cement-sand composite is observed at a pressure of 5–10 MPa (Fig. 3). The strength of the cement-sand composition as the cement content increases is reduced, this is due to unfavourable conditions of filtration of excess water.

Tests of samples of the obtained articles showed that they have a compression strength after hardening in water for 28 days 40 MPa, for bending up to 15 MPa; Frost resistance – more than 500 cycles of alternate freezing and thawing; Low water absorption (less than 1.5%), which allows to significantly increase durability of cement-sand tile.

Conclusions

Thus, we can conclude that the technology of filtration pressing of molding materials containing 20–30% Portland cement and 70–80% fine quartz sand, followed by removal of excess water under a pressure of 5–10 MPa, makes it possible to obtain strong and durable cement-sand composites with compressive strength of 30–40 MPa, which is advisable to use for the manufacture of high-quality cement-sand tiles.

References

1. Kotlyar V.D., Lapunova K.A., Lazareva I.V., Usepyan I.M. Main trends and prospective types of raw material when producing ceramic tile. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 12, pp. 28–32. (In Russian).
2. Palanisamy M., Jagadeesh M., Bhuvanewari R., Preethiwini B. Experimental study on self compacting concrete contains partially manufactured sand and recycled clay roof tile. *International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET)*. 2017. Vol. 8/ Iss. 3, pp. 599–608. http://www.iaeme.com/MasterAdmin/UploadFolder/IJCIET_08_03_059/IJCIET_08_03_059.pdf
3. Patent RF 2201409 Sposob izgotovleniya tsementno-peschanoy cherepitsy [A method of manufacturing a

3. Патент RU2201409C2. Способ изготовления цементно-песчаной черепицы / Бикбау М.Я., Бикбау Я.М. Заявл. 14.04.2000. Опубл. 27.03.2003.
4. Ляшкевич И.М., Митрофанов А.А. Фильтр-прессовая технология производства гипсоволокнистых плит // *Строительные материалы*. 1987. № 1. С. 7–9.
5. Бабков В.В., Мохов В.Н., Капитонов С.М., Комохов П.Г. Структурообразование и разрушение цементных бетонов. Уфа: ГУП «Уфимский полиграфкомбинат», 2002. 376 с.
6. Нелубова В.В., Строкова В.В. Технология силикатных прессованных материалов. Обзор новаций для развития производства // *Строительные материалы*. 2019. № 8. С. 6–13. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-773-8-6-13>
7. Балакшин Ю.З., Терехов В.А. Технология производства стеновых цементно-песчаных изделий. М.: РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2012. 276 с.
8. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодежная Е.В., Пуршева А.В., Ахметзянова М.А., Худовекова Е.А. Цементы низкой водопотребности центробежно-ударного помола // *Строительные материалы*. 2019. № 1–2. С. 23–27. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-23-27>
9. Синицин Д.А., Халиков Р.М., Булатов Б.Г. и др. Технологичные подходы направленного структурообразования нанокompозитов строительного назначения с повышенной коррозионной устойчивостью // *Нанотехнологии в строительстве*. 2019. Т. 11. № 2. С. 153–164. DOI: [10.15828/2075-8545-2019-11-2-153-164](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-2-153-164)
10. Галузо Г., Повидайко В., Лаптик Н. и др. Технология фильтрационного способа изготовления и физико-технические свойства стеновых и облицовочных изделий из мелкозернистого бетона // *Газета Строительство и недвижимость*. 1999. № 18 (Белоруссия).
11. Беляков Ю.И., Мауль В.П., Гранковский И.Г. Совершенствование технологии приготовления бетонной смеси // *Известия вузов. Строительство и архитектура*. 1987. № 1. С. 64–67.
12. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Прошин А.П. Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов // *Известия вузов. Строительство и архитектура*. 1983. № 4. С. 56–61.
13. Ицкович С.М., Ляшкевич И.М. Теория процесса прессования изделий из порошков и суспензий // *Техника, технология, организация и экономика строительства*. 1987. Вып. 13. С. 17–25.
14. Богданов Р.Р., Ибрагимов Р.А. Состав, свойства и микроструктура модифицированного самоуплотняющегося бетона для гидроизоляции плоских кровель зданий // *Строительные материалы*. 2017. № 7. С. 39–43. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-750-7-39-43>
4. Lyashkevich I.M., Mitrofanov A.A. Filter-press technology for the production of gypsum boards. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 1987. No. 1, pp. 7–9. (In Russian).
5. Babkov V.V., Mokhov V.N., Kapitonov S.M., Komokhov P.G. Strukturoobrazovaniye i razrusheniye tsementnykh betonov [Structuring and destruction of cement concrete]. Ufa: State Unitary Enterprise "Ufa Polygraphic Combine". 2002. 376 p.
6. Nelubova V.V., Strokova V.V. Technology of silicate pressed materials. Review of innovations for the development of production. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 8, pp. 6–13. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-773-8-6-13>
7. Balakshin Yu.Z., Terekhov V.A. Tekhnologiya proizvodstva stenovykh tsementno-peschanykh izdelii [Technology for the production of wall cement-sand products]. Moscow: RIF "STROYMATERIALY". 2012. 276 p.
8. Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Pursheva A.V., Akhmetzyanova M.A., Khudovekova E.A. Low water requirement cements of centrifugal impact grinding. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 1–2, pp. 23–27. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-23-27>
9. Sinitsin D.A., Khalikov R.M., Bulatov B.G. et al. Technological approaches to the directional structure formation of building nanocomposites with increased corrosion resistance. *Nanotechnology in construction*. 2019. Vol. 11. No. 2, pp. 153–164. (In Russian). DOI: [10.15828/2075-8545-2019-11-2-153-164](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-2-153-164)
10. Galuzo G., Povidaiko V., Laptik N. et al. Technology of the filtration method of manufacture and physico-technical properties of wall and facing products from fine-grained concrete. *Newspaper Stroitel'stvo i nedvizhimost'*. 1999. No. 18. (Belarus).
11. Belyakov Yu.I., Maul V.P., Grankovsky I.G. Improving the technology of preparation of concrete mix. *Izvestiya VUZov. Stroitel'stvo i arkhitektura*. 1987. No. 1, pp. 64–67. (In Russian).
12. Solomatov V.I., Bobryshev A.N., Proshin A.P. Clusters in the structure and technology of composite building materials. *Izvestiya VUZov. Stroitel'stvo i arkhitektura*. 1983. No. 4, pp. 56–61. (In Russian).
13. Itskovich S.M., Lyashkevich I.M. Theory of the process of pressing products from powders and suspensions. *Tekhnika, tekhnologiya, organizatsiya i ekonomika stroitel'stva*. 1987. Vol. 13, pp. 17–25. (In Russian).
14. Bogdanov R.R., Ibragimov R.A. Composition, properties, and microstructure of modified self-compacting concrete for water proofing of flat roofs of buildings. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2017. No. 7, pp. 39–43. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-750-7-39-43> (In Russian).

УДК 691.32

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-73-77>

М.Ш. САЛАМАНОВА¹, канд. техн. наук (madina_salamanova@mail.ru),
 С.-А.Ю. МУРТАЗАЕВ¹, д-р техн. наук (s.murtazaev@mail.ru);
 М.Р. НАХАЕВ^{1,2}, канд. техн. наук (mr-nakhaev@mail.ru)

¹ Грозненский государственный нефтяной технический университет им. академика М.Д. Миллионщикова (364021, г. Грозный, пр. Исаева, 100)

² Чеченский государственный университет (364907, г. Грозный, ул. Шерипова, 32)

Возможные пути альтернативного решения проблем в цементной индустрии

Обоснованы подходы перехода на бесклинкерные вяжущие и строительные композиты с их применением для замены ресурсо-энергоёмкого портландцемента, хотя бы в тех областях строительства, где не нужны его высокие технические функциональные свойства. Ввиду отсутствия во многих регионах страны доменных гранулированных шлаков были разработаны оптимальные рецептуры и изучены свойства вяжущих щелочной активации на основе тонкодисперсных минеральных порошков и раскрыты теоретические основы формирования структуры и прочности щелочного цементного камня. Результаты проведенных исследований представляют практическую ценность для строительной отрасли, так как полученные рецептуры бесклинкерных цементов позволяют частично заменять дорогой и энергоёмкий портландцемент в производстве бетонных и железобетонных конструкций.

Ключевые слова: щелочной раствор, минеральные порошки, кальцинированная сода, едкий натр, жидкое стекло, удельная поверхность, метасиликат натрия, тонкодисперсные добавки.

Работа выполнена в рамках исследований по реализации научного проекта № 05.607.21.0320 “Разработка технологии новых строительных композитов на бесклинкерных вяжущих щелочной активации с использованием некондиционного природного и вторичного сырья”, получившего поддержку Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMTFI60719X0320.

Для цитирования: Саламанова М.Ш., Муртазаев С.-А.Ю., Нахаев М.Р. Возможные пути альтернативного решения проблем в цементной индустрии // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 73–77. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-73-77>

M.Sh. SALAMANOVA¹, Candidate of Sciences (Engineering) (madina_salamanova@mail.ru),

S.-A.Yu. MURTAZAEV¹, Doctor of Sciences (Engineering) (s.murtazaev@mail.ru); M.R. NAKHAEV^{1,2}, Candidate of Sciences (Engineering) (mr-nakhaev@mail.ru)

¹ Grozny State oil technical university named after Academician M.D. Millionshikov (100, Avenue Isaev, Grozny, 364021, Russian Federation)

² Chechen State University (32, Sheripova Street, Grozny, 364907, Russian Federation)

Possible Alternative Solutions to Problems in the Cement Industry

Approaches to switching to clinker-free binders and building composites with their use to replace resource-and energy-intensive Portland cement, at least in those areas of construction where its high technical and functional properties are not needed, are substantiated. In the absence in many regions of the country domain granulated slag, has been developed the optimal formulations and the properties of alkaline activated binders based on finely dispersed mineral powders were studied and theoretical basis of formation of structure and strength of alkali of the cement stone is described. The results of these studies are of practical value for the construction industry, as the resulting formulations of clinker-free cements will partially replace expensive and energy-intensive Portland cement in the production of concrete and reinforced concrete structures.

Keywords: alkaline solution, mineral powders, calcinated soda, caustic soda, liquid glass, specific surface, sodium metasilicate, fine additives.

The work was carried out in the framework of research on the implementation of scientific project No. 05.607.21.0320. “Development of technology for new construction composites based on clinker-free alkali-activated binders using substandard natural and secondary raw materials” supported by the Federal target program “Research and development in priority directions of development of the scientific and technological complex of Russia for 2014–2020”. Unique identifier of agreement RFMTFI60719X0320.

For citation: Salamanova M.Sh., Murtazaev S.-A.Yu., Nakhaev M.R. Possible alternative solutions to problems in the cement industry. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 73–77. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-73-77>

Современная строительная индустрия на протяжении многих лет считает бетон и железобетон лидером строительного рынка, несмотря на огромные затраты, связанные с их производством. И затраты эти в первую очередь сопряжены с использованием энерго- и ресурсоёмкого вяжущего компонента. Поэтому вопрос создания альтернативного решения этому затратному материалу вызывает возрастающий интерес и является актуальным.

На данный момент есть разработки, предложенные школой профессора В.Д. Глуховского: шлакощелочные цементы и бетоны на их основе получили

всеобщее признание в 70-х гг. XX столетия. Производство этих композитов требует присутствия доменных гранулированных шлаков черной металлургии в тонкодисперсном состоянии, для активации которых необходимо использовать щелочные растворы, такие как жидкое стекло, кальцинированная сода, едкий натр, метасиликаты натрия. Существует много результатов, подтверждающих эффективность данного направления, но тем не менее широкомасштабного внедрения этих разработок не наблюдается, так как остается много неисследованного в этой технологии, требующего дальнейшего изучения [1–7].

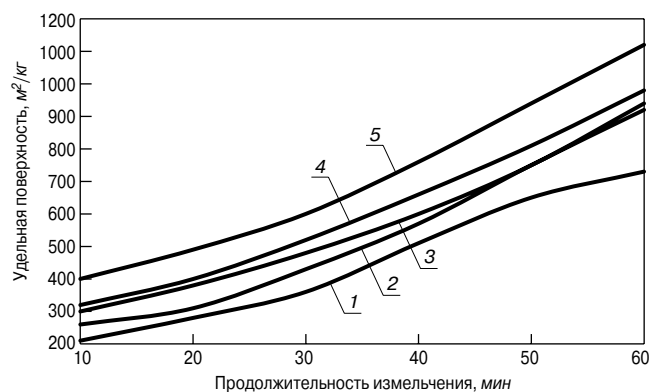
В данной работе авторы представляют свой взгляд на развитие бесклинкерной технологии. Шлаки черной металлургии по своему химическому составу схожи с составом клинкерных минералов, поэтому процессы структурообразования цементного камня будут схожи для обоих видов вяжущего [8–10]. С учетом того, что во многих регионах России отсутствуют запасы отходов черной металлургии, а транспортировка этого сырья на дальние расстояния экономически нецелесообразна, был проведен поиск материала, который мог бы заменить доменный гранулированный шлак; сделаны попытки получения вяжущих щелочного затворения с использованием тонкодисперсных минеральных порошков различного происхождения.

Это явилось возможным, так как Северный Кавказ обладает огромным природным потенциалом для развития индустрии вяжущих. В горных регионах сосредоточены запасы цементных мергелей, известняков, опоки, доломитов, крупные месторождения строительных и стекольных песков, известняка-ракушечника, песчаников, природных барханных песков Терской низменности [7, 8].

Для разработки бесклинкерных цемента щелочной активации были приготовлены минеральные тонкодисперсные порошки из горных пород осадочного и магматического происхождения: окремненный мергель и кварцевый песок Веденского месторождения, известняк Ярыш-Мардынского карьера, барханные пески Шелковского месторождения, вулканический туф из Кабардино-Балкарской Республики.

Энергодисперсионный микроанализ исследуемых порошков, выполненный с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200 i, показал существенное различие в химическом составе выбранных минералов (табл. 1).

Для приготовления тонкодисперсных порошков из исследуемых горных пород крупнокусковые из них предварительно измельчали в щековой дробилке, а затем, как и мелкозернистые, они были подвергнуты тонкому измельчению в лабораторной вибрационной шаровой мельнице ВМ-20. Через определенные промежутки времени из мельницы отбирались пробы для определения удельной поверхности порошков и проведения сравнительного анализа (при помощи прибора ПСХ-12). Удельная



Зависимость удельной поверхности тонкодисперсных порошков от продолжительности измельчения: 1 – кварцевый песок; 2 – вулканический туф; 3 – известняк; 4 – мергель; 5 – барханный песок

Dependence of the specific surface of fine powders on the grinding time: 1 – quartz sand; 2 – volcanic tuff; 3 – limestone; 4 – marl; 5 – sand dune

поверхность полученных порошков в зависимости от продолжительности измельчения варьировалась от 210 до 1120 м²/кг (см. рисунок).

Основным вяжущим в предлагаемых композициях является щелочной активатор. Затворяя им исследуемые порошки, было получено цементное тесто, затвердевающее со временем и образуя щелочной цементный камень [11–13]. Необходимо отметить, что свойства цементного камня будут зависеть как от природы минерального порошка, так и от вида затворителя [14–20].

Для изучения влияния удельной поверхности полученных минеральных порошков на свойства теста были приготовлены формовочные смеси из исследуемых компонентов, при этом активацию их осуществляли различными щелочными растворами: товарным жидким натриевым стеклом, едким натром и кальцинированной содой.

На первом этапе необходимо было проследить, как удельная поверхность минеральных порошков будет изменять нормальную плотность щелочного теста. Нормальную плотность определяли по стандартной методике, на приборе Вика, иглу заменив пестиком; результаты приведены в табл. 2.

Результаты исследования показали, что нормальная плотность всех исследуемых составов несущественно отличается в зависимости от применяемых щелочных растворов: использование едкого натра и кальцинированной соды немного повышают этот

Таблица 1
Table 1

Состав минералов
The composition of the mineral

Минеральная добавка	Составляющие, %									
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	ППП
Кварцевый песок	6,32	14,99	73,83	1,83	0,6	0,97	1,32	–	0,14	–
Вулканический туф	0,2	13,57	73,67	6	1,79	1,52	2,85	–	–	0,4
Известняк	0,72	1,55	5,05	0,6	90,14	1,4	–	–	0,49	–
Окремненный мергель	1,64	6,42	28,6	1,33	16,9	1,08	0,47	–	0,29	43,2
Барханные пески	2,41	7,81	59,54	1,44	17,52	2,6	–	1,35	0,21	7,12

Таблица 2
Table 2

Нормальная густота щелочного цементного теста, %
Normal density of alkaline cement paste, %

Минеральные порошки	Щелочной раствор		
	Na ₂ SiO ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃
Удельная поверхность S _{уд} =250 м ² /кг			
Кварцевый песок	25	26	27
Вулканический туф	24	24	25
Окремненный мергель	24	25	26
Барханный песок	28	29	29
Известняк	27	28	28
Удельная поверхность S _{уд} =500 м ² /кг			
Кварцевый песок	26	27	28
Вулканический туф	25	27	27
Окремненный мергель	25	26	26
Барханный песок	29	29,5	30
Известняк	27	29	29
Удельная поверхность S _{уд} =900 м ² /кг			
Кварцевый песок	27	29	29
Вулканический туф	26	28	27
Окремненный мергель	26	27	28
Барханный песок	33	34	35
Известняк	29	31	31

Таблица 3
Table 3

Влияние природы минеральных порошков и щелочного раствора на сроки схватывания вяжущих щелочной активации
The influence of the nature of mineral powders and alkaline solution on the setting time

Минеральные порошки	Щелочной раствор		
	Na ₂ SiO ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃
Начало/конец схватывания, ч-мин			
Кварцевый песок	0-30/0-55	0-35/1-05	0-36/1-10
Вулканический туф	0-26/0-45	0-34/0-55	0-40/1-05
Окремненный мергель	0-20/0-35	0-25/0-42	0-30/0-50
Барханный песок	0-14/0-23	0-20/0-35	0-24/0-40
Известняк	0-50/1-22	1-05/1-34	1-15/1-45

показатель. Весомое влияние оказывает природа минерального порошка и степень дисперсности: с увеличением удельной поверхности нормальная густота повышается. Особенно высок этот показатель для высокодисперсных барханных порошков, объяснению этому служит присутствие глинистых частиц в составе песка [7, 8]. Анализируя результаты, можно полагать, что с увеличением удельной поверхности потребность порошков в щелочном растворе растет. Следовательно, для получения вяжущих щелочного

Таблица 4
Table 4

Кинетика набора прочности вяжущего щелочного затворения
Kinetics of set of durability of binder alkaline mixing

Щелочной активатор	Предел прочности при сжатии, МПа на сутки твердения								
	После ТО			В воде			Нормальные условия		
	28	90	180	28	90	180	28	90	180
Кварцевый песок									
Na ₂ SiO ₃	24,7	25,6	26,1	18,4	23,5	24,7	18,4	19	19,6
NaOH	20,2	21	22,3	16,4	17,4	18,4	16,5	17	17,5
Na ₂ CO ₃	15,3	15,7	15,9	12,7	13,6	13,9	12,1	12,9	13,2
Вулканический туф									
Na ₂ SiO ₃	44	46,5	48,7	42,6	44,7	45,2	39,1	40,8	42,6
NaOH	35,3	36,8	37,9	33,2	34,9	35,7	31,5	32,3	33,6
Na ₂ CO ₃	30,2	31,8	32,6	29,8	30,1	31,6	27,5	27,4	27,9
Окремненный мергель									
Na ₂ SiO ₃	45,4	50	51,3	44,1	46,3	48,6	40	42,2	43,4
NaOH	36,1	37,5	39,7	34,3	37,5	39,7	33,1	35,2	36,2
Na ₂ CO ₃	31	32,6	33,8	30,7	31,6	33,5	29,2	30,3	31,5
Барханный песок									
Na ₂ SiO ₃	46,6	47,9	49,5	44,1	45,4	46,7	42,5	43,7	44,8
NaOH	35,4	36,8	38,4	33,7	35,7	36	31,9	32,6	33,7
Na ₂ CO ₃	34,2	34,9	35,9	31	31,7	32,8	30,6	31,6	32,9
Известняк									
Na ₂ SiO ₃	9,7	10,1	10,7	6,4	6,5	6,5	4,5	4,6	5,6
NaOH	8,1	8,7	9,3	-	-	-	4	4,2	4,3
Na ₂ CO ₃	7	7,6	7,9	-	-	-	3,4	3,9	4,4

затворения нет необходимости в длительном измельчении минеральных добавок, вполне достаточно $S_{уд}=250 \text{ м}^2/\text{кг}$.

На следующем этапе была поставлена задача определения сроков схватывания вяжущих щелочной активации на основе исследуемых порошков с удельной поверхностью $S_{уд}=250 \text{ м}^2/\text{кг}$. Предпочтение именно этой степени дисперсности было отдано в целях рационального использования технологического оборудования и экономии электроэнергии. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Полученные результаты подтверждают, что сроки схватывания вяжущих щелочного затворения изменяются в зависимости от вида активатора: использование метасиликата натрия приводит к быстрому схватыванию смеси; едкий натрий и кальцинированная сода на 5–7 мин удлиняют этот показатель. Также необходимо отметить, что минеральные порошки из известняка, затворенные щелочным раствором, характеризуются более замедленным началом и концом схватывания и, безусловно, причиной этому петрографический состав данных пород; вероятно, что преобладающий в настоящем случае минерал кальцит намного позже реагирует с щелочным активатором.

Известно, что композиции на основе жидкого стекла относятся к категории воздушных вяжущих. Однако целью данных исследований было получение долговечных водостойких материалов, способных проявлять гидравлические свойства. Для исследования водостойкости были приготовлены образцы-балочки размером $20 \times 20 \times 100 \text{ мм}$ из формовочной смеси, состоящей из исследуемых порошков $S_{уд}=250 \text{ м}^2/\text{кг}$, затворенных щелочным раствором, а в качестве заполнителя был использован кварцевый песок с модулем крупности 2,8. Через сутки, а некоторые образцы на вторые сутки расплывались. Часть образцов помещалась периодически на несколько часов в сушильный шкаф при температуре 40°C . После термообработки часть образцов хранилась в воде в течение 28 сут, а другая часть образцов твердела в нормальных условиях при температуре $18\text{--}20^\circ\text{C}$. Исследовали кинетику набора прочности вяжущих щелочной активации при различных условиях твердения. Состав твердых компонентов в композициях был постоянным, изменялся только расход щелочного затворителя в зависимости от нормальной густоты смеси: минеральный порошок $500 \text{ кг}/\text{м}^3$, мелкий заполнитель $1500 \text{ кг}/\text{м}^3$. Результаты исследований приведены в табл. 4.

Полученные результаты показали, что метасиликат натрия является наилучшим активатором минеральных порошков различного происхождения; раствор едкого натрия и кальцинированной соды уступают этому затворителю. Наиболее высокие результаты показали вяжущие щелочной активации на основе барханных песков и кремнеземного мергеля, немного уступает им порошок вулканического туфа. Объяснить эффективность обозначенных порошков может их

алюмосиликатная природа, позволяющая при активации щелочным раствором образовывать прочный гелиополимерный камень, представленный трехмерным алюмосиликатным гидрогелем. Но важно учитывать и дороговизну жидкого натриевого стекла, поэтому в дальнейшем наши исследования будут направлены на создание менее энергозатратного активатора, или использование бинарных щелочных растворов [3, 4, 6, 7].

Некондиционные барханные пески относятся к классу тонких с модулем крупности 0,65, для использования в строительстве они являются непригодными, так как отличаются высоким содержанием глинистых частиц, но в предлагаемой технологии это может только благоприятно сказаться на свойствах композитов, к тому же можно использовать их в естественном виде, не подвергая тонкому измельчению.

Полученные результаты исследований позволяют значительно расширить область применения бесклинкерных цементов щелочного твердения и стать альтернативой энерго- и ресурсозатратному порландцементу; тогда, безусловно, появится возможность хотя бы частичной замены его в строительной отрасли.

Список литературы/ References

1. Щелочные и щелочно-земельные гидравлические вяжущие и бетоны / Под редакцией В.Д. Глуховского. Киев: Вища школа, 1979. 232 с.
1. Shchelochnye i shchelochnozemel'nye gidravlicheskie vyazhushchie i betony. Pod redaktsiey V.D. Glukhovskogo [Alkaline and alkaline earth hydraulic binders and concrete]. Kiev: Vishcha shkola. 1979. 232 p.
2. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны. Киев: Будівельник, 1978. 184 с.
2. Glukhovskiy V.D., Pakhomov V.A. Shlakoshchelochnye tseменты i betony [Slag-alkali cements and concretes]. Kiev: Budivel'nik. 1978. 184 p.
3. Кривенко П.В., Пушкарева К.К. Долговечность шлакощелочного бетона. Киев: Будівельник, 1993. 224 с.
3. Krivenko P.V., Pushkareva K.K. Dolgovechnost' shlakoshchelochnogo betona. [Durability of slag-alkali concrete]. Kiev: Budivel'nik. 1993. 224 p.
4. Davidovits J. Geopolymer Chemistry and applications. Saint-Quentin: Institute Geopolymer. 2008. 592 p.
5. Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J., Lukey G., Palomo A., Van Deventer J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*. Vol. 42, pp. 2917–2933. DOI: 10.1007/s10853-006-0637-z
6. Bataev D.K.-S., Murtazaev S.-A. Yu., Salamanova M.Sh. Fine-grained concretes on non-clinker binders with highly disperse mineral components. *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 931, pp. 552–557.

- DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.931.552>
7. Саламанова М.Ш., Муртазаев С.-А.Ю. Цементы щелочной активации: возможность снижения энергоемкости получения строительных композитов // *Строительные материалы*. 2019. № 7. С. 32–40. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-32-40>
 7. Salamanova M.Sh., Murtazaev S.-A.Yu. Cements of alkaline activation the possibility of reducing the energy intensity of building composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 7, pp. 32–40. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-772-7-32-40>
 8. Муртазаев С.-А.Ю., Саламанова М.Ш. Перспективы использования термоактивированного сырья алюмосиликатной природы // *Приволжский научный журнал*. 2018. Т. 46. № 2. С. 65–70.
 8. Murtazayev S.-A.Yu., Salamanova M.Sh. Prospects of the use of thermoactivated raw material of aluminosilicate nature. *Privolzhskii nauchnyi zhurnal*. 2018. Vol. 46. No. 2, pp. 65–70. (In Russian).
 9. Никифоров Е.А., Логанина В.И., Симонов Е.Е. Влияние щелочной активации на структуру и свойства диатомита // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2011. № 2. С. 30–32.
 9. Nikiforov E.A., Loganina V.I., Simonov E.E. The effect of alkaline activation on the structure and properties of diatomite. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2011. No. 2, pp. 65–70. (In Russian).
 10. Nesvetaev G., Koryanova Y., Zhilnikova T. On effect of superplasticizers and mineral additives on shrinkage of hardened cement paste and concrete. *MATEC Web of Conferences. 27th Russian-Polish-Slovak SEMINAR, theoretical foundation of civil engineering (27RSP), TFOCE*. Rostov-on-Don, 17–21 September 2018. 04018.
 11. Stelmakh S.A., Nazhiev M.P., Shcherban E.M., Yanovskaya A.V., Cherpakov A.V. Selection of the composition for centrifuged concrete, types of centrifuges and compaction modes of concrete mixtures. *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (PHENMA 2018). Abstracts & Schedule*. Busan, Republic of Korea, 9–11 August 2018, p. 337.
 12. Shuisky A., Stelmakh S., Shcherban E., Torlina E. Recipe-technological aspects of improving the properties of non-autoclaved aerated concrete *MATEC Web Conference. Vol. 129. International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE 2017)*. 2017. 05011. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201712905011>
 13. Солдатов А.А., Сариев И.В., Жаров М.А., Абдураимова М.А. Строительные материалы на основе жидкого стекла. *Актуальные проблемы строительства, транспорта, машиностроения и техносферной безопасности: Материалы IV ежегодной научно-практической конференции Северо-Кавказского федерального университета*. Н.И. Стоянов (ответственный редактор). Ставрополь. 2016. С. 192–195.
 13. Soldatov A.A., Sariev I.V., Zharov M.A., Abduraimova M.A. Building materials based on liquid glass. *Actual problems of construction, transport, mechanical engineering and technosphere safety: Materials of the IV annual scientific and practical conference of the North Caucasus Federal University. N.I. Stoyanov (executive editor)*. Stavropol'. 2016, pp. 192–195. (In Russian).
 14. Martschuk V., Stark T. Untersuchungen zum Frost-Tausalz-Widerstand von Mochleistungsbetonen. *Thesis: Wiss. Z. Bauhaus -Univ. Weimar*. 1998. V. 44. No. 1–2, pp. 92–103.
 15. Larbi J.A., Bijen J.M. Effect of water-cement ratio, quantity and fineness of sand on the evolution of lime in set Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*. 1990. Vol. 20. No. 5, pp. 783–794.
 16. Саламанова М.Ш., Алиев С.А., Муртазаева Р.С.-А. Структура и свойства вяжущих щелочной активации с использованием цементной пыли // *Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки*. 2019. Т. 46. № 2. С. 148–158.
 16. Salamanova M.Sh., Aliyev S.A., Murtazayev R. S.-A. The structure and properties of binders alkaline activation using cement dust. *Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Tekhnicheskije nauki*. 2019. Vol. 46. No. 2, pp. 148–158. (In Russian).
 17. Kozhukhova N.I., Chizhov R.V., Zhernovsky I.V., Strokova V.V. Structure formation of geopolymer perlite binder vs. Type of alkali activating agent. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016. Vol. 11. Issue 20, pp. 12275–12281.
 18. Удодов С.А., Гиш М.Р. Влияние дозировки релдиспергируемого порошка на локализацию полимера и деформационные свойства раствора // *Научные труды Кубанского государственного технологического университета*. 2015. № 9. С. 164–174.
 18. Udodov S.A., Gish M.R. The effect of dosage of redispersible powder on the localization of the polymer and the deformation properties of the solution. *Nauchnye trudy Kubanskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2015. No. 9, pp. 164–174. (In Russian).
 19. Murtazaev S.-A.Yu., Salamanova M.Sh., Ismailova Z.Kh. The Use of highly active additives for the production of clinkerless binders. *Proceedings of the International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research" (ISEES 2018)*. <https://doi.org/10.2991/isees-18.2018.68>
 20. Salamanova M.Sh., Murtazayev S. Yu. Clinker-free binders based on finely dispersed mineral components. *20 Internationale Baustofftagung, Tagungsbericht. 12–14 September 2018, Bauhaus-Universität Weimar*. Band 1 und 2. Weimar: 2018. B. 2, pp. 707–714.

Г.И. СТОРОЖЕНКО¹, д-р техн. наук, профессор (storojenko_gi@mail.ru);

Л.К. КАЗАНЦЕВА², д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник (kazantseva@igm.nsc.ru)

¹ Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (630008, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113)

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3)

Гранулированные пеностеклокристаллиты на основе кремнеземистых пород Южного Урала

Представлены результаты лабораторно-технологической оптимизации составов и термических режимов получения гранулированных пеностеклокристаллитов (ГПС) и промышленных испытаний их производства из кремнеземистых пород Южного Урала (опока Шиповского месторождения – Республика Казахстан и трепел Потанинского месторождения – Российская Федерация). Физико-механические свойства ГПС, полученные по разработанному технологическому регламенту на технологической линии с отечественным оборудованием, соответствуют, а по ряду свойств превосходят классическое пеностекло, что определяет более широкую область их применимости. Сделан вывод, что технология производства гранулированных пеностеклокристаллитов из широко распространенного кремнеземистого сырья без их предварительной переплавки в стекло может быть реализована в промышленных масштабах на основе отечественного оборудования.

Ключевые слова: кремнеземистое сырье, опока, трепел, пеностеклокристаллические гранулы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-08-00857 и в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0004. Аналитические исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГМ СО РАН.

Для цитирования: Стороженко Г.И., Казанцева Л.К. Гранулированные пеностеклокристаллиты на основе кремнеземистых пород Южного Урала // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 78–81. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-78-81>

G.I. STOROZHENKO¹, Doctor of Sciences (Engineering) (storojenko_gi@mail.ru), L.K. KAZANTSEVA², Doctor of Sciences (Engineering) (kazantseva@igm.nsc.ru)

¹ Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (SIBSTRIN) (113, Leningradskaya Street, Novosibirsk, 630008, Russian Federation)

² V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (3, Akademika Koptyuga Avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

Granulated Foam-Glass Crystal Materials Based on Silica Rocks of the Southern Urals

The results of laboratory and technological optimization of compositions and thermal regimes for obtaining granular foam glass crystallites and industrial tests of their production from silica rocks of the Southern Ural (opoka of the Shipovsky Deposit – the Republic of Kazakhstan and tripoli of the Potaninsky Deposit – the Russian Federation) are presented. The physical and mechanical properties of GFG, obtained according to the developed technological regulations on the production line with domestic equipment, correspond to, and in a number of properties exceed the classic foam glass, which determines the wider scope of their applicability. It is concluded that the technology of production of granulated foam glass crystallites from widely distributed silica raw materials, without their pre-melting into glass, can be implemented on an industrial scale on the basis of domestic equipment.

Keywords: silica raw materials, opoka, tripoli, granules of foam glass crystal.

The work was carried out with the support of the RFBR grant 18-08-00857 and within the framework of the State task, project No. 0330-2016-0004. Analytical studies were carried out using the equipment of the Center for collective use of IGM SB RAS.

For citation: Storozhenko G.I., Kazantseva L.K. Granulated foam-glass crystal materials based on silica rocks of the Southern Urals. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 78–81. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-78-81>

Разработка и производство долговечных, экологически чистых и эффективных теплоизоляционных материалов всегда являлась актуальной задачей. Как показывает практика, минеральные изделия на синтетических связующих и другие искусственные органические материалы со временем теряют свои теплозащитные свойства [1]. Поэтому наука и производство обращаются к новым материалам, которые часто оказываются «старыми» и незаслуженно забытыми. К таким материалам можно отнести пеностекло, пеносиликаты и пеностеклокристаллические материалы, которые отличаются по виду исходного сырья и технологическим приемам их производства [2].

Несколько лет назад в журнале «Строительные материалы» вышла статья «Пеностекло – технологические реалии и рынок» [3]. Общий вывод, сделанный авторами, д-ром техн. наук А.А. Кетовым и канд. техн. наук А.В. Толмачевым, – бесперспективность производства пеностекла в нашей стране при существующих

технологиях, подкрепленный расчетами себестоимости продукции. Авторы рассматривали как классическое пеностекло, производимое по традиционной сульфидной технологии из смеси тонкоизмельченного стекла с газообразователями, так и пеностеклокристаллиты, изготавливаемые на основе природного сырья с добавлением щелочных плавней, без предварительной высокотемпературной варки стекла.

Несмотря на высокое качество пеностекла из стеклобоя или специально сваренного стекла, у нас это производство, действительно, пока не получило широкого развития. Причинами являются высокие энергетические затраты на варку стекла, ограниченность такого источника сырья, как бой стекла, который характеризуется широким разнообразием химического состава, и высокая стоимость зарубежного оборудования. В настоящее время технология производства пеностекла, разработанная в нашей стране академиком И.И. Китайгородским, предлагается

в аппаратном оформлении немецкой фирмы «Poraver» и американской «Foamglas».

Другое утверждение авторов статьи о бесперспективности производства пеностеклокристаллических материалов из природного сырья, на наш взгляд, не имеет достаточных оснований. Известно, что в России существуют не только теоретические, но и частично реализованные в производстве разработки по получению пеноматериалов типа пеностекла с использованием кремнеземистых пород без их предварительной переплавки в стекло [2]. Легкий ($\rho_{\text{нас.}} = 140\text{--}650 \text{ кг/м}^3$), прочный ($R_{\text{сж.}} = 0,5\text{--}5 \text{ МПа}$), долговечный и негорючий материал с низкой теплопроводностью — $0,045\text{--}0,1 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ может выпускаться как в виде гранул, так и в виде блоков и плит [4].

В настоящей статье представлены результаты лабораторно-технологической оптимизации составов и термических режимов получения гранулированных пеностеклокристаллических материалов и промышленных испытаний их производства из кремнеземистых пород Южного Урала (опока Шиповского месторождения — Республика Казахстан и трепел Потанинского месторождения — Российская Федерация).

Результаты лабораторно-технологических исследований. Основной составляющей исследованных кремнеземистых пород является хемогенный опал, кристаллические фазы представлены кварцем и кристобалитом, в небольшом количестве присутствуют плагиоклаз и глинистые минералы. Породы являются пористыми конгломератами (пористость до 85%), что способствует образованию гидратированных полисиликатов натрия не только на поверхности частиц, но и в их объеме [5]. Химический состав трепела и опоки приведен в табл. 1.

В качестве плавня использовался гидроксид натрия. Для придания необходимых физико-механических свойств конечному продукту вводили различные функциональные добавки.

В лабораторных условиях были разработаны оптимальные составы, способы подготовки гранул и режимы вспенивания для изготовления пеностеклокристаллитов из опоки и трепела с различными добавками при концентрации гидроксида натрия в составах (на сухую часть шихты) от 17 до 22 мас. %. При оптимальной концентрации NaOH получены гранулы различных классов с насыпной плотностью

Таблица 1
Table 1

Химический состав кремнистых пород
Chemical composition of silicon rocks

Порода	Содержание оксидов в пересчете на сухое вещество, %							ППП, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	R ₂ O	P ₂ O ₅	
Опока	81,07	7,63	3,87	1,08	0,69	1,89	0,08	3,59
Трепел	76,16	7,52	4,1	0,75	1,05	–	1,23	7,5

150–450 кг/м³ и прочностью соответственно от 0,5 до 5 МПа. На лабораторном турболопастном грануляторе были отработаны режимы грануляции, в результате чего удалось получить пеностеклокристаллические гранулы типовых классов, аналогичных выпускаемым фирмой «Poraver».

Результаты опытно-промышленных испытаний и внедрения. Проверка полученных в лабораторных условиях результатов проводилась на отечественном оборудовании опытно-промышленного цеха по моделированию и отладке технологических режимов производства пеносиликатов из кремнеземистого сырья в пос. Потанино Челябинской обл. Промышленные испытания проводились на представительных технологических пробах кремнеземистых пород Южного Урала — опоки Шиповского и трепелов Потанинского месторождений карьерной влажностью соответственно 32–35 и 38–40% и классов -40+0 мм и -200+0 мм.

Сырье предварительно дробилось в глинорыхлители и дезинтеграторе до максимального размера частиц 15–20 мм. Следующая технологическая операция — сухое обогащение — осуществлялась в измельчительно-сушильной установке УСП-С-04.55М производительностью 2 тн/ч, где сырье одновременно подвергалось сушке, помолу и обогащению для получения порошка класса -60+0 мкм с влажностью 4–8%. Полученный порошок гранулировался на промышленном турболопастном смесителе-грануляторе ТЛ-100 периодического действия производства Дзержинсктехномаш. Были отработаны технологические параметры (состав шихты, количество вводимых добавок, концентрация раствора щелочи, его температура, время грануляции, влажность, фракционный

Таблица 2
Table 2

Характеристики гранул пеностеклокристаллита на основе опоки Шиповского месторождения фракции 2,5–5 мм
Characteristics of granules of foamed glass crystallite on the basis of Shipov dope of 2.5–5 mm fraction

Наименование показателей	Ед. измерения	Результаты испытаний		Требования по ТУ 5914-001-73893595–2005 [6]
		значение	марка	
Объемно-насыпная плотность	кг/м ³	220	D250	201–250
Предел прочности при сжатии в цилиндре	МПа	1,54	П100	1,2–1,6
Устойчивость против силикатного распада	%	1,4	–	Не более 5
Морозостойкость 15 циклов (потери массы)	%	1,8	–	Не более 8
Водопоглощение по объему	%	4,2	–	2–20
Потери массы при кипячении	%	0,55	–	Не более 5

Таблица 3
Table 3

Физико-механические характеристики гранул пеностеклокристаллита марки ГС на основе трепела Потанинского месторождения
Physical and mechanical characteristics of GS grade foamed glass crystal granules based on Potaninskoye deposit treble

Наименование показателей	Размер фракций в мм			
	0,1–0,3	0,3–0,6	0,6–1,25	1,25–2,5
Насыпная плотность, кг/м ³	440±40	380±30	330±30	300±20
Объемная (кажущаяся) плотность гранул, кг/м ³	940±100	610±40	480±40	420±40
Прочность при сдавливании в цилиндре, МПа, не менее	2,5	2,2	1,3	1,2
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), не более	0,085	0,08	0,077	0,072

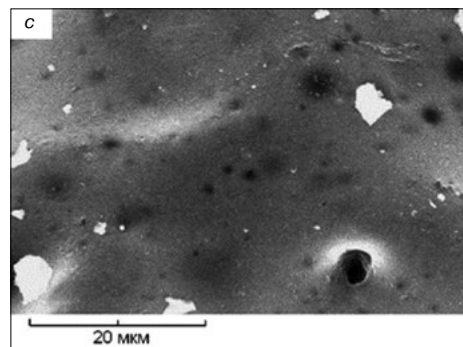
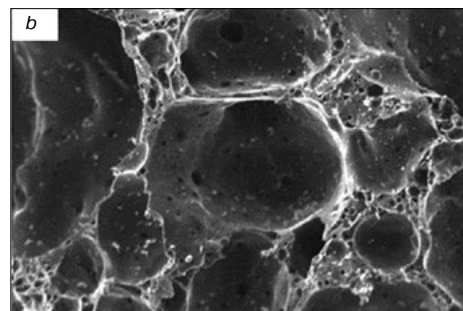
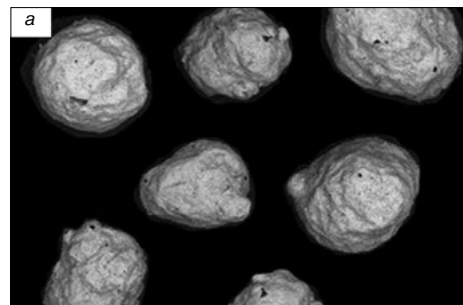


Рис. 1. Макро- и микроструктура ГПС: а – общий вид фракции ГПС; б – пористая макроструктура ГПС; с – остеклованная стенка пор ГПС

Fig. 1. Macro- and microstructure of granules of foamed glass crystal: a – general type of granules of foamed glass crystal fraction; b – porous macrostructure of granules of foamed glass crystal; c – vitrified pore wall of granules of foamed glass crystal

Таблица 4
Table 4

Физико-механические характеристики гранул пеностеклокристаллита марки ГСО на основе трепела Потанинского месторождения
Physical and mechanical characteristics of granules of foamed glass crystal of GSO grade on the basis of Potaninskoye deposit treble

Наименование показателей	Размер фракций в мм				
	0,1–0,6	0,6–1,25	1,25–2,5	2,5–5	5–10
Насыпная плотность, кг/м ³	400±40	240±20	210±20	170±20	150±30
Объемная (кажущаяся) плотность гранул, кг/м ³	900±100	440±40	370±40	300±40	260±40
Прочность при сдавливании в цилиндре, МПа, не менее	1,2	1	0,8	0,6	0,5
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), не более	0,07	0,067	0,063	0,05	0,045

состав гранулята и т. д.), обеспечивающие протекание процессов силикатообразования и гранулирования для получения продукции требуемого качества.

Сушку сырцовых гранул до остаточной влажности 0,5% осуществляли в промышленной барабанной сушилке, после чего высушенные гранулы перед обжигом в электрической печи смешивали с 5–10 мас. % каолинового порошка для предотвращения слипания гранул при вспучивании. Режимы сушки и обжига гранулированных пеностеклокристаллитов при проведении промышленных испытаний соответствовали лабораторной прописи.

Физико-механические свойства полученных в промышленных условиях пеностеклокристаллитов определялись в лаборатории ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр» (Новокузнецк). Результаты испытаний одного из классов гранул на основе опоки Шиповского месторождения, выполненных по ГОСТ 9758–2012, приведены в табл. 2.

На основе трепелов Потанинского месторождения в промышленных масштабах были получены пеностеклокристаллические гранулы различного функционального назначения: звуко- и теплоизоляционный материал для строительства (ГС); наполнители для сухих строительных смесей (ГСО – теплые полы и штукатурные составы) и наполнители для тампонажных растворов (ГН). Основные характеристики гранул, которые

Таблица 5
Table 5

Физико-механические характеристики гранул пеностеклокристаллита марки ГН на основе трепела Потанинского месторождения
Physical and mechanical characteristics of granules of foam glass crystal of GN grade based on Potaninskoye field treble

Наименование показателей	Размер фракций в мм		
	0,1–0,3	0,3–0,6	0,1–0,6
Насыпная плотность, кг/м ³	480±40	420±30	450±40
Объемная (кажущаяся) плотность гранул, кг/м ³	980±120	920±60	950±80
Прочность при сдавливании в цилиндре, МПа, не менее	5	4	4,5
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), не более	0,09	0,087	0,089

определялись по ГОСТ 9758–2012 и методикам компании Dennert Poraver, приведены в табл. 3–5.

Для всех типов гранул водопоглощение составило 4–7 мас. % по DIN 4226-3–2002; содержание водорастворимых сернистых и серноокислых соединений не более 1,5 мас. %; морозостойкость (потеря массы по-

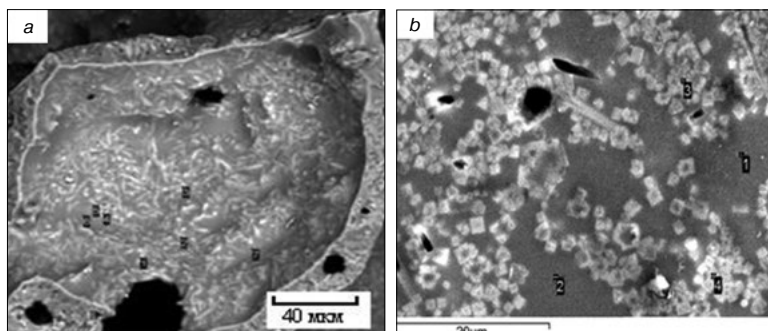


Рис. 2. Макро- и микроструктура геопеноситала: а – пора геопеноситала с кристаллами девитрита; б – стенки пор геопеноситалов с кристаллами комбеита и девитрита
Fig. 2. Macro- and microstructure of a geofossil: a – pore of a geofossil with crystals of devitrite; b – pore walls of a geofossil with crystals of combite and devitrite

сле 25 циклов замораживания–оттаивания) – 4–5 мас. %; потеря массы при кипячении не более 4 мас. %; активность естественных радионуклидов не более 370 Бк/кг.

Физико-механические свойства ГПС, полученные по разработанному технологическому регламенту на технологической линии с отечественным оборудованием, соответствуют, а по ряду свойств превосходят классическое пеностекло, что определяет более широкую область их применимости. Повышение прочностных свойства ГПС обусловлено наличием кристаллической фазы в стенках пористого пеноматериала, которая представляет собой тугоплавкие минералы исходного сырья, не успевшие ассимилироваться высоковязким расплавом стекла в процессе обжига. Из-за низкой концентрации этот вид кристаллической фазы электронно-микроскопическими исследованиями в стенках пор ГПС не диагностируется, поэтому макро- и микроструктура пористой системы ГПС и текстура стенок пор аналогичны пеностеклу (рис. 1, а–с). Макропористая струк-

тура ГПС характеризуется однородностью и удовлетворительной остеклованностью стенок пор, в которых формируются более мелкие поры. Это свидетельствует о равномерном образовании гидратированных полимерных силикатов натрия по всему объему гранулированного материала.

Направленная кристаллизация стенок пор ГПС позволяет изготавливать на типовых технологических линиях с отечественным оборудованием геопеноситалы, стенки пор которых аналогичны пеноситалам [7] и представляют собой стекло с кристаллическими фазами субмикронного размера (рис. 2, а, б). Девитрификация пиропластических стенок пор осуществляется в процессе обжига

одновременно с порообразованием. Вид кристаллизующейся фазы зависит от состава стекла и режима обжига и представляет собой моно- или смесь кристаллических фаз составов $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (комбеит), $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ (октаэдрическая фаза), $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (девитрит). Геопеноситалы кроме повышенной прочности обладают устойчивостью в агрессивных средах, в том числе в щелочных.

Результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний показывают, что на основе широко распространенных на территории Южного Урала, Сибири и Дальнего Востока кремнистых пород с использованием отечественного оборудования можно организовать в промышленных масштабах производство гранулированного пеностеклокристаллического материала широкого спектра использования, соответствующего всем нормативным показателям на пористые неорганические наполнители.

Список литературы

1. Иванов К.С. Изоляционный материал для термостабилизации грунтов // *Криосфера Земли*. 2011. Т. XV. № 4. С. 120–122.
2. Кетов А.А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов // *Строительные материалы*. 2012. № 11. С. 22–24.
3. Кетов А.А., Толмачев А.В. Пеностекло – технологические реалии и рынок // *Строительные материалы*. 2015. № 1. С. 17–22
4. Горяйнов К.Э., Горяйнова С.К. Технология теплоизоляционных материалов и изделий. М.: Стройиздат, 1982, 296 с.
5. Казанцева Л.К., Железнов Д.В., Сереткин Ю.В., Рашченко С.В. Формирование источника порообразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH // *Стекло и керамика*. 2012. № 10. С. 37–42.
6. ТУ 5914-001-73893595–2005 Изделия и материалы из пеностекла. Технические условия. http://www.penosyтал.com/Downloads/TU_penosyтал.pdf
7. Kazantseva L.K., Puzanov I.S. Crystallization of the amorphous phase in foam glass as a method of decreasing the alkali-silicon reaction // *Glass and Ceramic*. 2016. Vol. 73. No. 3–4, pp. 77–81.

References

1. Ivanov K.S. Insulation material for thermal stabilization of soils. *Kriosfera Zemli*. 2011. Vol. XV. No. 4, pp. 120–122. (In Russian).
2. Ketov A.A. Production of construction materials from hydrated polysilicates. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 11, pp. 22–24. (In Russian).
3. Ketov A.A., Tolmachev A.V. Foamed glass: technological realities and the market. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 1, pp. 17–22. (In Russian).
4. Goryainov K.E., Goryainova S.K. Tekhnologiya teploizolyatsionnykh materialov i izdelii [Technology of heat-insulating materials and products]. Moscow: Stroyizdat. 1982. 296 p.
5. Kazantseva L.K., Zheleznov D.V., Seretkin Yu.V., Rashchenko S.V. Formation of a source of pore-forming gas when wetting natural aluminosilicates with a NaOH solution. *Steklo i keramika*. 2012. No. 10, pp. 37–42. (In Russian).
6. Specifications TU 5914-001-73893595-2005 Products and materials from foam glass. Technical conditions http://www.penosyтал.com/Downloads/TU_penosyтал.pdf (In Russian).
7. Kazantseva L.K., Puzanov I.S. Crystallization of the amorphous phase in foam glass as a method of decreasing the alkali-silicon reaction. *Glass and Ceramic*. 2016. Vol. 73. No. 3–4, pp. 77–81.

А.В. КОРОЧКИН, канд. техн. наук (andrey_korochkin@mail.ru)

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ) (125319, г. Москва, Ленинградский пр., 64)

Влияние армирующих геосинтетических материалов на прочность жестких дорожных одежд с асфальтобетонным покрытием

Изучено влияние армирующей геосетки на прочность жесткой дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием. Проанализированы типы и виды геосинтетических материалов, применяемых для армирования асфальтобетона. Рассмотрены основные проблемы, возникающие при проектировании и расчете армирующих прослоек из геосинтетических материалов. На примере расчета вариантов дорожных одежд с армированием и без него показана эффективность применения геосинтетических сеток для армирования асфальтобетонного покрытия. Сформулированы рекомендации, определяющие вектор развития дорожных геосинтетических материалов и их применение в дорожном строительстве. Приводятся аргументы, доказывающие, что использование армирующей геосинтетической сетки увеличивает общий модуль упругости конструкции на 10%. Выявлены и указаны причины, препятствующие более активному внедрению геосинтетических материалов в строительство, ремонт и реконструкцию дорог, предложены пути решения данных проблем.

Ключевые слова: геосинтетика, георешетки, армирование, дорожная одежда, асфальтобетон.

Для цитирования: Корочкин А.В. Влияние армирующих геосинтетических материалов на прочность жестких дорожных одежд с асфальтобетонным покрытием // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 82–87. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-82-87>

A.V. KOROCHKIN, Candidate of Sciences (Engineering) (andrey_korochkin@mail.ru)

Moscow Automobile and Road Construction State Technical University (MADI) (64, Leningradsky Avenue, Moscow, 125319, Russian Federation)

Influence of Geosynthetic Reinforcing Materials on the Strength of Rigid Pavements with Asphalt Concrete Coating

The influence of the reinforcing geomesh on the strength of rigid pavement with asphalt concrete coating was studied. The types and categories of geosynthetic materials used for asphalt concrete reinforcement are analyzed. The main problems arising when designing and calculating reinforcing interlayers made of geosynthetic materials are considered. The efficiency of using geosynthetic meshes for reinforcing asphalt pavement is shown by the example of calculating variants of road surfaces with and without reinforcement. Recommendations defining the vector of development of road geosynthetic materials and their application in road construction are formulated. Arguments are given to prove that the use of a geosynthetic reinforcing mesh increases the overall modulus of elasticity of the structure by 10%. The reasons that prevent the more active introduction of geosynthetic materials in the construction, repair and reconstruction of roads are identified and indicated, and ways to solve these problems are proposed.

Keywords: geosynthetics, geogrids, reinforcement, road pavement, asphalt concrete.

For citation: Korochkin A.V. Influence of geosynthetic reinforcing materials on the strength of rigid pavements with asphalt concrete coating. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 82–87. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-82-87>

В настоящее время геосинтетические материалы широко применяются в дорожном строительстве [1–3]. Область их применения достаточно велика [4–7]. Это и усиление несущей способности слабых грунтов, и разделение слоев дорожной одежды и земляного полотна, предотвращение разрушения и размыва откосов, устройство дренажа и т. п. А также армирование земляного полотна и дорожной одежды.

В представленной работе рассматривается влияние армирующих геосинтетических материалов на прочность жестких дорожных одежд с асфальтобетонным покрытием.

Армирование асфальтобетона геосинтетическими материалами в нашей стране применяется не так давно, однако некоторый опыт в этой области у дорожников уже накоплен. А главное, приняты нормативные документы, регламентирующие применение геосинтетики для армирования: ГОСТ Р 55029–2012 «Дороги автомобильные общего пользования. Материалы геосинтетические для армирования асфальтобетонных слоев дорожной одежды. Технические требования»; ОДМ 218.5.001–2009 «Методические рекомендации

по применению геосеток и плоских георешеток для армирования асфальтобетонных слоев усовершенствованных видов покрытий при капитальном ремонте и ремонте автомобильных дорог»; Письмо Минтранса России от 12.04.1993 № НТО–8–6/78 «Рекомендации по расчету и технологии устройства оптимальных конструкций дорожных одежд с армирующими прослойками при строительстве, реконструкции и ремонте дорог с асфальтобетонными покрытиями» и т. д.

Геосинтетические материалы для армирования асфальтобетонных покрытий

С появлением геосинтетических материалов практически сразу встал вопрос об их использовании в целях армирования асфальтобетонного покрытия. На первых порах для этих целей применяли различные геосинтетические материалы: геотекстиль (иглопробивной или термоскрепленный); сетки из стекловолокна, базальта, полимеров; композитные материалы (сетки скрепленные с геотекстилем) и т. д. В последнее время все чаще в качестве армирующего

материала применяются геосетки из полимеров и минерального сырья, которые хорошо показали себя в совместной работе с асфальтобетоном.

За рубежом помимо геосинтетики для усиления асфальтобетонного покрытия на наиболее проблемных участках (возле светофоров, на переездах и т. д.) используют металлические сетки, обработанные антикоррозийными веществами с адгезионными свойствами, аналогичными асфальтобеону [8].

И тем не менее армирующие сетки в настоящее время занимают лидирующее положение. Среди задач, ставящихся перед проектировщиками и строителями при использовании геосеток, можно выделить следующие:

- борьба с трещинообразованием;
- закрепление продольного шва между существующим и новым покрытиями;
- укладка геосеток над проложенными под дорогой коммуникациями, в местах сопряжения дорожных одежд с мостовым покрытием, над швами цементобетонного основания;
- повышение несущей способности асфальтобетонного покрытия при новом строительстве путем армирования одного из его слоев.

Сетки для армирования асфальтобетона выбираются по следующим основным техническим параметрам:

- тип геосетки (полимерная или минеральная);
- прочность на растяжение (в продольном и поперечном направлениях);
- относительная деформация при предельной прочности на растяжение;
- модуль упругости при малых относительных деформациях (2–3%);
- адгезия с асфальтобетоном.

Кроме того, для районов с суровым климатом немаловажную роль играет морозостойкость геосинтетического материала, так как многократное замораживание и оттаивание геосеток приводит к потере ими прочности и пластичности.

К сожалению, еще не разработаны рекомендации по типам геосеток, предназначенных для борьбы с отраженными трещинами, образованием колеи, а также для увеличения прочности дорожного покрытия и увеличения его сроков службы. Это связано с тем, что в настоящее время нет методик расчетов, позволяющих определить эффективность применения геосинтетических материалов для тех или иных целей. В России и в других странах в таких случаях больше опираются не на расчеты, а на эмпирические методы, проводя испытания на стендах либо исследуя уже построенные участки автомобильных дорог, в том числе и опытных [9]. А эффективность применения различных типов сеток оценивается исходя из времени появления на покрытии трещин и их количества на единицу поверхности [10].

За рубежом основным материалом для армирования асфальтобетонного покрытия являются геосетки из пропилена и полиэфира (включая полиэстр). Среди

наиболее известных производителей следует назвать такие фирмы, как «Хьюскер», «Tensar» «Tenax», «Полифелът». Предлагаемые ими материалы широко применяются в отечественном дорожном строительстве. Причем в ряде случаев (реконструкция МКАД, Третье транспортное кольцо, КАД в Санкт-Петербурге) перед использованием геосинтетики разрабатывались технические условия, для чего производились полевые исследования ранее построенных участков дорог, где было применено армирование [11].

На данный момент все чаще появляются материалы, изготовленные из поливинилалкоголя (PVA). Их основным преимуществом перед геосетками из полиэфира (ПЕТ) прежде всего является меньшая деформативность. Это означает, что при приложении одной и той же нагрузки полиэфирные сетки будут удлиняться больше, чем сетки из поливинилалкоголя. А специальная обработка обеспечивает высокую сопротивляемость материала химическому воздействию [12].

Сравнение геосеток для армирования асфальтобетонных покрытий

При выборе геосетки основными требованиями к ним в зависимости от применяемого материала являются: водостойкость; биостойкость; устойчивость к воздействию различных сред; устойчивость к световому воздействию; механические свойства волокон.

В табл. 1 отражены основные характеристики полимерных геосеток, применяемых в России на данный момент [13].

Из табл. 1 видно, что наиболее предпочтительными являются сетки из полиэфира (полиэстра). Полиэфир имеет низкие показатели ползучести – суммарное удлинение, развивающееся во времени под воздействием постоянной нагрузки (ГОСТ 18197–2014 (ISO 899-1:2003) Пластмассы. Метод определения ползучести при растяжении). Для полиэфира этот показатель равен 3–5%. Различаются полиэфирные нити с высоким модулем растяжения (высокопрочные) – НМ и с низкой усадкой – LS, а также сочетающие оба показателя – НМLS.

Помимо полимерных сеток широкое применение получили сетки из стекловолокна. Сравнительные физико-механические показатели полиэфирных нитей и нитей из стекловолокна представлены в табл. 2 [13].

Главным достоинством сеток из стекловолокна является их относительно небольшая стоимость (дешевле ПЭФ геосеток в 2–4 раза). Но при этом они обладают малой эластичностью, всего 2–4%. Именно поэтому полиэстр, эластичность которого 20–25%, считается одним из самых технологичных материалов.

Чтобы увеличить срок службы, геосетки имеют специальную пропитку. Как правило, полиэфирные геосетки пропитываются либо полихлорвинилом в случае, если предполагается контакт сетки с землей, либо битумом, если она предназначена для армирования асфальтобетона. Существуют еще и геокомпозитные материалы, которые обладают свойствами тех материалов, из которых состоит композит [14]. Имея

Таблица 1
Table 1

Основные свойства синтетических волокон [13]
The main properties of synthetic fibers [13]

Показатели	Сырье		
	Полиэфир (полиэстр)	Полиамид	Полипропилен
Водостойкость	Хорошая	Снижение прочности до 30% при увлажнении	Хорошая
Биостойкость	Хорошая	Хорошая	Хорошая
Стойкость к действию кислотных и щелочных сред, возможных в условиях эксплуатации	Снижение прочности в щелочной среде с pH≥9	Дополнительное снижение при pH среды менее 5,5	Хорошая
Светостойкость	Хорошая	Плохая	Плохая
Механические свойства волокон	Хорошие	Хорошие	Низкая длительная прочность

Таблица 2
Table 2

Сравнительные физико-механические показатели геосеток из НМ ПЭФ нитей и из стекловолокна [13]
Comparative physicomchanical parameters of geogrids from NM PEF threads and fiberglass [13]

Показатель	Геосетка из НМ ПЭФ				Геосетка из стекловолокна		
	HaTelit C 40/17	HaTelit 40/17	HaTelit 30/19	HaTelit 30/13	ГСК-50	ГСК-70	ГСК-200
Масса, г/м ²	330	240	460	240	320	450	700
Размер ячейки, мм	40×40		30×30	30×30	25×25	25×25	25×25
Предельная прочность при растяжении, продольно/поперечно, кН/м	50/50		90/90	50/50	50/50	70/70	200/200
Удлинение при разрыве продольно/поперечно, %	12/12	12/14	12/14	12/14	4/4	4/4	4/4
Устойчивость к высокой температуре, °С	Не более 190				До 360-400		

конкретные требования к геосеткам и их характеристикам, можно выбрать конкретный тип геосетки из необходимого синтетического материала [15].

Таблица 3
Table 3

Данные для постановки задачи
Data for the statement of the problem

Район проектирования	Саратовская область
Категория автомобильной дороги	III
Дорожно-климатическая зона	III
Количество полос движения	2
Расчетный срок службы покрытия, лет	15
Расчетная нагрузка на одну ось, кН	115
Приращение интенсивности	1,04
Схема увлажнения рабочего слоя	2
Грунт земляного полотна	Супесь легкая
Относительная влажность грунта	0,65
Расчетный уровень надежности, Кн	0,98
Коэффициент прочности	1
Число приложений	1588856

Расчет вариантов жестких дорожных одежд с армированием и без армирования

Чтобы наглядно показать влияние армирующего слоя на прочность дорожной одежды, в качестве примера произведем расчет двух вариантов конструкции: жесткой дорожной одежды без армирования и жесткой дорожной одежды с применением армирования.

Расчет будет производиться по «Методическим рекомендациям по проектированию жестких дорожных одежд» (взамен ВСН 197–91) с учетом ОДМ 218.3.032–2013 «Методические рекомендации по усилению конструктивных элементов автомобильных дорог пространственными георешетками (геосотами)».

Будет произведена проверка условий прочности для жесткой дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием, расчет модулей упругости представленных конструкций. Проверка сопротивления монолитных слоев усталостному разрушению от растяжения при изгибе позволит определить, как армирование влияет на наибольшее расчетное растягивающее напряжение, и показатель трещиностойкости покрытия [16]. После этого, сравнивая показатели двух конструкций, можно оценить эффективность применения геосетки из полиэстра для армирования жесткой дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием [17].

В качестве материала для армирования асфальтобетонного покрытия принимаем геосетку из полиэстра HaTelit C 40/17. При расчете армированных дорожных одежд коэффициент армирования вводится по критериям упругого прогиба и сопротивления монолитных слоев усталостному разрушению от растяжения при изгибе [18]. При использовании данного материала коэффициент увеличения общего модуля упругости армированной конструкции примем $U_E \approx 1,1$. В результате расчета получены следующие конструкции дорожных одежд (рис. 1, 2). Расчет по-

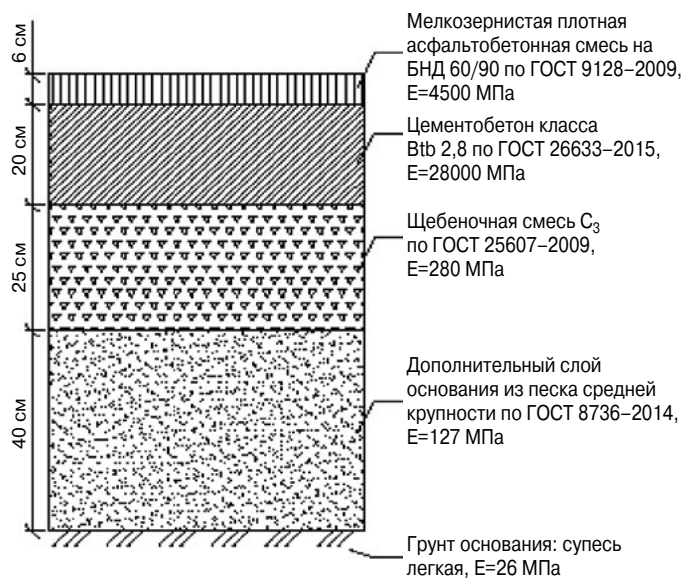


Рис. 1. Конструкция жесткой дорожной одежды без армирования
Fig. 1. Rigid pavement construction without reinforcement

казал, что геосетка из полиэстера HaTelit C 40/17 увеличивает общий модуль упругости конструкции с 840 до 924 МПа (т. е. на 10%), наибольшее расчетное растягивающее напряжение возросло с 0,43 до 0,46 (т. е. на 6,5%), показатель трещиностойкости при условии предельного состояния вырос с 0,28 до 0,3 (т. е. на 6,6%). Увеличение данных показателей доказывает эффективность использования геосетки для армирования жесткой дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием.

Основные проблемы при проектировании армированной жесткой дорожной одежды

Применение геосинтетики и геокомпозитных материалов в дорожном строительстве позволяет существенно улучшить качество дорожной одежды, что наглядно было доказано представленным расчетом. Эффект от применения геосеток распространяется как на строительство новых дорог, так и на ремонт или реконструкцию старых дорожных полотен.

Геосетка при армировании асфальтобетонного покрытия выполняет следующие основные задачи:

- повышает прочность асфальтобетона при изгибе, тем самыми увеличивая его возможность к сопротивлению растягивающим усилиям, возникающим при динамических и статических нагрузках;
- препятствует развитию трещин;
- увеличивает межремонтные сроки и снижает затраты на содержание асфальтобетонного полотна.

Однако на сегодняшний день существует ряд факторов, препятствующих интенсивному росту спроса на геосинтетические материалы в дорожной отрасли. Перечислим некоторые из них:

1. Система финансирования, минимизирующая использование в массовом строительстве улучшающих материалов. Ограничения по стоимости материалов в смете проекта. Система обуславливает частое исклю-

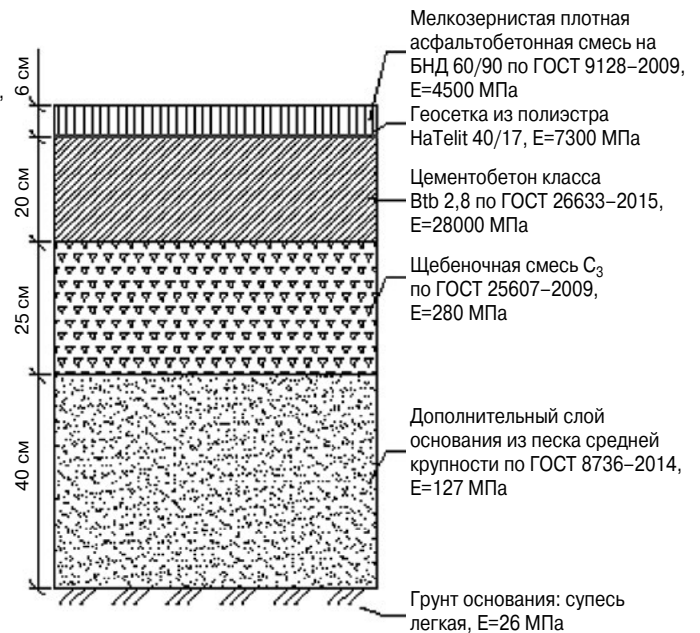


Рис. 2. Конструкция жесткой дорожной одежды с армированием геосеткой из полиэстера HaTelit C 40/17
Fig. 2. Rigid pavement construction with reinforcement by HaTelit C 40/17 polyester geogrid

чение геосинтетических материалов из проектов документации ради экономии средств на строительство.

2. Недостаточно развитая методическая база проектирования. Отсутствие единых, прочных, стандартизированных проектных методик (алгоритмов определения исходных условий применения, подбора материалов, расчетов) для решения задач на всех стадиях проектирования, в том числе при разработке рабочей документации.

3. Недостаточно развитая нормативно-техническая база в части требований к материалам, в особенности с точки зрения их реального функционирования в основаниях и дорожных одеждах. Слишком обобщенные стандарты для широкого спектра материалов.

4. Слабая испытательная база: недостаточное количество результатов испытаний геосинтетических материалов (подтверждение эффективности). Ограниченное количество лабораторий контроля качества продукции.

5. Затрудненный выбор материалов вследствие избыточно широкой номенклатуры с непрозрачным перечнем параметров и функционала.

6. Невысокая квалификация компаний-подрядчиков, отсутствие регулярного опыта работы с геосинтетикой в проектах.

Особенно хочется остановиться на нормативной документации. В настоящее время в России существуют нормативные документы, в той или иной степени регламентирующие применение геосинтетических материалов в дорожном строительстве. Однако в этих документах рекомендации часто носят общий характер, практически отсутствуют требования к различным типам материалов, а также имеются методики испытаний лишь малого числа существующих материалов. Исходя из этого большинство производителей

вынуждены ориентироваться на зарубежные требования при производстве геосинтетических материалов, а также составлять собственные технические условия для характеристики выпускаемой продукции.

Оценивая опыт других стран, следует сказать о Европе, где в настоящее время разрабатывается единая нормативная база применения геосинтетических материалов в дорожном строительстве. В рамках этой программы представлено более 20 стандартов, которые по большей части направлены на разработку методов испытаний геосинтетических материалов. Перечислим несколько из них:

1. DIN EN ISO 10319–2015 «Геосинтетика. Испытания на растяжение с применением широкой полосы».

2. DIN EN 13249–2016 «Геотекстиль и геотекстиль-леподобные изделия. Характеристики, требуемые для использования при строительстве дорог и других транспортных зон».

3. DIN EN ISO 12957-1–2005 «Геосинтетика. Определение характеристик трения. Прямое испытание на сдвиг».

Акцентируя внимание на немецких правилах, можно сказать, что они включают весь спектр различной информации о материалах, примеров расчета требуемых параметров, а также методов проверки и испытаний.

Одним из них является стандарт BS 8006-1:2010+A1:2016 «Свод практических правил по армированию дорожных одежд». Он содержит материалы, предназначенные для практического руководства. Рекомендации, содержащиеся в нем, предназначены для использования геосинтетических материалов для армирования асфальтобетонного покрытия в различных условиях.

Список литературы

1. Васильев Е.Г., Кривошеев С.Г. Мониторинг объектов дорожного строительства, устроенных с применением геосинтетических материалов // *Актуальные вопросы проектирования автомобильных дорог: Сборник научных трудов ОАО ГИПРОДОРОНИИ*. 2011. № 2. С. 141–145.
2. Оруджова О.Н., Шинкарук А.А. Увеличение несущей способности грунтов с помощью геосинтетических материалов // *Промышленное и гражданское строительство*. 2012. № 10. С. 30–31.
3. Шабуров С.С., Пилипjak С.А. Применение геосинтетических материалов в конструкции дорожных одежд // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2013. № 5 (76). С. 106–110.
4. Повилайтене И., Огинскас Р. Геосинтетические материалы в строительстве и ремонте автомобильных и железных дорог // *Строительные материалы*. 2005. № 10. С. 74–76.
5. Щербина Е.В., Теличенко В.И., Алексеев А.А., Смутчук Б.В., Слепнев П.А. Геосинтетические материалы: классификация, свойства, область

Подводя итог, можно сказать, что опыт зарубежных стран представлен гораздо большим объемом нормативных документов, направленных на производство, использование и поставку геосинтетических материалов. В нашей стране нормативная документация представляет собой разрозненные документы, недостаточно увязанные между собой, некоторые из них на данный момент устарели.

Выводы

В настоящий момент необходимость увеличения прочности и надежности дорожных одежд не оспаривается, особенно ввиду ежегодно растущей интенсивности движения и нагрузок на покрытие. Одним из способов достижения поставленной цели является применение геосинтетических материалов, что доказано приведенным расчетом.

Сформулируем некоторые рекомендации, направленные на перспективу развития дорожных геосинтетических материалов:

1. Создание типовых конструктивных решений с применением геосинтетических материалов.
2. Создание в Российской Федерации собственной номенклатуры геосинтетических материалов, применяющихся в дорожном строительстве.
3. Разработка методов расчета, позволяющих оценить эффективность применения геосинтетических материалов.
4. Создание и актуализация нормативной документации для широкого применения геосинтетических материалов в области строительства и проектирования дорожных и мостовых сооружений.

Решение вышеперечисленных задач станет хорошим стимулом для внедрения передовых технологий, связанных с использованием геосинтетических материалов в проектировании, строительстве и содержании автомобильных дорог.

References

1. Vasil'ev E.G., Krivosheev S.G. Monitoring of road construction facilities built using geosynthetics. *Aktual'nye voprosy proektirovaniya avtomobil'nyh dorog. Sbornik nauchnyh trudov OAO GIPRODORNII*. 2011. No. 2, pp. 141–145. (In Russian).
2. Orudzova O.N., Shinkaruk A.A. Increasing soil bearing capacity using geosynthetics. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2012. No. 10, pp. 30–31. (In Russian).
3. Shaburov S.S., Pilipjak S.A. The use of geosynthetics in the construction of pavements. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta*. 2013. No. 5 (76), pp. 106–110. (In Russian).
4. Povilajtene I., Oginskas R. Geosynthetics in the construction and repair of roads and railways. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2005. No. 10, pp. 74–76. (In Russian).
5. Shcherbina E.V., Telichenko V.I., Alekseev A.A., Smutchuk B.V., Slepnev P.A. Geosynthetics: classification, properties, scope. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitel'stvo*. 2004. No. 5 (545), pp. 50–55. (In Russian).

- применения // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2004. № 5 (545). С. 50–55.
6. Абросимова Г.Г., Шахновский А.Ю. Применение геосинтетических материалов для усиления конструкций дорожных одежд автомобильных дорог на Ломоносовском ГОКе // *Горный журнал*. 2012. № 7. С. 84–86.
 7. Чижиков И.А. Использование геосинтетических материалов при строительстве дорог в Западной Сибири // *Механизация строительства*. 2007. № 8. С. 25–27.
 8. Сильянов В.В., Домке Э.Р. Транспортно-эксплуатационные качества автомобильных дорог и городских улиц. М.: Издательский центр «Академия», 2008. 352 с.
 9. Yin J.H. Modelling geosynthetic – reinforced granular fills over soft soil // *Geosynthetics International*. 1997. Vol. 4. Iss. 2, pp. 165–185. <https://doi.org/10.1680/gein.4.0092>
 10. Корочкин А.В. Проблема отраженных трещин в асфальтобетонных покрытиях, уложенном на цементобетонное основание // *Строительные материалы*. 2011. № 10. С. 46–47.
 11. Бурмистрова О.Н., Воронина М.А. Применение геосинтетических и геопластиковых материалов в дорожном строительстве. Ухта: УГНТУ, 2012. 188 с. https://docplayer.ru/37770343-Primenenie-geosinteticheskikh-i-geoplastikovyykh-materialov-v-dorozhnom-stroitelstve.html#show_full_text (дата обращения 08.09.2019)
 12. Васильев А.П. Справочная энциклопедия дорожника. Ремонт и содержание автомобильных дорог: В 2 т. М.: Информавтодор, 2004. 1129 с.
 13. Рынок геосеток в России. М.: ООО Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков, 2020. 83 с. http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=511
 14. Flintsch G.W., Diefenderfer B.K., Nunez O. Composite pavement systems: synthesis of design and construction practices. Final contract report VTRC 09-CR2. Virginia Tech Transportation Institute. 2008. http://www.virginiadot.org/vtrc/main/online_reports/pdf/09-cr2.pdf
 15. Онищенко А.Н., Ризниченко А.С. Метод расчета трещиностойкости асфальтобетонного покрытия на железобетонных мостовых сооружениях // *Транспорт. Транспортные сооружения. Экология*. 2015. № 3. С. 97–110.
 16. Шуваев А.Н., Панова М.В., Куюков С.А., Санников С.П. Расчет дорожных одежд, армированных объемными георешетками // *Наука и техника в дорожной отрасли*. 2003. № 3. С. 18–20.
 17. Корочкин А.В. Напряженно-деформированное состояние жесткой дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием: Монография. М.: МАДИ, 2011. 376 с.
 18. Корочкин А.В. Определение напряжений и деформаций жесткой дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием // *Строительная механика и расчет сооружений*. 2015. № 3. С. 30–33.
 6. Abrosimova G.G., Shakhnovskii A.Yu. The use of geosynthetics to reinforce road pavement structures on highways at Lomonosov Gok. *Gornyi zhurnal*. 2012. No. 7, pp. 84–86. (In Russian).
 7. Chizhikov I.A. The use of geosynthetics in the construction of roads in Western Siberia. *Mekhanizatsiya stroitel'stva*. 2007. No. 8, pp. 25–27. (In Russian).
 8. Sil'yanov V.V., Domke E.R. Transportno-ekspluatatsionnyye kachestva avtomobil'nykh dorog i gorodskikh ulits [Transport and operational qualities of roads and city streets]. Moscow: Izdatel'skiy tsentr «Akademiya». 2008. 352 p.
 9. Yin J.H. Modelling geosynthetic – reinforced granular fills over soft soil. *Geosynthetics International*. 1997. Vol. 4. Iss. 2, pp. 165–185. <https://doi.org/10.1680/gein.4.0092>
 10. Korochkin A.V. The problem of reflected cracks in an asphalt concrete pavement laid on a cement concrete base. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 10, pp. 46–47. (In Russian).
 11. Burmistrova O.N., Voronina M.A. Primeneniye geosinteticheskikh i geoplastikovyykh materialov v dorozhnom stroitel'stve [The use of geosynthetic and geoplastic materials in road construction]. Ukhita: UGNTU. 2012. 188 p. https://docplayer.ru/37770343-Primenenie-geosinteticheskikh-i-geoplastikovyykh-materialov-v-dorozhnom-stroitelstve.html#show_full_text (Date of accesses 08.09.2019). (In Russian).
 12. Vasiliev A.P. Spravochnaya entsiklopediya dorozhnik. Remont i sodержaniye avtomobil'nykh dorog v 2 tomah [Reference encyclopedia of the road builder. Repair and maintenance of roads in 2 tons]. Moscow: Informavtodor. 2004. 129 p.
 13. The market of geogrids in Russia. Moscow: ООО Akademiya Koyunktury Promyshlennykh Rynkov. 2020. 83 p. http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=511
 14. Flintsch G.W., Diefenderfer B.K., Nunez O. Composite pavement systems: synthesis of design and construction practices. Final contract report VTRC 09-CR2. Virginia Tech Transportation Institute. 2008. http://www.virginiadot.org/vtrc/main/online_reports/pdf/09-cr2.pdf
 15. Onishchenko A.N., Riznichenko A.S. Method for calculating crack resistance of asphalt concrete pavement on reinforced concrete bridge structures. *Transport. Transportnyye sooruzheniya. Ekologiya*. 2015. No. 3, pp. 97–110. (In Russian).
 16. Shuvayev A.N., Panova M.V., Kuyukov S.A., Sannikov S.P. Calculation of pavement reinforced with volumetric geogrids. *Nauka i tekhnika v dorozhnoy otrasli*. 2003. No. 3, pp. 18–20. (In Russian).
 17. Korochkin A.V. Napryazhenno-deformirovannoye sostoyaniye zhestkoy dorozhnoy odezhdy s asfal'tobetonnyy pokrytiyem: Monografiya [Stress-strain state of rigid asphalt pavement: Monograph]. Moscow: MADI. 2011. 376 p.
 18. Korochkin A.V. Determination of stresses and deformations of asphalt concrete pavement. *Stroitel'naya mekhanika i raschet sooruzheniy*. 2015. No. 3, pp. 30–33. (In Russian).

В.И. ТРАВУШ¹, д-р техн. наук, акад. РААСН, Н.И. КАРПЕНКО¹, д-р техн. наук, акад. РААСН;
В.Т. ЕРОФЕЕВ², д-р техн. наук, акад. РААСН, И.В. ЕРОФЕЕВА², канд. техн. наук (ira.erofeeva.90@mail.ru);
Б.А. БОНДАРЕВ³, д-р техн. наук, А.Б. БОНДАРЕВ³, канд. техн. наук

¹ Российская академия архитектуры строительных наук (107031, г. Москва, ул. Большая Дмитровка, 24)

² Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва (430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевикская, 68)

³ Липецкий государственный технический университет (398600, г. Липецк, ул. Московская, 30)

Циклическая прочность бетонов нового поколения

На сегодняшний день в России и за рубежом разработаны различные виды бетонов, в том числе высокопрочные и самоуплотняющиеся. Высокие результаты прочности и других свойств получены на порошково-активированных песчаных бетонах нового поколения – пластифицированных бетонах с повышенным содержанием суспензионной составляющей. К настоящему времени технологически изучены физико-механические свойства порошково-активированных бетонов в зависимости от основных структурообразующих факторов. Настоящие исследования посвящены установлению стойкости порошково-активированных бетонов нового поколения при действии циклических нагрузок. Сравнение результатов проводилось с бетонами переходного поколения. Испытания кратковременной нагрузкой велись на специально изготовленном стенде. Нагружение производилось сериями по 100 приложений нагрузки. По полученным данным построены кривые малоциклового усталости бетонов, которые аппроксимировались с помощью дробно-степенной функции. Обработка результатов произведена методом прямолинейной корреляции. Установлено, что критерием малоциклового устойчивости является коэффициент выносливости, показывающий срок сохранившейся прочности (несущей способности) после повторных и многократно примененных нагрузок. Установлены преимущества порошково-активированных бетонов. Для данных составов значения малоциклового и многоциклового усталости на базе $5 \cdot 10^6$ циклов – $K_{b,pul} = 0,83R_b$; на базе $2 \cdot 10^6$ циклов $K_{b,pul} = 0,4R_b$.

Ключевые слова: бетоны нового поколения, порошково-активированные бетоны, минеральные добавки, циклическая прочность, циклы нагружения, коэффициент асимметрии, усталость, стойкость.

Для цитирования: Травуш В.И., Карпенко Н.И., Ерофеев В.Т., Ерофеева И.В., Бондарев Б.А., Бондарев А.Б.

Циклическая прочность бетонов нового поколения // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 88–94.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-88-94>

V.I. TRAVUSH¹, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Academician of RAACS,
N.I. KARPENKO¹, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Academician of RAACS;
V.T. EROFEEV², Doctor of Sciences (Engineering), Academician of RAACS,
I.V. EROFEEVA², Candidate of Sciences (Engineering) (ira.erofeeva.90@mail.ru);
B.A. BONDAREV³, A.B. BONDAREV³, Candidate of Sciences (Engineering)

¹ Russian Academy of Architecture of Construction Sciences (24, Bolshaya Dmitrovka Street, Moscow, 107031, Russian Federation)

² National Research N.P. Ogarev Mordovia State University (68, Bolshevistskaya Street, Saransk, 4Republic of Mordovia, 30005, Russian Federation)

³ Lipetsk State Technical University (30, Moskovskaya Street, Lipetsk, 398600, Russian Federation)

Cyclic Strength of Concretes of a New Generation

For today various types of concrete, including high-strength and self-compacting have been developed in Russia and abroad. High results of strength and other properties were obtained on powder-activated sand concretes of a new generation – plasticized concretes with an increased content of suspension component. To date, the technological physical and mechanical properties of powder-activated concretes depending on the main structure-forming factors have been studied. The present research is devoted to establishing the stability of powder-activated concretes of a new generation under the action of cyclic loads. Comparison of the results was carried out with concretes of a transitional generation. Short-term load tests were conducted on a specially made stand. Loading was carried out in series of 100 load applications. According to the data obtained, curves of low-cyclic fatigue of concretes were built, which were approximated using a fractional-exponential function. The results were processed by the linear correlation method. It is established that the criterion of low-cyclic stability is the coefficient of endurance, showing the term of preserved strength (bearing capacity) after repeated and repeatedly applied loads. The advantages of powder-activated concretes are established. For these compositions, the values of low-cycle and multi-cycle fatigue on the basis of $5 \cdot 10^6$ cycles – $K_{b,pul} = 0,83R_b$, on the basis of $2 \cdot 10^6$ cycles $K_{b,pul} = 0,4R_b$.

Keywords: concretes of new generation, powder-activated concretes, mineral additives, cyclic strength, loading cycles, asymmetry coefficient, fatigue, durability.

For citation: Travush V.I., Karpenko N.I., Erofeev V.T., Erofeeva I.V., Bondarev B.A., Bondarev A.B. Cyclic strength of concretes of a new generation. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 88–94. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-88-94>

В настоящее время по уровню технических и экономических показателей бетон и железобетон являются и будут оставаться основными конструкционными материалами и занимать приоритетное место в общей структуре мирового производства строительной продукции.

На сегодняшний день в России и за рубежом разработаны различные виды бетонов, в том числе высокопрочные и самоуплотняющиеся [1–8].

Высокие показатели по прочности и других свойств получены на порошково-активированных песчаных бетонах нового поколения [8–11].

Порошково-активированные бетоны – это пластифицированные бетоны с повышенным содержанием суспензионной составляющей [12, 13]. Основной суспензионной составляющей в данных бетонах является пластифицированная, высококонцентрированная цементная суспензия.

К настоящему времени изучены технологические и физико-механические свойства порошково-активированных бетонов в зависимости от основных структурообразующих факторов: вида цемента, влияния В/Ц-отношения, суперпластификаторов и наполнителей [8–11]. В работах [14–17] были проведены испытания порошково-активированных бетонов на динамические нагрузки, а также исследовано влияние циклически действующих положительной и отрицательной температуры, повышенной влажности и переменной положительной температуры. Настоящие исследования посвящены установлению стойкости рассматриваемых бетонов при действии циклических нагрузок. Необходимость изучения циклической прочности материалов обусловлена практикой их эксплуатации в условиях вибрационных нагрузок. Специфика усталости бетонов связана с проявлением релаксации, взаимодействия микродеструкций [18]. Развитие указанных процессов определяется состоянием структуры композита и влиянием многих структурообразующих факторов на упругопрочностные и другие свойства композитов.

В качестве объектов исследований рассматривались цементные композиты состава: песчаный бетон нового поколения с гиперпластификатором (ГП) без микрокремнезема (МК) (№ 4); тот же бетон с малым расходом цемента (№ 4.1); песчаный бетон нового поколения с МК и ГП Melflux (№ 5); песчаный бетон переходного поколения с ГП Melflux (№ 6); песчаный бетон переходного поколения с ГП Melflux (№ 7); песчаный бетон переходного поколения с ГП Хидетал (№ 8). Исследуемые составы приведены в табл. 1.

Фундаментальные работы по исследованию физических основ выносливости бетона были выполнены О.Я. Бергом. В его работах [19, 20] доказано,

что разрушение бетона начинается с образования трещин, направленных вдоль действия усилия. По мере повышения уровня напряжений в бетоне развиваются микроразрушения, которые с увеличением нагрузки перерастают в макроразрушения. О.Я. Берг в своих опытах установил, что с ростом числа циклов нагружения бетонных образцов при развивающихся в них напряжениях $\sigma_{\max} > R_b$ коэффициент поперечного расширения ν увеличивается. Разработанная О.Я. Бергом теория объясняет снижение прочности бетона микротрещинами, возникновение которых создает в поле бетона участки концентрации напряжений. При воздействии многократно приложенных нагрузок происходит образование новых и развитие старых трещин. В результате этого значительная часть бетона под нагрузкой выключается из работы и разрушение происходит при равенстве статической прочности и величины циклической нагрузки на сохранившейся части сечения. При действии на бетон многократно приложенной нагрузки происходит интенсификация свойств диаграмм ползучести, получившей название виброползучести.

Изучению многоциклового усталости цементных бетонов посвящено достаточно большое количество научных работ. В работе Ю.М. Баженова [21] приведены обобщающие результаты исследований многоциклового усталости. Делается вывод, что при действии многократно приложенных нагрузок бетон разрушается при напряжениях, меньших его предела прочности.

Что касается исследований малоциклового усталости цементных бетонов, то они практически отсутствуют, поэтому целью данной работы является восполнение этого пробела.

Испытания кратковременной нагрузкой велись на специально изготовленной установке, оснащенной захватами для образцов (рис. 1) [22, 23].

Испытания на малоцикловую усталость велись на специальном стенде малоциклового нагружения в виде качающейся массы емкости с водой, утяжеленной дополнительными элементами с общей массой 25 кг. Производилось 10 нагружений в минуту,

Таблица 1
Table 1

Составы цементных композитов
Compositions of cement composites

Компоненты	Содержание массовых частей в составах					
	4	4.1	5	6	7	8
Цемент ульяновский ПЦ 500 Д0	1	1	1	1	1	1
Песок молотый (микрочварц)	1,1	0,825	0,75	–	–	0,825
Микрокремнезем	–	–	0,1	–	–	–
Песок фр. 0–0,63 мм	2,753	2,065	1,775	2,065	2,51	2,065
Песок фр 0,63–2,5 мм	2,347	1,76	1,975	1,76	2,14	1,76
ГП Melflux	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	–
ГП Хидетал	–	–	–	–	–	0,012
Вода	0,6	0,56	0,475	0,525	0,56	0,56

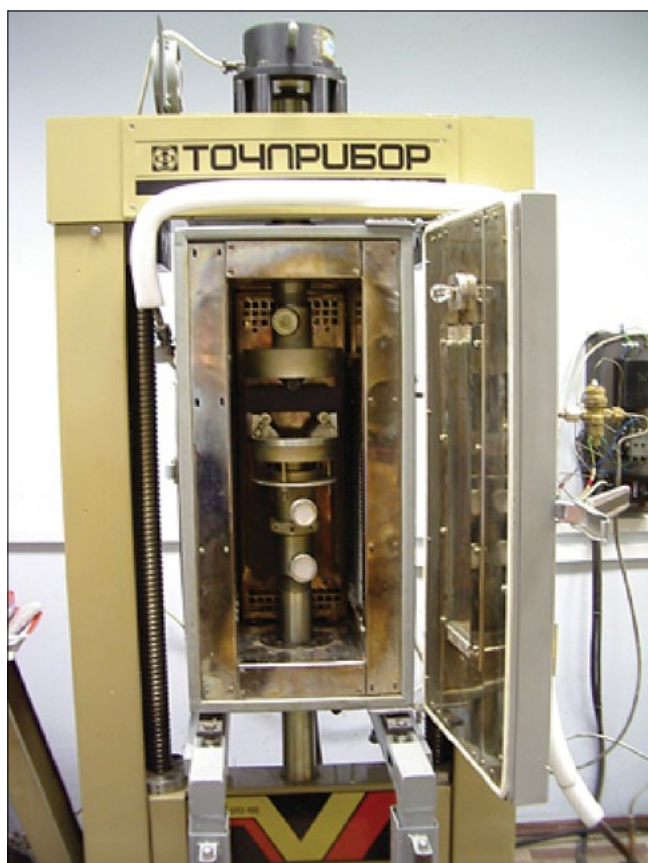


Рис. 1. Общий вид установки для испытаний на выносливость
Fig. 1. Type of endurance test rig

500 нагружений в час, 4 тыс. нагружений в сутки. Средство обработки информации: портативный компьютер (ноутбук). Перед началом испытаний каждый образец фотографировался в начальном со-

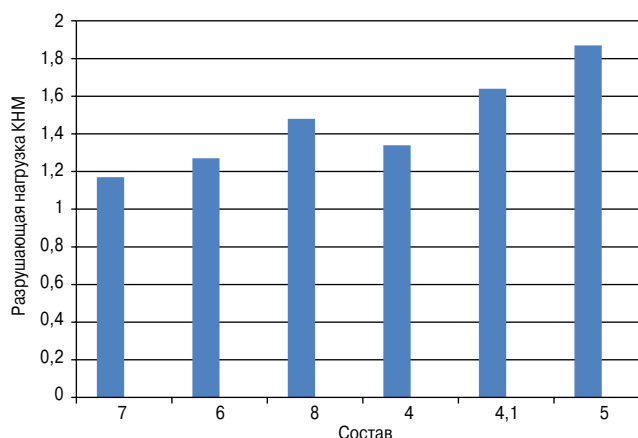


Рис. 2. Результаты испытаний на поперечный изгиб образцов из песчаного бетона

Fig. 2. Sanding Concrete Cross-Bend Test Results

стоянии фотоаппаратом и цифровым микроскопом. Фиксировалось начальное состояние образца. Нагружение проводилось сериями по 100 приложенной нагрузки. После каждой серии проводилось фотографирование для сравнительного анализа изменений в образцах.

Многоцикловую усталость изучали на испытательной машине ИП 5113-100. Технические возможности позволяют производить испытания на выносливость образцов-призм на поперечный изгиб с замером прогибов исследуемого элемента [22, 23].

Испытания образцов проводились при разных уровнях нагрузки, составляющей определенную долю от разрушающей, при постоянном для всей серии образцов коэффициенте асимметрии цикла. Все образцы доводились до разрушения с фиксацией количества циклов приложения нагрузки. Для установления

Результаты испытаний образцов на малоцикловую усталость
Low-cycle fatigue test results

Таблица 2
Table 2

$R_{b,pul}/R_b$	N , циклов	$R_{b,pul}/R_b$	N , циклов	$R_{b,pul}/R_b$	N , циклов	$R_{b,pul}/R_b$	N , циклов
Состав № 7							
0,94	2	0,87	5	0,81	8, 12	0,76	22, 23, 24, 30, 65
0,9	3	0,85	7	0,78	15, 17, 25	0,73	54, 66, 112
Состав № 8							
0,88	4,5	0,85	9	0,81	19, 20, 28	0,77	42, 60, 121
0,86	6,7	0,83	13, 15	0,79	28, 33, 34	0,75	80, 111
Состав № 4.1							
0,92	2	0,87	9	0,83	21	0,78	62, 112
0,88	5,6	0,85	11, 15, 16, 17	0,81	24, 30, 33, 38, 47	0,75	88, 115
Состав № 4							
0,92	3, 4	0,87	17, 19, 20	0,84	35	0,82	100
0,88	8, 11, 12	0,85	23, 26, 30, 32, 40	0,81	66, 73, 124	0,81	117
Состав № 5							
0,94	3	0,91	9, 12, 13, 17, 18	0,87	21, 26, 30, 32, 43	0,87	73, 123
0,92	4	0,9	22	0,88	35	0,85	99, 116

Примечание. N – количество циклов до разрушения; $R_{b,pul}$ – предел прочности при повторном (малоцикловом) нагружении; R_b – предел прочности цементобетона при сжатии.

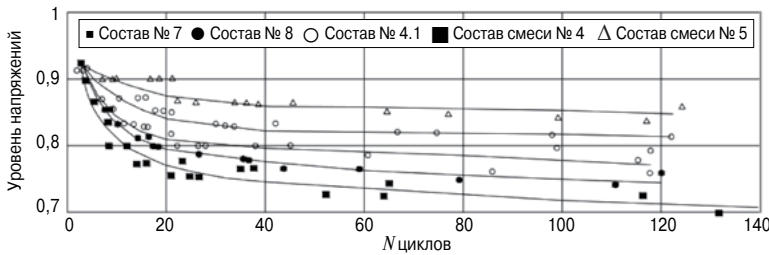


Рис. 3. Малоцикловая усталость песчаных бетонов
Fig. 3. Low-cycle fatigue of sand concrete

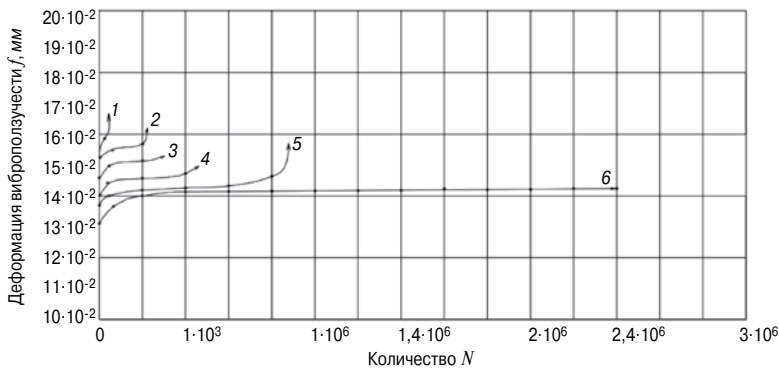


Рис. 4. Кривые виброползучести элементов из цементобетонов при поперечном изгибе: 1 – 0,7R_{bu}; 2 – 0,56R_{bu}; 3 – 0,6R_{bu}; 4 – 0,55R_{bu}; 5 – 0,5R_{bu}; 6 – 0,4R_{bu}
Fig. 4. Vibro-creep curves of cement concrete elements with transverse bending: 1 – 0,7R_{bu}; 2 – 0,56R_{bu}; 3 – 0,6R_{bu}; 4 – 0,55R_{bu}; 5 – 0,5R_{bu}; 6 – 0,4R_{bu}

количественных связей между пределом выносливости и логарифмом числа цикла до разрушения использовался метод прямолинейной корреляции [21–23].

Результаты исследований малоцикловой и многоцикловой усталости бетонов

При испытаниях на воздействие кратковременной нагрузки были получены значения разрушающей нагрузки, представленные на рис. 2.

Результаты испытаний образцов на малоцикловую усталость приведены в табл. 2.

Из данных рис. 2 и табл. 2 следует, что порошок-активированные бетоны имеют более высокие показатели статической прочности и малоцикловой усталости.

Таблица 3
Table 3

**Прогнозирование пределов малоцикловой усталости
Predicting low-cycle fatigue limits**

Вид материала	Постоянные характеристики материалов		Пределы малоцикловой усталости на базе циклов			
	ρ	q	100	500	1000	5000
Состав № 7	0,37	0,33	0,71	0,68	0,67	0,66
Состав № 8	0,32	0,33	0,75	0,72	0,71	0,69
Состав № 4.1	0,29	0,33	0,77	0,75	0,73	0,72
Состав № 4	0,24	0,33	0,81	0,79	0,78	0,77
Состав № 5	0,18	0,33	0,86	0,84	0,84	0,83

На рис. 3 приведен график испытания на повторное воздействие нагрузок.

Аппроксимация кривых малоцикловой усталости бетонов осуществлялась с помощью дробно-степенной функции вида:

$$R_{b,mal} = 1 - \alpha(N^\delta - 1)/N^\delta, \quad (1)$$

где α и δ – постоянные коэффициенты материала, определенные из условия минимума квадратичных абсолютных отклонений опытных и теоретических кривых.

Максимальное расхождение экспериментальных данных с вычисленными по предложенной формуле составляет в среднем $\pm 10\%$.

Таблица 4
Table 4

**Результаты усталостных испытаний цементобетонных элементов при коэффициенте асимметрии цикла $\rho=0,2$ (состав № 5)
The results of fatigue tests of cement concrete elements with a cycle asymmetry coefficient $\rho=0.2$ (composition No. 5)**

№	Разрушающие нагрузки	Отклонение от среднего значения	Квадратичное отклонение	Число циклов до разрушения N	lg N	Отклонение от среднего значения	Квадратичное отклонение	Произведение отклонений
П-2	1,31 (0,7)	0,249	0,062	130200	5,116	-0,525	0,2756	-0,137
П-3	1,22 (0,65)	0,159	0,0253	200200	5,301	-0,344	0,1183	-0,0547
П-1	1,12 (0,6)	0,059	0,0081	320100	5,505	-0,136	0,0185	-0,008024
П-4	1,03 (0,55)	-0,031	0,00096	490800	5,691	0,05	0,0025	-0,00155
П-6	0,937 (0,5)	-0,124	0,0154	895100	5,951	0,31	0,0961	-0,03844
П-5	0,749 (0,4)	-0,312	0,0973	1900500	6,279	0,6	0,36	-0,1872
	$m_{cp}^y = 1,61$		$\Sigma = 0,2058$		$m_{cp}^x = 5,641$		$\Sigma = 0,871$	$\Sigma = -0,4206$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{0,2058}{6}} = 0,185; \quad \sigma_x = \sqrt{\frac{0,8710}{6}} = 0,381; \quad y = 3,78 - 0,485x; \quad r = \frac{-0,4206}{6 \cdot 0,185 \cdot 0,381} = 0,992.$$

Используя формулу (1) с учетом проведенных испытаний бетонов, можно осуществлять прогнозирование пределов малоциклового усталости на любой фазе циклов (табл. 3).

По полученной зависимости (1) осуществляется проектирование более экономичных и долговечных бетонов.

Изучение многоциклового усталости велось для образцов состава № 5. Предварительным расчетом было установлено минимальное количество образцов (6 шт.), необходимых для построения линии выносливости по формуле (2):

$$N = kZ \frac{l}{2} \cdot \frac{\gamma^2}{\Delta^2}, \quad (2)$$

где $Z \frac{l}{2}$ – квантиль нормированного нормального распределения; Δ – относительная максимальная ошибка в определении предела выносливости; γ – коэффициент вариации предела выносливости; k – коэффициент, значение которого определяется численным параметром уравнения.

Каждый образец из состава доводился до разрушения с фиксацией количества циклов. Наибольшее количество циклов до разрушения прошел образец П-5 – $1,9 \cdot 10^6$ при нагрузке $0,4R_b$, или 17,05 МПа; наименьшее – образец П-2–13000 циклов при погружении $0,7R_b$.

Методом прямолинейной корреляции была произведена обработка результатов эксперимента, приведенных в табл. 4.

При $N=2 \cdot 10^6$ циклов $\sigma_N=0,4R_{bu}$. В табл. 4 приведены результаты статистической обработки результатов экспериментальных данных.

Полученный коэффициент корреляции $r=-0,992$ свидетельствует о наличии тесной линейной корреляционной связи между пределом выносливости и логарифмом числа до разрушения. Эта связь выражается уравнением эмпирической линии выносливости:

Список литературы

1. Баженов Ю.М. Современная технология бетона. *Бетон и железобетон – взгляд в будущее: научные труды III Всероссийской (II Международной) конференции по бетону и железобетону. Т. 7. Пленарные доклады.* Москва, 12–16 мая 2014. С. 23–28.
2. Фаликман В.Р., Сорокин Ю.В., Калашников О.О. Строительно-технические свойства особо высокопрочных быстротвердеющих бетонов // *Бетон и железобетон.* 2004. № 5. С. 5–10.
3. Сильвер Део. Аспекты применения неметаллической фибры. Исследование применения фибры для изделий из бетона // *CPI – Международное бетонное производство.* 2011. № 4. С. 46–56.
4. Калашников В.И. Как превратить бетоны старого поколения в высокоэффективные бетоны нового поколения // *Бетон и железобетон.* 2012. № 1. С. 82.
5. Каприелов С.С., Шенфельд А.М., Кривобородов Ю.Р. Модификаторы серии МБ и бетоны с вы-

$$Y = 3,79 - 0,483 \lg N. \quad (3)$$

В процессе испытаний производилось измерение прогибов посередине образца. По результатам эксперимента были получены кривые виброползучести цементобетонных элементов при коэффициенте асимметрии цикла $\rho=0,2$, приведенные на рис. 4.

Из графиков (рис. 4) следует, что порошково-активированные бетоны имеют высокие показатели стойкости к воздействию циклических нагрузок.

Выводы

1. Приведены сведения о бетонах, различных по свойствам и относящихся к материалам переходного и нового поколений. Получены результаты кратковременной прочности цементно-песчаных бетонов нового и переходного поколений.

2. Отмечена перспективность применения в строительстве порошково-активированных бетонов нового поколения.

3. Изучена малоцикловая усталость вышеуказанных материалов и установлено, что критерием малоциклового усталости является коэффициент выносливости: $K_{b,pul} = R_{b,pul} / R_b$.

4. Используя вышеприведенную зависимость с учетом проведенных испытаний бетонов, можно осуществлять прогнозирование малоциклового усталости на любой фазе жизненного цикла элементов.

5. Физический смысл коэффициента выносливости заключается в том, что он показывает долю сохранившейся прочности или несущей способности после повторных и многократно примененных нагрузок.

6. Для состава № 5 получены значения малоциклового и многоциклового усталости: на базе $5 \cdot 10^6$ циклов $K_{b,pul} = 0,83R_b$; на базе $2 \cdot 10^6$ циклов $K_{b,pul} = 0,4R_b$.

References

1. Bazhenov Yu.M. Modern concrete technology. *Concrete and reinforced concrete – a look into the future: scientific papers of the III All-Russian (II International) Conference on Concrete and Reinforced Concrete. Vol. 7. Plenary reports.* Moscow, May 12–16, 2014, pp. 23–28. (In Russian).
2. Falikman V.R., Sorokin YU.V., Kalashnikov O.O. Construction and technical properties of particularly high-strength quick-hardening concrete. *Beton i zhelezobeton.* 2004. No. 5, pp. 5–10. (In Russian).
3. Silver Deo. Aspects of the use of non-metallic fiber. The study of the use of fiber for concrete products. *CPI – International Concrete Production.* 2011. No. 4, pp. 46–56. (In Russian).
4. Kalashnikov V.I. How to turn old-generation concrete into high-performance new-generation concrete. *Beton i zhelezobeton.* 2012. No. 1, p. 82.
5. Kapriyelov S.S., Shenfel'd A.M., Krivoborodov Yu.R. Modifiers series MB and high performance concretes *Beton i zhelezobeton.* 1992. No. 7, pp. 4–7. (In Russian).

- сокими эксплуатационными свойствами // *Бетон и железобетон*. 1992. № 7. С. 4–7.
6. Каприелов С.С., Травуш В.И., Карпенко Н.И. др. Модифицированные высокопрочные бетоны классов В80 и В90 в монолитных конструкциях // *Строительные материалы*. 2008. № 3. С. 9–13.
 7. Чернышов Е.М., Коротких Д.Н., Артамонова О.В. Нанотехнологические условия управления структурообразованием высокопрочных цементных бетонов // *Труды Центрального регионального отделения РААСН*. Воронеж, 2010. С. 102–123.
 8. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Тараканов О.В. Суспензионно наполненные бетонные смеси для порошково-активированных бетонов нового поколения // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2016. № 4 (688). С. 30–37.
 9. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Тараканов О.В., Архипов В.П. Концепция стратегического развития пластифицированных порошково-активированных бетонов нового поколения. *Высокопрочные цементные бетоны: технологии, конструкции, экономика (ВПБ-2016): Сборник тезисов докладов междунар. науч.-тех. конф.* 2016. 36 с.
 10. Гуляева Е.В., Ерофеева И.В., Калашников В.И., Петухов А.В. Влияние содержания воды, вида суперпластификатора и гиперпластификатора на растекаемость суспензий и прочностные свойства цементного камня // *Молодой ученый*. 2014. № 19. С. 191–194.
 11. Гуляева Е.В., Ерофеева И.В., Калашников В.И., Петухов А.В. Влияние реакционно-активных добавок на прочностные свойства пластифицированного цементного камня // *Молодой ученый*. 2014. № 19. С. 194–196.
 12. Калашников В.И. Терминология науки о бетоне нового поколения // *Строительные материалы*. 2011. № 3. С. 103–106.
 13. Калашников В.И. Что такое порошково-активированный бетон нового поколения // *Строительные материалы*. 2012. № 10. С. 70–71.
 14. Ерофеев В.Т., Черкасов В.Д., Емельянов Д.В., Ерофеева И.В. Ударная прочность цементных композитов // *Academia. Архитектура и строительство*. 2017. № 4. С. 89–94.
 15. Травуш В.И., Ерофеев В.Т., Черкасов В.Д., Емельянов Д.В., Ерофеева И.В. Демпфирующие свойства цементных композитов // *Промышленное и гражданское строительство*. 2018. № 2. С. 10–15.
 16. Ерофеева И.В., Афонин В.В., Федорцов В.А. Исследование поведения цементных композитов в условиях повышенной влажности и переменных положительных температур // *Международный журнал по расчету гражданских и строительных конструкций*. 2017. № 13 (4). С. 66–81. <https://doi.org/10.22337/2587-9618-2017-13-4-66-81>
 6. Kapriyelov S.S., Travush V.I., Karpenko N.I. and other. Modified high-strength concrete of classes B80 and B90 in monolithic structures. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2008. No. 3, pp. 9–13. (In Russian).
 7. Chernyshov Ye.M., Korotkikh D.N., Artamonova O.V. Nanotechnological conditions for controlling the formation of high-strength cement concrete. *Transactions of the Central Regional Branch of RAACS*. Voronezh. 2010, pp. 102–123. (In Russian).
 8. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Tarakanov O.V. Suspension-filled concrete mixes for new generation powder-activated concrete. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo*. 2016. No. 4 (688), pp. 30–37. (In Russian).
 9. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Tarakanov O.V., Arkhipov V.P. The concept of strategic development of plasticized powder-activated concrete of a new generation. *High-strength cement concretes: technology, construction, economics (VPB-2016). Collection of abstracts of international reports scientific and technical conference*. 2016. 36 p. (In Russian).
 10. Gulyayeva Ye.V., Yerofeyeva I.V., Kalashnikov V.I., Petukhov A.V. Effect of water content, type of superplasticizer and hyperplasticizer on the spreadability of suspensions and strength properties of cement stone. *Molodoy ucheniy*. 2014. No. 19, pp. 191–194. (In Russian).
 11. Gulyayeva Ye.V., Yerofeyeva I.V., Kalashnikov V.I., Petukhov A.V. The effect of reactive additives on the strength properties of plasticized cement stone. *Molodoy ucheniy*. 2014. No. 19, pp. 194–196. (In Russian).
 12. Kalashnikov V.I. Terminology of science of new generation of concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 3, pp. 103–106. (In Russian).
 13. Kalashnikov V.I. What is the powder-activated concrete of new generation *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 10, pp. 70–71. (In Russian).
 14. Erofeev V.T., Cherkasov V.D., Yemel'yanov D.V., Yerofeyeva I.V. Impact strength of cement composites. *Academia. Arkhitektura i stroitel'stvo*. 2017. No. 4, pp. 89–94. (In Russian).
 15. Travush V.I., Erofeev V.T., Cherkasov V.D., Yemel'yanov D.V., Erofeeva I.V. Damping properties of cement composites. *Promyshlennoye i grazhdanskoye stroitel'stvo*. 2018. No. 2, pp. 10–15. (In Russian).
 16. Erofeeva I.V., Afonin V.V., Fedortsov V.A., Emelyanov D.V., Podzhivotov N.Y., Zotkina M.M. Research of the behavior of cement composites in the conditions of higher humidity and variable positive temperatures. *International Journal for Computational Civil and Structural Engineering*. 2017. No. 13 (4), pp. 66–81. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.22337/2587-9618-2017-13-4-66-81>.
 17. Prokof'yev A.S., Kabanov V.A., Smorchkov A.A. Proyektirovaniye stroitel'nykh konstruktсий s uchetom ustalosti [Design of building structures taking into account fatigue]. Publisher TPI. 1988. 105 p.
 18. Berg O.Ya. The study of the strength of reinforced concrete structures when exposed to repeatedly repeated load. *Proceedings of the Central Research*

17. Прокофьев А.С., Кабанов В.А., Сморгчов А.А. Проектирование строительных конструкций с учетом усталости. Издательство ТПИ, 1988. 105 с.
18. Берг О.Я. Исследование прочности железобетонных конструкций при воздействии на них многократно повторной нагрузки. *Труды Центрального научно-исследовательского института путей сообщения*. М.: Трансжелдориздат, 1956. Вып. 19. С. 106–107.
19. Берг О.Я. Физические основы теории прочности бетона и железобетона. М.: Госстройиздат, 1961. 56 с.
20. Карпухин Н.С. Исследование выносливости железобетона. В кн.: *Строительные конструкции: Сб. трудов МИИТа*. М.: МИИТ, 1959. Вып. 108. С. 44–54.
21. Баженов Ю.М. Бетоны при динамическом нагружении. М.: Изд-во литература по строительству, 1970. 271 с.
22. Бондарев Б.А., Борков П.В., Бондарев А.Б. Циклическая долговечность полимерных материалов строительного назначения. Тамбов: Изд-во Першина, 2013. 112 с.
23. Бондарев Б.А., Бондарев А.Б., Борков П.В. Сопротивление полимерных композитных материалов действию циклических напряжений. Липецк: Изд-во ЛГТУ, 2017. 154 с.
- Institute of Railways*. Moscow: Transzheldorizdat. 1956. Iss. 19, pp. 106–107. (In Russian).
19. Berg O.Ya. Fizicheskiye osnovy teorii prochnosti betona i zhelezobetona [Physical foundations of the theory of strength of concrete and reinforced concrete]. Moscow: Gosstroyizdat. 1961. 56 p.
20. Karpukhin N.S. Reinforced concrete endurance study. In the book: *Building Constructions: Proceedings of the Moscow Institute of Transport Engineers*. 1959. Iss. 108, pp. 44–54. (In Russian).
21. Bazhenov YU.M. Betony pri dinamicheskom nagruzhenii [Concrete under dynamic loading]. Moscow: Publishing house of literature on construction. 1970. 271 p.
22. Bondarev B.A., Borkov P.V., Bondarev A.B. Tsikli-cheskaya dolgovechnost' polimernykh materialov stroitel'nogo naznacheniya [Cyclic durability of polymeric materials for construction purposes]. Tambov: Pershin Publishing House. 2013. 112 p.
23. Bondarev B.A., Bondarev A.B., Borkov P.V. Soprotivleniye polimernykh kompozitnykh materialov deystviyu tsiklicheskiykh napryazheniy [Resistance of polymer composite materials to cyclic stresses]. Lipetsk: Publishing House of LSTU. 2017. 154 p.



**XV Международный симпозиум по реологии грунтов
«Теория и практика фундаментостроения»**

г. Казань



3–5 июня 2020 г.



Тематика XV Международного симпозиума по реологии грунтов:

- Теория и реологические модели грунтов
- Экспериментальные исследования геотехнических систем
- Экспериментальная реология грунтов
- Аналитические решения на основе реологических моделей
- Теория и расчетные модели грунтов, опыт решения геотехнических задач
- Численное моделирование НДС массивов на основе реологических моделей

Организаторы симпозиума:

Российское общество по механике грунтов, геотехнике и фундаментостроению (РОМГГФ)
Казанский государственный архитектурно-строительный университет
Министерство строительства архитектуры и жилищно-коммунальных хозяйств Республики Татарстан

Организационный комитет симпозиума:

Председатель:
Р.К. Низамов – ректор КГАСУ д.т.н., профессор
Заместители председателя:
И.Т. Мирсяпов – зав. кафедрой ОФДСиИГ КГАСУ д.т.н., профессор
З.Г. Тер-Мартirosян – профессор кафедры геотехники НИУ МГСУ д.т.н., профессор

Информационные спонсоры

Научно-технический журнал «Основания, фундаменты и механика грунтов»
Журнал «Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета»
Журнал «Жилищное строительство»
Журнал «Строительные материалы»®

Секретариат: И.В. Королева – КГАСУ, г. Казань; Д.Д. Сабирзянов – КГАСУ, г. Казань

Адрес секретариата

420043 г. Казань ул. Зелёная, 1, КГАСУ, каф. ОФДСиИГ
Тел. 8-095-170-27-67 (Г.К. Фурсова)
Тел. 8-843-510-47-15 (И.В. Королева, Д.Д. Сабирзянов)
Факс: 8-843-238-79-72, e-mail: mirsayapov1@mail.ru

Для регистрации в качестве участника XV Международного симпозиума по реологии грунтов обращайтесь по электронному адресу: e-mail: reologiya@mail.ru или по факсу: +7-843-238-79-72

В.И. КОНДРАЩЕНКО, д-р техн. наук (kondrashchenko@mail.ru), Чжун ВАН, аспирант (wssyxxjyb@qq.com)
Российский университет транспорта (127994, г. Москва, ул. Образцова, 9, стр. 9)

Композиционные подрельсовые основания. Материалы

По эксплуатационным свойствам, экономичности, решению экологических проблем и устойчивому развитию железнодорожного транспорта композиционные подрельсовые основания являются отличной альтернативой традиционным конструкциям из древесины, стали или железобетона. В обзоре показано, что по основным эксплуатационным характеристикам композиционные подрельсовые основания, и в частности наиболее распространенный их вид – композиционные шпалы, превосходят свойства традиционных конструкций. На основании более 100 литературных источников сведения о свойствах применяемых материалов и сравнительные характеристики материалов традиционных и композиционных подрельсовых оснований представлены в виде 14 таблиц. Обобщены исходные материалы для их получения, выявлены системные требования к материалу композиционных подрельсовых оснований, рассмотрены перспективные направления их развития в отношении исходного сырья, что является важной информативной базой по подбору сырья для расширения производства композиционных конструкций для железнодорожного транспорта.

Ключевые слова: композиционные подрельсовые основания, композиционная шпала, исходные материалы, древесина, сталь, железобетон, композит, матрица, фибра, наполнитель, свойства материала.

Для цитирования: Кондращенко В.И., Ван Ч. Композиционные подрельсовые основания. Материалы // *Строительные материалы*. 2020. № 1–2. С. 95–111. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-95-111>

V.I. KONDRASHCHENKO, (kondrashchenko@mail.ru), Chuang WANG (wssyxxjyb@qq.com)
Russian university of transport (MIIT) (9, b.9, Obraztsova Street, Moscow, 127994, Russian Federation)

Composite Underrail Basements. Materials

Composite underrail basements are excellent alternatives compared with traditional structures made of wood, steel, or reinforced concrete in terms of operational properties, economic performance, solving environmental problems and sustainable development of railway transport. Composite underrail basements, especially their most common form – composite sleeper, surpass the properties of traditional structures according to the main operational properties. In this article, properties of the widely used materials are analyzed, material properties between traditional and composite sleepers are compared, the raw materials for their production are summarized, system requirements to the material of composite sleepers are identified, and perspective directions for their development in relation to feedstock are proposed. Therefore, the article provides an important informative base for the selection of raw materials, which helps expanding the production of composite structures in railway transport.

Keywords: composite underrail basements, composite sleepers, raw materials, wood, steel, reinforced concrete, composite, matrix, fiber, filler, material properties.

For citation: Kondrashchenko V.I., Wang Ch. Composite Underrail Basements. Materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2020. No. 1–2, pp. 95–111. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-778-1-2-95-111>

1. Введение

Подрельсовые основания, являясь основным элементом верхнего строения железнодорожного (ж. д.) пути, выполняют важные функции: передачу и распределение усилий от подвижного состава балластной призмы, обеспечение параметров железнодорожной колеи и необходимого сопротивления продольному и поперечному смещению рельсошпальной решетки,

выдерживая при этом силовые и климатические (иногда экстремальные) длительные воздействия [1, 2]. В мире на 1,2 млн км ж. д. пути уложено около 3 млрд шт. шпал различной конструкции, основные типы которых по ряду регионов мира приведены в табл. 1.

По применяемым материалам конструкции подрельсовых оснований подразделяются на традиционные (деревянные, железобетонные, металлические –

Таблица 1
Table 1

Применение различных типов шпал в ряде регионов мира [3–6]
Application status of different types of sleepers in several regions of the world [3–6]

Типы шпал	Регион	Россия (главный путь)	ЕС (на общих путях)	Китай (на общих путях)	США (на путях 1-й категории)
Деревянные		16,4 / 37 / 2,5*	48,9 / 163,6 / 11	3,6 / 11,7 / 0,8	94,1 / 214,9 / 14,4
Железобетонные (ж. б.)		83,6 / 188,5 / 3,8	46,9 / 156,9 / 3,1	82,1 / 265,5 / 5,3	–
Стальные		–	4,2 / 14 / 0,7	–	–
Прочие		–	–	14,3 / 46,3 / 1,5	5,9 / 31,5 / 0,9
Общее количество		100 / 225,5 / 6,3	100 / 334,5 / 14,8	100 / 323,6 / 7,6	100 / 246,4 / 15,3

* Данные приведены в следующей последовательности: уложенные в ж. д. путь шпалы, % / то же, млн шт. / то же ежегодно заменяемые в ж. д. пути шпалы, млн шт.

стальные) и композиционные (композитные, пластиковые). В настоящее время ни один из традиционно применяемых материалов для подрельсовых оснований не может в полной мере удовлетворить требования по эксплуатации ж. д. пути. Например, железобетон имеет высокую жесткость, древесина — малую массу и пониженную эксплуатационную стойкость, металл — высокую стоимость и низкие электроизолирующие свойства. Это создает определенные проблемы для устойчивого развития железнодорожной отрасли [7, 8].

Альтернативой традиционным материалам для подрельсовых оснований являются композиционные подрельсовые основания, в частности композиционные шпалы, которые имеют ряд преимуществ, связанных с возможностью достижения компромиссных физико-механических характеристик, экологической безопасностью, высокой долговечностью, возможностью их переработки и повторного использования полученного при этом сырья, утилизацией промышленных отходов на их изготовление и др.

2. Традиционные материалы

Традиционными материалами ж. д. подрельсовых оснований являются древесина, железобетон и сталь, среди которых древесина и железобетон нашли наиболее широкое применение на ж. д. путях всего мира, а сталь ограничено применяется на неэлектрифицированных участках и под большие нагрузки в условиях в основном металлургических предприятий.

2.1. Древесина

В самом начале на железных дорогах использовались деревянные шпалы. В настоящее время в мире уложено в путь свыше 2,5 млрд шт. деревянных шпал, длительный опыт эксплуатации которых показал их относительно высокие эксплуатационные свойства [9]. Деревянные шпалы изготавливают из твердых (бук, дуб и твердая тропическая древесина) или мягких (сосна) пород древесины. Шпалы из твердой древесины превосходят шпалы из мягкой древесины по обеспечению стабильности ширины колеи, фиксации костылей, повышенной стойкости к трещинообразованию и гниению, определяющих более длительные сроки их эксплуатации.

К преимуществам деревянных шпал относятся: а) пониженная жесткость ж. д. пути; б) простота обработки шпал при изготовлении; в) низкие затраты на перевозку, обусловленные их низкой массой, и возможность единичной замены шпал в ж. д. пути, что сокращает продолжительность технологических «окон»; г) высокая электроизоляционная способность; д) возобновляемость сырьевой базы.

Недостатки деревянных шпал связаны с: а) коротким фактическим сроком их службы; б) чувствительностью к биоэрозии, вызываемой грибами и термитами; в) плохим сопротивлением истиранию и смятию от действия вертикальной нагрузки в местах прикрепления рельсов к шпале (особенно для шпал из мягких пород древесины); г) плохим сопротивле-

нием сдвигу из-за продольного расположения волокон и высокой чувствительностью к растрескиванию; д) потреблением большого количества высококачественной крупноствольной древесины, ареал произрастания которой постоянно сокращается; е) низкой массой шпал, не обеспечивающей удерживающую способность ж. д. пути от ее выбросов вследствие воздействия температурных напряжений, возникающих в рельсах; ж) необходимостью использования антисептиков при изготовлении шпал, отрицательно влияющих на природу и здоровье человека как на производстве, так и при эксплуатации; з) низкой огнестойкостью; к) трудностью и высокой затратностью их утилизации.

Повышение конкурентоспособности деревянных шпал связано с разработкой и применением экологически безопасных консервантов для защиты древесины от гниения и воздействия термитов, а также модификацией свойств древесины [10, 11].

2.2. Сталь

Использование стальных шпал ограничено в основном применением в Индии, Англии, Германии и Австралии. Их применение в Индии и Австралии обусловлено тем, что, с одной стороны, в жаркой тропической среде и при высокой влажности ускоряются процессы гниения деревянных шпал, и, с другой стороны, термиты, широко распространенные в тропиках и субтропиках, являются серьезной угрозой деревянным шпалам. В Германии и Англии наряду с традициями их применения на начальных этапах строительства железных дорог это объясняется так же высоким уровнем развития сталелитейной промышленности.

Преимущества стальных шпал: а) более продолжительный срок службы по сравнению с деревянными шпалами; б) меньшая масса по сравнению с железобетонными и деревянными шпалами, облегчающая установку и замену единичных конструкций в ж. д. пути; в) высокое сопротивление биоэрозии; г) высокая точность изделий; д) возможность утилизации.

Недостатки стальных шпал: а) высокая электропроводность; б) повышенная шумность при движении поездов; в) высокая жесткость; г) чувствительность к коррозии, особенно при воздействии блуждающих токов.

Помимо улучшения непосредственно свойств металла для создания более качественных стальных шпал, перспективы расширения применения стали при изготовлении подрельсовых оснований также связаны с применением металлической фибры и высокопрочной арматуры для армирования, в частности, железобетонных шпал, а также в виде металлических элементов для сдерживания развития в деревянных шпалах трещин.

2.3. Железобетон

Железобетонные подрельсовые основания, и в первую очередь железобетонные шпалы, получили быстрое развитие и широкое применение после Второй мировой войны, чему способствовали такие факторы, как нехватка крупноразмерной древесины,

совершенствование технологий производства железобетона и предварительного натяжения арматуры и, как следствие, развитие технологии бесстыкового пути. В настоящее время железобетонные подрельсовые основания различных конструкций находят широкое применение во всем мире и особенно эффективны для тяжело нагруженных и высокоскоростных железнодорожных линий. В то же время из-за высокой жесткости и большой массы их использование на стальных железнодорожных мостах ограничено, а их применение сопровождается повышенным износом элементов ж. д. пути и подвижного состава.

Преимущества железобетонных шпал: а) большая масса (свыше 230 кг), обеспечивающая хорошую устойчивость ж. д. пути; б) сопротивление биоэрозии и химической коррозии, определяющее длительный срок их службы; в) способность выдерживать большие нагрузки от подвижного состава, чем путь на деревянных шпалах; г) высокая точность конструкции, обеспечивающая стабильность ж. д. пути; д) легкость изготовления и создание рациональной формы, максимально соответствующей действующим по длине шпалы изгибающим моментам.

Недостатки железобетонных шпал: а) большая жесткость, которая приводит к высоким напряжениям в балластной призме и земляном полотне (выше на 25%, чем у деревянных шпал), способствующим ускоренному ухудшению состояния балластной призмы; б) большая жесткость приводит также к преждевременному износу рельсов, колес и элементов подвижного состава, усложнению конструкции креплений и, как следствие, к сокращению срока их службы в 3–4 раза в сравнении с расчетными показателями; в) возможное их разрушение при сочетании высоких динамических нагрузок и химической коррозии бетона, вызванной преимущественно образованием в нем этрингита или применением крупного заполнителя, содержащего активный кремнезем; г) возникновение волнистого износа рельсов вследствие чувствительности пути к дефектам при сварке рельсов; д) высокая хрупкость и низкое сопротивление удару бетона (при сходе поездов, при погрузке и разгрузке шпал, при уплотнении балластной призмы); е) трудоемкость укладки и замены единичных поврежденных шпал из-за их большой массы; ж) высокие затраты при утилизации; з) более высокая себестоимость по сравнению с деревянными шпалами.

Многочисленные исследования направлены на совершенствование конструкции и материала железобетонных подрельсовых оснований, включая использование стальных, базальтовых, полипропиленовых волокон, промышленных шлаков, резиновой крошки, тонкодисперсного кварца и ряда других модифицирующих добавок, повышающих эксплуатационные свойства бетона, а также способствующих утилизации различных отходов и снижающих их себестоимость [12].

2.4. Композит

Движущей силой появления композиционных шпал послужило несколько причин, связанных с уменьше-

нием применения деревянных шпал вследствие резкого сокращения лесных ресурсов с пригодной для их изготовления крупноразмерной древесины, вредности воздействия применяемого антисептика на окружающую среду и живой мир; несочетаемостью деревянных и железобетонных шпал в пути из-за существенного различия в их жесткости и наличия конструктивных отличий; необходимостью применения на стальных ж. д. мостах шпал с более высокой, чем древесина, упругостью, но меньшей массой и жесткостью, чем при использовании железобетонных или стальных шпал; существующими проблемами использования шпал из традиционных материалов в кривых малого радиуса и рядом других факторов, связанных в частности с расширением сырьевой базы для получения композиционных конструкций подрельсовых оснований с целью уменьшения экологической нагрузки на окружающую среду.

В отличие от шпал из традиционных материалов — древесины, бетона и стали шпалы из композиционных материалов имеют помимо конструктивных ряд преимуществ, к которым относятся высокая прочность; большая, чем у деревянной, но меньшая чем у железобетонной шпалы, масса; достаточная огнестойкость; высокая стойкость к трещинообразованию, электросопротивление и виброизоляционные свойства; хорошая стойкость ко многим агрессивным химическим средам; возможность переработки и повторного использования и ряд других преимуществ. Сравнение свойств материалов различных шпал приведено в табл. 2.

Согласно статистическим данным, с 1950 г. до настоящего времени только 9% из всех произведенных пластиков было переработано, но большая часть из них была захоронена на многочисленных свалках и нанесла непоправимый вред природе [13]. Кроме того, около 8 млн т пластиковых отходов ежегодно поступает в океан [14]. В настоящее время мировой уровень переработки пластиковых отходов не достигает и одной пятой части: в 2014 г. самый высокий уровень переработки пластика отмечался в Европе и достигал 30%, в Китае он составил 25%, в США с 2012 г. перерабатывают только 9% пластикового мусора [13]. В России в настоящее время действует около 500 предприятий, на которых, по разным оценкам, перерабатывается от 350 до 450 тыс. т пластиковых отходов в год, что составляет лишь 7–12,5% от их ежегодного выхода [15]. В связи с этим переработка пластиковых отходов и расширение возможностей их повторного использования имеют важное значение как для защиты окружающей среды, так и для подъема экономики. Сырьем для получения композиционных шпал могут служить разнообразные материалы, в том числе крупнотоннажные отходы и побочные продукты промышленности, включая бытовой пластик, старогодные деревянные шпалы и т. д., утилизация которых положительно влияет на экологию окружающей среды. Сравнение экологической нагрузки различных материалов шпал на окружающую среду приведено в табл. 3.

**Таблица 2
Table 2**

**Сравнение эксплуатационных свойств шпал из различных материалов [16]
Comparison of performance of sleepers from various materials [16]**

Свойства	Древесина		Железобетон	Сталь	Композит
	твердая	мягкая			
Применимость	хорошо	плохо	плохо	плохо	хорошо
Доступность сырья	трудно	легко	легко	легко	легко
Плотность материала	средне	средне	высоко	очень высоко	регулируема
Трудность обработки	легко	легко	трудно	средне	средне
Масса шпалы, кг	60–70	70–80	230–285	70–80	регулируема
Электропроводность	низко	низко	низко	очень высоко	низко
Огнестойкость	плохо	плохо	хорошо	хорошо	регулируема
Монтаж и замена	легко	легко	трудно	трудно	легко
Фиксация костылей	хорошо	плохо	интегрирована	интегрирована	хорошо
Контакт с балластом	очень хорошо	хорошо	очень хорошо	плохо	хорошо
Атмосферостойкость	средне	плохо	хорошо	средне	хорошо
Виброизоляционные свойства	хорошо	хорошо	плохо	плохо	хорошо
Демпфирующие свойства	очень хорошо	очень хорошо	плохо	средне	очень хорошо
Работа обслуживания	средне	много	мало	средне	мало
Срок службы, годы	15–25	10–15	50–60*	20–30	30–60
Затраты жизненного цикла	высоко	средне	средне	средне	низко

* Фактический срок службы железобетонных шпал в 3–4 раза ниже указанного расчетного срока по причине их замены из-за преждевременного износа рельсов.

3. Исходные материалы для создания композиционных шпал

Композиционная шпала состоит из полимерной матрицы и, как правило, размещенных в ней армирующих элементов, имеющих различную форму и располагающихся вдоль шпалы. В свою очередь матрица шпалы представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из полимера, являющегося непрерывной фазой композита, и расположенных в ней дискретных элементов в виде фибры различной природы, наполнителей и модификаторов.

Благодаря проявлению синергетического эффекта в композите при рациональном сочетании вида и содержания входящих в него компонентов свойства композиционного материала шпал могут изменяться в широком диапазоне, которые соответствуют назначению изделия, в том числе созданию композиционных шпал с требуемым комплексом свойств, рациональным для их применения в ж. д. пути.

3.1. Матрица

Материал матрицы предназначен для фиксации армирующих элементов в изделии и обеспечения ему требуемой формы. Выбор матричного полимера композита определяется его физико-механическими свойствами, техническими требованиями к исходному продукту, объемом сырьевой базы, стоимостью, технологичностью переработки полимера и другими параметрами. Для производства композиционных подрельсовых оснований самыми востребованными полимерами являются пластики общего назначения,

которые находят широкое практическое применение и имеют обширную сырьевую базу, низкую стоимость, а также по своим физико-техническим свойствам приемлемы для эксплуатации в условиях ж. д. транспорта. При производстве композиционных подрельсовых оснований применяют полиэтилен высокого (ПВД) и низкого (ПНД) давления, полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), полистирол (ПС), АБС-пластик, полиформальдегид (ПФ), фенол-формальдегидную смолу (ФФС), полиуретан и некоторые другие полимеры, основные свойства которых приведены в табл. 4.

В качестве полимера матрицы применяются вещества самого широкого спектра, относящихся как к классу термопластичных (термопласты), так и термореактивных (реактопласты) полимеров, среди которых термопласты наиболее предпочтительны для железнодорожной индустрии благодаря их более широкому распространению среди вторичных пластиков, относящихся к бытовым отходам, возможности переработки и повторного использования. Однако их применение в смеси разных полимеров также имеет хорошие перспективы для производства композиционных подрельсовых оснований.

3.2. Армирующие элементы

Армирующие элементы, располагающиеся как по длине шпалы, так и дискретно в полимерной матрице, предназначены для придания изделию требуемых физико-механических свойств. Армирующие элементы подразделяются на две группы – химические

Таблица 3
Table 3Сравнение экологической нагрузки различных материалов шпал на окружающую среду [17, 18]
Comparison of environmental impact of various sleeper materials [17, 18]

Тип материала		Возобновляемость сырья	Выброс CO ₂	Энергоемкость	Износ оборудования	Утилизируемость	Экологичность
Древесина	твердая	плохо	высоко	низко	низко	трудно	плохо
	мягкая	хорошо	высоко	низко	низко	трудно	плохо
Железобетон		средне	высоко*	высоко	средне	средне	средне
Сталь		хорошо	средне	высоко	высоко	средне	средне
Композит		хорошо	низко	низко	средне	легко	хорошо

* С учетом производства цемента.

Таблица 4
Table 4Основные свойства полимеров, применяемых для изготовления композиционных шпал [19–23]
Major properties of polymers used for manufacture of composite sleepers [19–23]

Свойства	ПВД	ПНД	ПП	ПВХ	ПС	АБС-пластик	ПФ	Полиуретан (жесткий)	ФФС
Плотность, г/см ³	0,92	0,95	0,91	1,61	1,05	1,05	1,42	1,17	1,14
Прочность при растяжении, МПа	7–16	18–32	26–41	14–52	30–60	35–50	70	50–60	10
Модуль упругости при растяжении, ГПа	0,2	0,7	0,9–1,8	1,1–3,7	2,5–3,5	1,7–2,9	2,6	1,2–1,3	2,5
КЛТР* 10 ⁶ , °С ⁻¹	300	110–300	110–180	50–80	70	74	120	57	50
Температура плавления, °С	112	135	170	212	240	170	175	–	–
Прочность при изгибе, МПа	12–20	20–40	44	–	35	50–87	108	–	10
Относительное удлинение, %	150–1000	300–800	200–700	40	30	3	15	600	2
Ударная вязкость, кДж/м ²	–	2	6,5	30	6,5	12	8,5	–	–

* Коэффициент линейного температурного расширения.

и натуральные, которые могут использоваться отдельно или в комбинации друг с другом. Выбор типа армирующих элементов и вида материала, из которого они изготовлены, определяется в первую очередь возможностью достижения необходимых технических требований, предъявляемым к шпале при эксплуатации в ж. д. пути, наличием достаточной сырьевой базы, а также экономическими показателями.

3.2.1. Химические волокна

По происхождению волокнообразующего вещества химические волокна подразделяются на два подкласса – искусственные и синтетические, отличие между которыми состоит в том, что к искусственным принято относить волокна, изготавливаемые посредством глубокой переработки природного сырья – сложных соединений, классифицируемых как высокомолекулярные, в то время как к синтетическим принято относить волокна, которые изготавливаются при использовании низкомолекулярных веществ, часто неорганического происхождения, путем их полимеризации, поликонденсации или высокотемпературной переработки. Причем в процессе глубокой переработки сырья фирма-производитель синтетических волокон может регулировать их химический состав и устанавливать таким образом желательные потребительские свойства соответствующих материалов и их структуру. Наиболее типичные химические волокна, перспективные для из-

готовления композиционных подрельсовых оснований, и их свойства приведены в табл. 5.

3.2.2. Натуральные волокна

Натуральные волокна – это волокна, которые существуют в природе в готовом виде и образуются без непосредственного участия человека. В эту группу входят волокна животного, минерального и растительного происхождения.

Натуральные волокна животного происхождения, в частности шерсть и шелк, состоят из синтезируемых в природе животных белков – кератина и фиброина, различающихся молекулярной структурой, что определяет различия и в свойствах волокон. Эти волокна в основном используются в текстильном производстве, незначительное количество в строительстве, и они мало перспективны для изготовления композиционных шпал.

Натуральные волокна минерального происхождения образуются в ходе протекания в земной коре геологических процессов. Эти волокна, в основном, асбест, являются собирательным названием группы тонковолокнистых минералов из класса силикатов. В природе это агрегаты с пространственной структурой в виде тончайших гибких волокон. По химическому составу асбест представляет собой водные силикаты магния, железа, кальция и залегает в горных породах в виде жил и прожилков. Из-за того, что асбестовые волокна группы амфиболов могут стать причиной различных заболеваний

Таблица 5
Table 5

Основные физико-механические свойства химических волокон [24–30]
Major physico-mechanical properties of chemical fibers [24–30]

Материал волокон и его свойства	Плотность, г/см ³	Относительное удлинение, %	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа	КЛТР* 10 ⁶ , °C ⁻¹
Акрил	1,14–1,18	20–40	260–1000	17–20	130
Арамид	1,38–1,45	2–12	2068–3102	60–119	-5,7
Базальт	2,56–3,05	3,1–3,2	4100–4840	93,1–110	6,5
Бор	2,41–2,82	–	3600–4000	400	4,5
Вискоза	1,49	11,4	593	11	–
Глинозем	3,5–4,1	0,1	210–290	220–370	5,7
Карбид кремния	3,08	0,07	1960–4410	176–294	4,1
Углеродная нанотрубка	8	16	11000–63000	270–950	12
Полиакрилонитрил (ПАН)	1,18	12,7	490–660	8,2–10,6	60–70
Полиэтилен высокого давления (ПВД)	0,92	25–50	75–117	5	100–200
Полиэтилен низкого давления (ПНД)	0,95	20–30	344–490	5	60–110
Полиэфир	1,38	8–30	275–1172	17,2	90–150
Полипропилен (ПП)	0,91	10–20	448–689	3,4–5,2	150
Сталь	7,8	0,5–3,5	480–2620	210	11,1
Стекло	2,5	2–4	1516–4000	71–80	3,3
Углерод	1,5–2	0,5–1,5	1500–5500	150–500	-0,1**

* Коэффициент линейного температурного расширения.
** Вдоль главной оси кристаллов углерода (графита).

легких, в том числе вызывать рак, а безопасный асбест группы хризотила имеет ограниченное распространение, использование асбеста при изготовлении композиционных подрельсовых оснований неперспективно.

Натуральные волокна растительного происхождения преимущественно состоят из целлюлозы (94–96%), помимо которой в них также содержатся гемицеллюлоза, лигнин, воск, жир, белковые вещества и др. Растительные волокна отличает широкая сырьевая база, доступная цена, возможность повторной переработки и модификации, они имеют естественную регенерацию и биоразлагаемы, обладают высокой прочностью на единицу плотности. Кроме того, обладая высокой прочностью при растяжении, большой открытой поверхностью, низкой твердостью, исключая интенсивный износ технологического оборудования, и другими положительными качествами, растительные волокна находят широкое применение в виде армирующего материала в термопластах [31].

Значения физико-механических свойств наиболее перспективных для изготовления композиционных шпал натуральных волокон растительного происхождения, как это следует из табл. 6, варьируются в широких пределах в зависимости от химического состава и структуры, типа волокна и условий их произрастания.

3.2.3. Другие элементы

Помимо волокон для усиления композиционных подрельсовых оснований могут применяться другие виды армирующих элементов в виде щепы, ламината, ткани, ровницы, сетки, вязаных изделий и т. д.

3.3. Наполнители

Помимо полимерной матрицы и армирующих элементов, важным компонентом материала композиционных шпал является наполнитель. Он используется для улучшения свойств и снижения себестоимости композиционных материалов. В отличие от армирующих вытянутых элементов наполнители имеют зернистую форму. В присутствии наполнителей молекулярная цепь полимерной матрицы не может занимать все пространство, следовательно, связанные сегменты полимеров в некоторой степени иммобилизованы, вызывают ориентацию матричного полимера и ограниченность движения его молекулярной цепи. Это приводит к повышению температуры тепловой деформации, модуля упругости, твердости, жесткости и ударной вязкости полимера, а также к его формоустойчивости. Кроме того, наполнители имеют высокую твердость, химическую стойкость и при низкой цене способствуют повышению износо-, морозо-, водо- и химической стойкости, а также обеспечивают получение полимерных композитов пониженной стоимости. Наиболее распространенными наполнителями являются карбонат кальция, гидроксид алюминия, каолин, сульфат кальция и пр.

3.4. Химические добавки

Несмотря на то что химические добавки обычно используются в относительно небольшом количестве по сравнению с полимерами, армирующими элементами и наполнителями, они выполняют важные функции при модификации полимеров, обеспечении совместимости армирующих элементов и полимерной

Таблица 6
Table 6Основные физико-механические свойства натуральных волокон растительного происхождения [31–41]
Major physico-mechanical properties of natural fibers of plant origin [31–41]

Вид волокна	Плотность, г/см ³	Относительное удлинение, %	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, ГПа	КЛТР* 10 ⁶ , °С ⁻¹
Ананас	0,8–1,6	3	170	29,8	2,5–9,5
Багасса	1,3	3–7	184–290	15–19	
Бамбук	0,6–0,8	1,3	140–800	11–30	
Банан	1,34	4,2	458	17	
Джут	1,4–1,5	1,1–2,5	393–1000	13–54	
Кенаф	1,2	1,6	240–930	14–53	
Кокос	1,1–1,5	4–6	131–220	15–40	
Крапива	1,5	2,1–2,5	560–1600	24–87	
Лён	1,5	2,7–3,2	345–1100	27,6	
Масличная пальма	0,7–1,6	25	248	3,2	
Пенька	1,5	1,6	310–800	17–70	
Рами	1,5	15	400–970	24,5	
Сизаль	1,5	2–7	450–700	9–22	
Твердая древесина	0,6–0,9	11–13	90–110	–	
Хвойная древесина	0,3–0,7	8–14	60–90	–	
Хенекен	1,2	3,7–5,9	430–570	10–16	
Хлопок	1,5–1,6	1,2–1,5	287–800	13–27	

* Коэффициент линейного температурного расширения.

матрицы, улучшении процесса производства, а также при повышении свойств полимерного композита. При некотором увеличении первоначальной стоимости введение химических добавок в полимеры улучшает их эксплуатационные и технологические свойства в процессе производства, обеспечивая высокий технико-экономический эффект от их применения. В зависимости от назначения химические добавки, применяемые при производстве композиционных подрельсов оснований, выполняют роль светостабилизатора, антиоксиданта, тиксотропного вещества, разделительного агента, антипирена, антисептика, катализатора, инициатора, ингибитора, отвердителя и пр.

3.5. Твердые отходы

Бытовые (особенно пластиковые), строительные, промышленные, лесопромышленные и сельскохозяйственные отходы относятся к крупнотоннажным продуктам, которые, с одной стороны, наносят значительный вред окружающей среде загрязнением почвы, водоемов и атмосферы, ухудшают санитарию и угнетают живые организмы, а с другой — большинство из них имеют такие физико-технические характеристики, которые позволяют рассматривать их как потенциально перспективное сырье для производства композиционных подрельсов оснований (табл. 7).

4. Исходные материалы применяемых композиционных шпал

На мировом рынке существуют разнообразные композиционные шпалы, отличающиеся исходными

материалами, технологией изготовления и конструкцией. В этой связи классифицировать композиционные шпалы можно по разным признакам, в частности по типу матрицы, по способу армирования композитов, по наличию или отсутствию армирующих элементов и пр. Ниже в табл. 8–12 приводится классификация композиционных шпал по способу армирования и применяемым исходным материалам.

На основании приведенной классификации можно заключить, что для изготовления композиционных шпал применяют разнообразные материалы. В частности, в качестве составляющих (компонентов) матрицы композиционной шпалы используют вторичные отходы из пластика (полиэтилен шитый, низкого и высокого давления, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол и т. д.), твердую полиуретановую пену, натуральный каучук, эпоксидную и фенолформальдегидную смолы и т. д., а также комбинации из них. Армирующими матрицу элементами при этом могут служить как искусственные (стекловолоконные, металлические, базальтовые, углеродные, полиэфирные волокна, стеклоткани, древесноволокнистые плиты, ламинаты и пр.), так и натуральные (древесные, бамбуковые, кокосовые, из багасса, сизали и т. д.) волокна, а также щепа. Свойства матрицы модифицируют введением измельченных твердых промышленных отходов (шлак, измельченные изношенные шины, рубленые осколки старых стекловолоконистых полимерных композитов и др.) и минеральных наполнителей (карбонат кальция, графит, зола-уноса, сера, слюда и др.).

**Таблица 7
Table 7**

**Твердые отходы, пригодные для изготовления композиционных шпал [42–48]
Solid wastes suitable for manufacture of composite sleepers [42–48]**

Тип отходов	Название отходов	Потенциал применения
Бытовые	Газеты, книги, пластиковые и стеклянные бутылки, бытовая техника, одежда, игрушки, керамика, металлические контейнеры, мебель, изношенные шины и др.	Матрица, заполнители, армирующие элементы,
Промышленные	Металлургические (шлаки, пыли и шлам), горнодобывающие (вскрышные породы, обогатительные и промывочные шлаки, различные хвосты), топливные (угольные шлак и пыль, зола), химические (шлак сернокислотного производства, карбидный шлак, щелочные отходы, отходы пластмасс и резины), стеклянные, керамические, бумажные отходы и пр.	Заполнители, химические добавки
Строительные	Асфальт, бетон, раствор, камень, щебень, гашеная известь, бамбук, керамическая плитка, дерево, кирпич, стекло, пластиковые трубы, бумага, песок, металл и др.	Матрица, заполнители, армирующие элементы
Лесопромышленные и сельскохозяйственные	Остатки обработки древесины, бамбука и др. в виде волокон и мелких частиц, рисовая шелуха, багасса, солома, в том числе бобовая, стебель кукурузы, сорго, хлопок, рапс, подсолнечник, тростник, ореховая скорлупа и др.	Армирующие элементы

Отметим, что в разных странах/областях отдается приоритет определенным материалам, для которых имеется соответствующая сырьевая база или развиты базовые технологии. Например, Япония специализируется на синтетических шпалах из полиуретановой пены и стекловолокна. В Америке и европейских странах отходы пластмассы, резины и стекловолокна являются основным исходным сырьем для изготовления композиционных шпал. В России основное внимание уделяется использованию отходов деревопереработки и бытового пластика, а также улучшению свойств деревянных шпал комбинацией других материалов или элементов. В Австралии разработки в основном связаны с производством композиционных шпал из склеенных ламинатов или из геополлимерных материалов. Развитие производства композиционных шпал из пенополиуретана и стеклопластика является основным направлением в Китае. Кроме того, в Индии, Таиланде, Индонезии, Китае и ряде стран Юго-Восточной Азии, где имеются богатые натуральные возобновляемые ресурсы бамбука, сизаля и др., интерес проявляется к использованию вместо искусственных элементов натуральных волокон (шепы) из быстрорастущих кустарников.

Что касается эксплуатационных свойств, хотя в мире было предложено большое количество различных типов композиционных шпал, но очень мало из них успешно прошли эксплуатационные испытания и нашли широкое практическое применение. К наиболее часто встречающимся проблемам относятся низкое удерживающее усилие для шурупов; высокая себестоимость; ползучесть; высокий коэффициент линейного температурного расширения; низкая атмосферостойкость; технологические дефекты, относящиеся, например, к растрескиванию отверстий при охлаждении изделий; эксплуатационные недостатки, связанные, в частности, с низким поперечным и продольным сопротивлением угону ж. д. пути; пониженная сопротивляемость действию длительной циклической нагрузки и пр. Основные физико-механические свойства материа-

ла некоторых успешно внедренных композиционных шпал и требования стандартов приведены в табл. 13.

5. Системные требования и направления развития композиционных шпал

Подрельсовые основания, включающие шпалы, переводные и мостовые брусья, являющиеся ключевыми элементами верхней части конструкции ж. д. пути, для обеспечения безопасной, комфортной и экономичной его эксплуатации должны выполнять следующие функции [1]: а) возможность фиксации рельсов при помощи скреплений; б) восприятие усилий от рельсов и их как можно более равномерная передача балластной призме; в) обеспечение ширины колеи и наклона рельсов; г) обеспечение электроизоляции между рельсами; д) обеспечение достаточного поперечного и продольного сопротивления угону верхнего строения пути; е) длительное восприятие поездной нагрузки и устойчивость к атмосферным воздействиям. Для реализации вышеупомянутых функций подрельсовых оснований необходимо, чтобы свойства материала изделий достигали определенного уровня требований по таким функциональным показателям, как обеспечение эксплуатационных свойств и эколого-экономическая эффективность на протяжении всего их жизненного цикла. Функциональные и технические показатели, обеспечивающие эффективность композиционных подрельсовых оснований, приведены в табл. 14.

Подрельсовые композиционные основания и наиболее массовый их представитель — композиционные шпалы в процессе эксплуатации подвержены механическим, физическим, химическим, атмосферным и биологическим воздействиям. При этом свойства материала композита и конструкции в целом должны быть сбалансированы и достигать компромисса между множеством технических показателей, определяющих функциональную пригодность изделия, при которой значение каждого ключевого показателя должно быть сопоставимо или даже превосходить значение соответствующего показателя для традиционных конструк-

Таблица 8
Table 8

Сырьевые материалы, применяемые для изготовления композиционных подрельсовых оснований без волокон или только с короткими волокнами в полимерной матрице

Raw materials used for manufacture of composite inderrail basements without fibers or only with short fibers in a polymer matrix

Название продукции	Страна	Исходные материалы	Область применения	Ссылка
USPL Duratie – шпала	США	Отходы ПНД*, рубленые осколки стекловолоконистых полимерных композитов	Для магистральных и других транзитных путей, в том числе мостов	[49]
Polywood – пластиковая шпала	США	Отходы ПНД*, отходы полистирола	Для магистральных и других транзитных путей, в том числе мостов	[49]
AXION ECOTRAX(R) – композиционная шпала	США	100% переработанный пластик (пластиковые пакеты, бутылки и т. д.)	Замена стандартных шпал, переводной и мостовой брусья	[50]
АКСИОН РУС – композиционная шпала	Россия	Отходы разных видов переработанного пластика	Для замены деревянных и железобетонных шпал	[51]
TieTek – композиционная шпала	США	Изношенные пластики, шины и стекловолокна, минеральные наполнители	Замена стандартных шпал, переводной и мостовой брусья	[52, 53]
АпАТэК – шпала	Россия	Полимерные композитные материалы	Для замены безбалластных мостовых полотен и брусьев	[54]
Integri Co – шпала	США	100% вторичные отходы из пластика, в матрице содержит сшитый полиэтилен, имеющий сверхвысокую прочность	Для первоклассных, пригородных, промышленных и рудничных ж. д. путей	[55]
I-PLAS – шпала	Англия	100% бытовой и промышленный переработанные пластики	Для замены деревянных шпал	[56, 57]
SICUT – пластиковая шпала	Англия	Вторичные полиэтилен высокой плотности и полипропилен	Для замены деревянных шпал	[58]
Fraunhofer ICT Mixed – пластиковая шпала	Германия	Смешанные пластиковые отходы и изношенные стекловолокна, вспомогательные компоненты	Для замены деревянных шпал	[59]
SUNRUI – композиционная шпала	Китай	Пластиковые композиты	Для стальных ж. д. мостов	[60]
Tianjin Yanwen Weiye – пластиковая шпала	Китай	Отходы ПВХ* 46–60%, отходы ПТФЭ* 1–5%, отходы ФЭП* 1–5%, порошок отходов резины 18–25%, отходы ПП* 1–15% и т. д.	Для замены деревянных шпал	[61]
Композиционная шпала на основе лесных и промышленных отходов	Китай	Древесные отходы, стекловолокно, фенольная смола, промышленная зола	Для замены традиционных шпал	[62]
Древесно-стекловолоконистые композиционные шпалы	Россия	Фурановые смолы, минеральные наполнители и заполнители, древесная щепа, стекловолокно и т. д.	Для замены традиционных шпал	[63]
Композиционная шпала на основе отходов лесного комплекса	Россия	Смола ФАМ*, бензолсульфокислота, песок речной, графитовая электродная мука, мука из пиритовых огарков, щепа, стеклосетка и т. д.	Для лесовозных ж. д. путей и дорог общего назначения, а также подъездных и трамвайных путей	[64]
Литая шпала для ж. д. путей широкой колеи	Россия	Древесные волокна 50–70%, металлическая проволока 30–10%, каучук 5–10%, вискоза 5–10%	Для ж. д. путей широкой колеи	[65]
Древесно-композиционная шпала	Россия	Древесные волокна 80%, связующее 10%, порошок металла 10%	Для ж. д. путей широкой колеи	[66]
Составная композиционная шпала	Россия	Мелкая резиновая крошка старых автомобильных шин 50%, древесное волокно 30%, полипропилен 10%, антисептик ЖТК 10%	Для ж. д. путей широкой колеи	[67]
Композиционная шпала на основе натурального каучука	Таиланд	Натуральный каучук, сажа, стеариновая кислота, антиоксидант 6PPD, ускоритель CBS, сера, оксид цинка, рисовая шелуха, багасса и т. д.	Для ж. д. путей узкой колеи	[68]

Продолжение табл. 8

Название продукции	Страна	Исходные материалы	Область применения	Ссылка
Green Rail – композиционная шпала	Италия	Железобетонный брусок и полимерная оболочка (переработанный пластик и изношенные шины)	Для замены традиционных шпал	[69]
Tufflex – шпала	Южная Африка	Смешение переработанного полипропилена и полиэтилена (в том числе ПНД* и ПВД*)	Для метрополитена, шахтных дорог и ж. д. путей узкой колеи	[70]
Композиционная шпала	Индия	Отходы ПНД* 55%, резиновая крошка 12,5%, стекловолокно 12,5%, наполнители (CaCO ₃ , слюда и т. д.) 20%	Для замены традиционных шпал	[71]
Шпала на основе отходов пластика и шлака	Египет	Полиэтилен высокой плотности, шлак, CaCO ₃ , полиэфирная смола, стекловолокно	Для замены деревянных шпал	[72,73]
Permal Wallace FRP – шпала	Индия	Армирующие волокна и матрица из смолы	Для замены деревянных шпал	[74]
Бетонная шпала с использованием резиновой крошки	Индия	Портландцемент, речной песок, измельченный наполнитель, резиновая крошка, порошок кремния, суперпластификатор и т. д.	Для замены ж. б. шпал	[75]
Duratrack railway – шпала	Австралия	Переработанные пластики и полистирен 85%, добавки 15%	Для замены традиционных шпал	[76]

* ПНД и ПВД – соответственно полиэтилен низкого и высокого давления; ПВХ – поливинилхлорид; ПТФЭ – политетрафторэтилен; ФЭП – фторированный этилен-пропилен; ПП – полипропилен; ФАМ – фурфуролацетоновая смола.

**Таблица 9
Table 9**

**Сырьевые материалы, применяемые для изготовления композиционных шпал с длинными волокнами, сетками или тканями в полимерной матрице
Raw materials used for manufacture of composite sleepers with long fibers, nets or fabrics in a polymer matrix**

Название продукции	Страна	Исходные материалы	Область применения	Ссылка
SEKISUI – полимерная шпала из пенополиуретана	Япония (Sekisui)	Твердая полиуретановая пена и стекловолокно	Для магистральных путей, ВСМ*, стрелок и мостов без балласта	[77]
SUNRUI – полимерная шпала	Китай	Твердая полиуретановая пена и стекловолокно	Для метро, легкорельсового транспорта, магистральных и тяжелогрузных линий	[78]
KEBOS – шпала из пенополиуретана, армированная волокном	Китай	Пенополиуретан, армированный стекловолокном	Для магистральных путей, ВСМ, стрелок и мостов	[79]
Консолидированная бамбуковая шпала	Китай	Лучины бамбука, смола и т. д.	Для замены традиционных шпал, для рудничных путей	[80, 81]
Стеклопластиковая синтетическая шпала	Китай	Термопластичная смола, сетка из стекловолокна и т. д.	Для замены традиционных шпал	[82]
Шпала из армированного волокнами пластика особой формы	Китай	Е-стеклоткань, кварцевый песок, смола	Для магистральных участков, применяющих системы контроля подвижного состава	[83]
Композиционная шпала	Австралия	Полимербетон и волокнистые композиты	Для замены деревянных, стальных и ж. б. шпал	[84]

* ВСМ – высокоскоростная магистраль.

ций. Поэтому проектирование композиционных подрельсовых оснований представляет собой сложную многоцелевую оптимизационную задачу.

Ограниченность в ресурсах и энергии требуют высокой эффективности их использования на фоне резкого увеличения и накопления промышленных и бытовых отходов. Это делает развитие технологий переработки и повторного использования материалов все более назревшими, и замена материалов, содержащих вредные вещества, на экологически чистые стала актуальной технической проблемой, требующей незамедлительно-

го решения. Именно в этом аспекте появились первые разработки и начали развиваться технологии производства композиционных подрельсовых оснований.

В соответствии с концепцией создания технологии композиционных шпал используемые для их изготовления материалы при удовлетворительных эксплуатационных характеристиках относятся не только к экологически чистым, но и имеют отличную экологическую совместимость с окружающей средой, способствуя ее улучшению. Под экологической совместимостью в данном случае подразумевается низкое потре-

Таблица 10
Table 10

Сырьевые материалы, применяемые для изготовления композиционных шпал с армирующими брусками или профилями в полимерной матрице
Raw materials used for manufacture of composite sleepers with reinforcing bars or profiles in a polymer matrix

Название продукции	Страна	Исходные материалы	Область применения	Ссылка
KLP – гибридная полимерная шпала	Нидерланды	100% переработанные пластмассовые материалы и арматура	Для магистральных путей, стрелочных переводов, мостов и участков, где требуется в снижение вибрации и шума	[85, 86]
Пластиковая композиционная шпала с деревянным сердечником	США	Пластмассовая матрица из различных пластмасс без разделения или специальной очистки, которая содержит сшитый полиэтилен; прямоугольные дубовые бруски	Для замены деревянных шпал	[87]
Композиционная шпала, армированная брусками древесины	Россия	Деревянные бруски, древесная щепка, фенолформальдегидная смола и т. д.	Для замены традиционных шпал	[88]
Деревянная шпала, заключенная в стеклокомпозит	США	Стекловолокно, эпоксидная смола, резорцинформальдегидная грунтовка, древесная сердцевина	Для повышения свойств и срока службы деревянных шпал	[89]
Геополимерная заполненная бетоном пултрузионная композиционная шпала	Австралия	Пултрузионные полые профили (изофталева смола и вытянутое вдоль шпалы стекловолокно в объеме 60%), заполненные полимербетоном с использованием золы-уноса	Для легкорельсового транспорта	[90, 91]

Таблица 11
Table 11

Сырьевые материалы, применяемые для изготовления композиционных шпал из склеенных ламинатов
Raw materials used for manufacture of composite sleepers from glued laminates

Название продукции	Страна	Исходные материалы	Область применения	Ссылка
Композиционная шпала из сэндвич-панелей	Австралия	Сэндвич-панели, склеенные и покрытые эпоксидной полимерной матрицей	Для замены деревянных шпал на путях узкой колеи	[92]
Волоконные композиционные подрельсовые бруски	Австралия	ЛВЛ-брус, ламинаты из углеродного волокна сверху и снизу, защищенные с поверхности шпалы стеклянными волокнами	Для стрелочных переводов	[93]
Клееная шпала	Австралия	Армированные стекловолокном полимерные наружные пластины с сердцевиной, модифицированной фенолформальдегидной смолой	Для стрелочных переводов	[94]
Полимерная шпала,	Австралия	Сэндвич-панели из волокнистого композита и полимерной смолы, четыре арматурных стержня (для мостовых брусьев), наполнители и т. д.	Для замены деревянных шпал	[95, 96]
Сэндвич-композиционная шпала	Индонезия	Стеклоткани, древесно-волокнистый пластик из багассы и кокосовых волокон, эпоксидная смола	Для мостовых брусьев	[97]

бление природных ресурсов и энергии, малое загрязнение окружающей среды и высокий уровень утилизации. По мере истощения природных ресурсов и роста промышленных и бытовых отходов, вызывающих загрязнение окружающей среды, вместо критерия экономичности, положенного в основу применения подрельсовых оснований из традиционных материалов, определяющим становится критерий эколого-экономической эффективности их жизненного цикла. При этом традиционные конструкции подрельсовых оснований будут проигрывать композитам и тем самым определять преимущественное развитие инновационных технологий и конструкций композиционных подрельсовых оснований.

На этом пути основной проблемой выступает трудность сбалансировать противоречие между требованиями к эксплуатационным свойствам и эколого-экономической эффективностью жизненного цикла, чтобы сделать их достаточно конкурентоспособными по сравнению с традиционными подрельсовыми основаниями. Нахождению такого баланса будет способствовать использование натуральных ресурсов (например, бамбук, сизаль и т. д. в Юго-Восточной Азии [104, 105], древесные отходы в России, США, Канаде) с большой скоростью роста и возобновляемостью сырья в виде волокон, щепы и естественных фрагментов растений для армирования композитов при максимальном введении в матрицу

**Таблица 12
Table 12**

Сырьевые материалы, применяемые для изготовления композиционных шпал, полученные модификацией традиционных шпал

Raw materials used for manufacture of composite sleepers, obtained by modification of traditional sleepers

Название продукции	Страна	Исходные материалы	Область применения	Ссылка
Бетоны, армированные базальтовыми волокнами	Китай	Базальтовые волокна длиной 6–30 мм, цемент, заполнитель, вода, химические и минеральные добавки	Для безбалластных бетонных плит и традиционных бетонных подрельсовых оснований	[98]
Железобетонная шпала, армированная полипропиленовыми волокнами	Китай	Полипропиленовые волокна (расход 0,02–1 кг/м ³), цемент, вода, арматура, мелкий и крупный заполнители, водопонижающая добавка	Для повышения физико-механических свойств ж. б. шпал	[99]
Усиленная деревянная шпала	Россия	Деревянная шпала, металлические опилки 50%, древесные волокна 30%, полистирол 20%	Для сохранения торца деревянных шпал от растрескивания	[100]
Полимербетонная шпала сложной конструкции	Корея	Полимербетонная конструкция волнового типа, бетон	Для снижения шума от качения колес на ВСМ	[101]
Преднапряженная ж. б. шпала с использованием отходов производства	Корея	Частичная замена в ж. б. конструкции цемента и песка доменным гранулированным молотым шлаком и шлаком электродуговой печи	Вместо ж. б. шпал и подрельсовых оснований традиционного состава	[102]
Ж. б. шпала, усиленная композиционными материалами	Иран	Стекловолокна или углеродные волокна с эпоксидной смолой для армирования ж. б. шпал	Для усиления ж. б. шпал	[103]

различных промышленных и бытовых отходов в качестве наполнителей для получения экологически безопасных композиционных подрельсовых оснований с высокими эксплуатационными свойствами и конкурентоспособной себестоимостью.

Из вышеприведенного анализа следует, что композиционные подрельсовые основания и шпалы как наиболее широко применяемый их представитель, полученные по разным технологиям, существенно различаются по физико-техническим свойствам и массе, что предполагает возможность в зависимости от эксплуатационных условий (климата, ширины колеи, осевой нагрузки, скорости и интенсивности движения поездов и т. д.) и сырьевых ресурсов конкретной страны или даже региона устанавливать рациональную технологию и свойства материала композиционных подрельсовых оснований. При назначении рациональных свойств материала и конструкции композиционного подрельсового основания актуальной является задача назначения свойств материала композита, обеспечивающего компромисс между жестким (на железобетонных шпалах) и более мягким (на деревянных шпалах) режимами движения подвижного состава.

6. Выводы

1. В отличие от подрельсовых оснований из традиционных материалов конструкции из композиционных материалов имеют ряд преимуществ, к которым относятся высокая прочность, возможность регулирования свойств в широком диапазоне, стойкость к трещинообразованию, высокие электросопротивление и виброизоляционные свойства, хорошая стойкость ко многим агрессивным химическим средам,

возможность их переработки и повторного использования и ряд других преимуществ, определяющих перспективность развития композиционных подрельсовых оснований для железнодорожной отрасли.

2. Композиционные подрельсовые основания имеют разнообразную базу исходного сырья, определяемую как собственными сырьевыми ресурсами страны (вид сырья, количество, цена и т. д.), так и различием в условиях эксплуатации железных дорог (климат, ширина колеи, нагрузка на ось, скорость и интенсивность движения поездов, назначение ж. д. путей и т. д.), определяющими для каждой страны и, возможно, отдельного региона необходимость рационального выбора технологии, исходных материалов и даже конструкции подрельсового основания. В частности, для Южно-Азиатского региона перспективным для их изготовления являются натуральные ресурсы (бамбук, сизаль и т. д.) с широкой сырьевой базой, большой скоростью роста и возобновляемостью ресурсов.

3. По способам армирования композиционные подрельсовые основания подразделяются на конструкции: а) без или только с короткими волокнами в полимерной матрице; б) с длинными волокнами, волокнистыми сетками или тканями в полимерной матрице; в) с армирующими брусками или профилями в полимерной матрице; г) из ламинатов, склеенных полимерной смолой; д) полученные модификацией традиционных изделий. Приоритетным направлением развития композиционных подрельсовых оснований, и в частности шпал, являются конструкции первой группы.

4. Для производства композиционных подрельсовых оснований перспективным направлением является

Таблица 13
Table 13Физико-механические свойства композиционных шпал и требования стандартов
Physico-mechanical properties of composite sleepers and relevant standard requirements

Показатели шпалы Наименование	Плотность, кг/м ³	Модуль упругости при изгибе, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Прочность при сжатии в месте опирания рельса на шпалу, МПа	Усилие вырывания шурупов, кН	КЛТР* 10 ⁶ , °C ⁻¹
Axion [50]	849–897	1724	20,6	20,6	31,6	74
TieTek [52]	1153	1724	18,6	16,5	35,6	135
IntegriCo [55]	1121	1655	18,6	15,9	73,4	126
Railwaste [59]	–	1169	18,9	–	–	–
Egyptian [72]	–	2139	21,4	26,4	50	–
FFU [77]	670–820	8100	142	58	65	–
Wood core [87]	993	1517	17,2	15,2	–	20
Glue laminated [96]	–	5190	103	–	63,8	–
AREMA** стандарт	–	≥1170	≥13,8	≥6,2	≥22,2	≤135

* Коэффициент линейного температурного расширения.
** AREMA – Американская ассоциация железнодорожного машиностроения и обслуживания пути.

Таблица 14
Table 14Функциональные и технические показатели, обеспечивающие эффективность композиционных подрельсовых оснований
Functional and technical indicators ensuring the effectiveness of composite underrail basement

Функциональные показатели		Технические показатели
Эксплуатационные свойства	Физические	Плотность, коэффициент линейного температурного расширения, электропроводность, морозостойкость и пр.
	Механические	Модуль упругости при сжатии и при изгибе, прочность на сдвиг, прочность при сжатии, усилие вырывания шурупов, ползучесть, ударная вязкость, усталостная прочность, демпфирующие свойства и пр.
	Стойкость	К атмосферным воздействиям – дождю, снегу, влаге, замерзанию и оттаиванию, ультрафиолету, повышенной температуре окружающей среды и пр.
К биологической коррозии, вызываемой грибами, воздействию насекомых (особенно термитов) и пр.		
Эколого-экономическая эффективность жизненного цикла	Экономичность	Расходы на исходные материалы и энергозатраты при производстве композиционных подрельсовых оснований
		Расходы на создание и обслуживание производственного оборудования технологических линий по производству композиционных подрельсовых оснований
		Эксплуатационные расходы на ремонт и обслуживание композиционных подрельсовых оснований (объем работы, срок службы) в ж. д. пути
	Расходы на утилизацию старогодных композиционных подрельсовых оснований	
Экологичность	Расходы на охрану окружающей среды из-за выброса вредных газов, сточных вод, твердых отходов при производстве, эксплуатации и утилизации композиционных подрельсовых оснований	

ся использование бытовых (особенно пластиковых), строительных, промышленных, лесопромышленных и сельскохозяйственных отходов, что способствует снижению загрязнения водной среды и почвы, освобождению занимаемых ими земельных ресурсов, расширению возобновляемой сырьевой базы и в целом устойчивому развитию железнодорожной отрасли.

5. Основной проблемой для широкого применения композиционных подрельсовых оснований является необходимость сбалансировать противоречие

между требованиями к их эксплуатационным свойствам, например по снижению критически высокого значения коэффициента линейного температурного расширения полимерной матрицы, и эколого-экономической эффективностью их жизненного цикла, являющейся препятствием для обеспечения их конкурентоспособности традиционным подрельсовым основаниям.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы / References

1. Esveld C. Modern Railway Track (2nd Edition). Delft: MRT Proctions. 2001. 740 p.
2. Koike Y., Nakamura T., Hayano K., et al. Numerical method for evaluating the lateral resistance of sleepers in ballasted tracks // *Soils and Foundations*. 2014. Vol. 54. Iss. 3, pp. 502-514. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sandf.2014.04.014>
3. International Union of Railways (UIC). SUWOS—Sustainable Wooden Railway Sleepers. Paris UIC, 2013. 44 p.
4. Total length of the railway lines in use in the European Union (EU-28) from 1990 to 2017 (in kilometers). <https://www.statista.com/statistics/451812/length-of-railway-lines-in-use-in-europe-eu-28/> (Date of access 17.06.2019).
5. 铁道部档案史志中心. 中国铁道年鉴2015. 北京: 中国铁道出版社. 2016. 588 p. Архивный исторический центр Министерства путей сообщения. Ежегодник Китайской железной дороги 2015 [М]. Пекин: Китайское Железнодорожное Издательство, 2016. 588 с. (На китайском).
6. Historical Tie Trends. Wood Crosstie Insertions in the US. <https://www.rta.org/assets/docs/Surveys/class%201%20insertions%201921%20to%202016.pdf> (Date of access 02.12.2019).
7. Ferdous W., Manalo A., Aravinthan T., et al. Review of failures of railway sleepers and its consequences. Proceedings of the 1st International Conference on Infrastructure Failures and Consequences (ICFC 2014). RMIT University. 2014. Vol. 1, pp. 398-407.
8. Silva É.A., Pokropski D., You R., et al. Comparison of structural design methods for railway composites and plastic sleepers and bearers // *Australian journal of structural engineering*. 2017. Vol. 18, Iss. 3, pp. 160–177. DOI: <https://doi.org/10.1080/13287982.2017.1382045>
9. Ets Rothlisberger SA. History and development of the wooden sleeper. https://www.traverses-chemin-de-fer-bois.ch/files/4/Timber_sleeper-history_and_development.pdf (Date of access 08.12.2019).
10. Terziev N., Panov D. Plant oils as “green” substances for wood protection. Ecowood 2010, 4th International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products. Porto. 2011. Vol. 1, pp. 139–146.
11. Silva A., Martins A.C., Feio A.O., et al. Feasibility of creosote treatment for glued-laminated pine-timber railway sleepers // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2014. Vol. 27, Iss. 3, p. 04014134. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001073](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001073)
12. Koh T., Hwang S. Field evaluation and durability analysis of an eco-friendly prestressed concrete sleeper // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2014. Vol. 27, Iss. 7, p. B4014009. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001109](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001109)
13. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // *Science advances*. 2017. Vol. 3, Iss. 7, p. e1700782. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
14. Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., et al. Plastic waste inputs from land into the ocean // *Science*. 2015. Vol. 347, Iss. 6223, pp. 768–771. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
15. Шерункова О. Вечная проблема: Россия тонет в пластике. <https://www.gazeta.ru/business/2019/07/01/12469297.shtml> (Дата обращения: 08.12.2019).
15. Sherunkova O. The eternal problem: Russia is drowning in plastic <https://www.gazeta.ru/business/2019/07/01/12469297.shtml> (Date of access: 08.12.2019).
16. Manalo A., Aravinthan T., Karunasena W., et al. A review of alternative materials for replacing existing timber sleepers // *Composite Structures*. 2010. Vol. 92, Iss. 3, pp. 603–611. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2009.08.046>
17. Shokrieh M.M., Rahmat M. On the reinforcement of concrete sleepers by composite materials // *Composite structures*. 2006. Vol. 76, Iss. 4, pp. 326–337. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.05.005>
18. Kaewunruen S., You R., Ishida M. Composites for timber-replacement bearers in railway switches and crossings // *Infrastructures*. 2017. Vol. 2, Iss. 4, p. 13. DOI: <https://doi.org/10.3390/infrastructures2040013>
19. Описание и марки полимеров — АБС-пластик. <http://www.polymerbranch.com/catalogp/view/8.html&viewinfo=2> (Дата обращения: 08.12.2019).
19. Description and grades of polymers — ABS plastic. <http://www.polymerbranch.com/catalogp/view/8.html&viewinfo=2> (Date of access: 08.12.2019).
20. Maya M.G., George S.C., Jose T., et al. Mechanical properties of short sisal fibre reinforced phenol formaldehyde eco-friendly composites // *Polymers from Renewable Resources*. 2017. Vol. 8, Iss. 1, pp. 27–42. DOI: <https://doi.org/10.1177/204124791700800103>
21. Tuner P.S. Thermal Expansion Stresses in Reinforced Plastic // *NBS*. 1946. Vol. 37, p. 239.
22. James E.M. Physical properties of polymers handbook (2nd Edition). New York: Springer. 2007. 1038 p.
23. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. и др. Технические свойства полимерных материалов: справочник (2-е изд.). СПб.: ЦОП Профессия. 2011. 240 с.
23. Kryzhanovskii V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., et al. Tekhnicheskie svoistva polimernykh materialov: spravochnik (2-e izd.) [Technical properties of polymeric materials: handbook (2-nd edition)]. Saint Petersburg: TsOP Professiya. 2011. 240 p.
24. 沈荣熹, 崔琪, 李清海. 新型纤维增强水泥基复合材料. 北京: 中国建材工业出版社. 2004. 382 p.
25. Ghalia M.A., Dahman Y. Lignocellulosic fibre and biomass-based composite materials. Cambridge: Woodhead Publishing. 2017. 522 p.
26. Fraczek-Szczypta A., Bogun M., Blazewicz S. Carbon fibers modified with carbon nanotubes // *Journal of materials science*. 2009. Vol. 44, Iss. 17, pp. 4721–4727. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3730-2>
27. Coefficient of linear thermal expansion on polymers Explained. <https://passive-components.eu/>

- coefficient-of-linear-thermal-expansion-on-polymers-explained/ (Date of access 08.12.2019).
28. Boron and silicon carbide fibres. Specialty Materials, Inc. <http://specmaterials.com/boronfiberproperties.htm> (Date of access 08.12.2019).
 29. Alumina and Alumina Fibres – Properties and Applications. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2103> (Date of access 08.12.2019).
 30. Rojstaczer S., Cohn D., Marom G. Thermal expansion of Kevlar fibres and composites // *Journal of materials science letters*. 1985. Vol. 4, Iss. 10, pp. 1233–1236.
 31. Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P., et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010 // *Progress in polymer science*. 2012. Vol. 37, Iss. 11, pp. 1552–1596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>
 32. Taj S., Munawar M.A., Khan S. Natural fiber-reinforced polymer composites // *Proceedings-Pakistan Academy of Sciences*. 2007. Vol. 44, Iss. 2, p. 129. https://www.researchgate.net/profile/Munawar_Munawar5/publication/228636811_Natural_fiber-reinforced_polymer_composites/links/544e8ced0cf29473161be3d9/Natural-fiber-reinforced-polymer-composites.pdf (Date of access 08.12.2019).
 33. Céline A., Fréour S., Jacquemin F., et al. The hygroscopic behavior of plant fibers: a review // *Frontiers in chemistry*. 2014. Vol. 1, p. 43. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00043>
 34. Bodros E., Baley C. Study of the tensile properties of stinging nettle fibres (*Urtica dioica*) // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62, Iss. 14, pp. 2143–2145. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.034>
 35. Liu D., Song J., Anderson D.P., et al. Bamboo fiber and its reinforced composites: structure and properties // *Cellulose*. 2012. Vol. 19, Iss. 5, pp. 1449–1480. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9741-1>
 36. Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton: CRC Press. 2005. 852 p.
 37. Zakikhani P., Zahari R., Sultan M.T.H., et al. Extraction and preparation of bamboo fibre-reinforced composites // *Materials & Design*. 2014. Vol. 63, pp. 820–828. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.058>
 38. Senthilkumar K., Saba N., Chandrasekar M., et al. Evaluation of mechanical and free vibration properties of the pineapple leaf fibre reinforced polyester composites // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 195, pp. 423–431. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.081>
 39. Shah A.U.M., Sultan M.T.H., Jawaid M., et al. A review on the tensile properties of bamboo fiber reinforced polymer composites // *BioResources*. 2016. Vol. 11, Iss. 4, pp. 10654–10676. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.11.4.Shah>
 40. Ku H., Wang H., Pattarachaiyakoop N., et al. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites // *Composites Part B: Engineering*. 2011. Vol. 42, Iss. 4, pp. 856–873. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>
 41. Pappu A., Patil V., Jain S., et al. Advances in industrial prospective of cellulosic macromolecules enriched banana biofibre resources: A review // *International journal of biological macromolecules*. 2015. Vol. 79, pp. 449–458. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.05.013>
 42. Han Z., Liu Y., Zhong M., et al. Influencing factors of domestic waste characteristics in rural areas of developing countries // *Waste Management*. 2018. Vol. 72, pp. 45–54. https://www.academia.edu/36668189/Domestic_waste_management_and_its_environmental_impacts_in_Addis_Ababa_City (Date of access 08.12.2019).
 43. Mohammed A., Elias E. Domestic solid waste management and its environmental impacts in Addis Ababa city // *Journal of Environment and Waste Management*. 2017. Vol. 4, Iss. 1, pp. 194–203.
 44. Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I., et al. Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, Iss. 12, pp. 13333–13338. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.205>
 45. Rabe S., Sanchez-Olivares G., Pérez-Chávez R., et al. Natural keratin and coconut fibres from industrial wastes in flame retarded thermoplastic starch biocomposites // *Materials*. 2019. Vol. 12, Iss. 3, p. 344. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12030344>
 46. Ding Z., Yi G., Tam V.W.Y., et al. A system dynamics-based environmental performance simulation of construction waste reduction management in China // *Waste management*. 2016. Vol. 51, pp. 130–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.001>
 47. Yuan H., Shen L. Trend of the research on construction and demolition waste management // *Waste management*. 2011. Vol. 31, Iss. 4, pp. 670–679. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.030>
 48. Yeheyis M., Hewage K., Alam M.S., et al. An overview of construction and demolition waste management in Canada: a lifecycle analysis approach to sustainability // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2013. Vol. 15, Iss. 1, pp. 81–91. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0481-6>
 49. Lampo R. Recycled plastic composite railroad cross-ties. Construction Innovation Forum US Army ERDC-CERL. Champaign, IL, USA. 2002. http://www.cif.org/noms/2002/13_-_Recycled_Plastic_Composite_Crossties.pdf (Date of access 08.12.2019).
 50. AXION ECOTRAX(R), Composite Railroad Ties. <https://axionsi.com/products/ecotrax-railroad/> (Date of access 08.12.2019).
 51. АКЦИОН РУС. Композитные шпалы. <https://axionrus.ru/kompozitnayashpala/> (Дата обращения: 08.12.2019).
 51. RUSSIAN AKSION. Composite cross ties. <https://axionrus.ru/kompozitnayashpala/> (Date of access 08.12.2019)
 52. TieTek composite ties. <http://www.tietek.net/product.asp> (Date of access 08.12.2019).
 53. Railroad tie and method for making same. <https://patents.google.com/patent/US20020123553/de> (Date of access 08.12.2019).

54. АпАТЭК – Прикладные перспективные технологии. <http://www.apatech.ru/beam.html> (Дата обращения: 08.12.2019).
54. ApATeK – Applied Advanced Technologies. <http://www.apatech.ru/beam.html> (Date of access 08.12.2019)
55. IntegriCo. IntegriTies. <https://www.integrigo.com/integrities> (Date of access 08.12.2019).
56. Clifton P. Plastic surgery // Rail Professional. 2009. P. 26.
57. Network Rail to recycle rubbish into sleepers. <https://www.theguardian.com/environment/2009/feb/16/rail-recycling-plastic> (Date of access 08.12.2019).
58. SICUT. Plastic Composite Railway Mainline Sleepers. <http://www.sicut.co.uk/standard-sleeper-tie/> (Date of access 08.12.2019).
59. Fraunhofer ICT. Mixed Plastic Waste (MPW) Sleeper. <https://nachhaltigwirtschaften.at/en/fdz/projects/susprise/railwaste-production-of-railway-sleepers-by-mixed-plastic-waste.php> (Date of access 08.12.2019).
60. SUNRUI Plastic composite sleeper. <http://www.xssunrui.com/kjcp/gdjtfhclcp/332256.html> (Date of access 08.12.2019).
61. 孙津生, 孙稳, 孙嫣. 一种塑胶铁路枕木配方工艺 [P]. CN103524923A.
62. 肖生苓, 陈玉霄. 铁路轨枕复合材料组分特性及对整体性能影响的分析 [J]. 森林工程, 2007, 23(1): 85–87.
63. Кондрашенко В.И., Харчевников В.И., Стородубцева Т.Н. и др. Древесно-стекловолоконистые композиционные шпалы. М.: Спутник+. 2009. 311 с.
63. Kondrashchenko V.I., Kharchevnikov V.I., Storodubtseva T.N., etc. Drevesnosteklovoloknistye kompozitsionnye shpaly [Wood and Glass Fiber reinforced composite sleeper]. Moscow: Sputnik+. 2009. 311 p.
64. Стородубцева Т.Н., Федянина Н.В. Композиционный материал на основе отходов лесного комплекса для железнодорожных шпал // *Современные наукоемкие технологии*. 2011. № 5. С. 49–52.
64. Storodubtseva T.N., Fedyanina N.V. Composite material based on forest complex wastes for railway sleepers. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*. 2011. No. 5, pp. 49–52.
65. Патент РФ 2179923. Способ изготовления литой шпалы для железных дорог широкой колеи / Занегин Л.А., Селиванов Н.Ф., Петров Ю.Л. Заявл. 30.03.2000. Оpubл. 27.01.2002.
65. Patent RF 2179923. Sposob izgotovleniya litoi shpaly dlya zheleznykh dorog shirokoi kolei [Cast method for manufacturing sleepers for broad gauge railways]. ZaneGIN L.A., Selivanov N.F., Petrov Yu.L. Declared 30.03.2000. Published 27.01.2002. (In Russian).
66. Патент РФ 2354548. Способ производства композиционных шпал прокатом / Занегин Л.А., Кондратюк В.А., Воскобойников И.В. и т. д. Заявл. 30.10.2007. Оpubл. 10.05.2009. Бюл. № 13.
66. Patent RF 2354548. Sposob proizvodstva kompozitsionnykh shpal prokatom [A rolling method for the production of composite sleepers]. ZaneGIN L.A., Kondratyuk V.A., Voskoboinikov I.V., et al. Declared 30.10.2007. Published 10.05.2009. Bulletin No. 13. (In Russian).
67. Патент РФ 2389841. Составная композиционная шпала / Занегин Л.А., Кондратюк В.А., Воскобойников И.В. и т. д. Заявл. 27.10.2009. Оpubл. 23.04.2008. Бюл. № 14.
67. Patent RF 2389841. Sostavnaya kompozitsionnaya shpala [Composite Composite Sleepers]. ZaneGIN L.A., Kondratyuk V.A., Voskoboinikov I.V. et al. Declared 27.10.2009. Published 23.04.2008. Bulletin No. 14. (In Russian).
68. Pattamaprom C., Dechojarassri D., Sirisinha C. et al. Natural rubber composites for railway sleepers: a feasibility study. Thailand: Thammasat University. 2005. 350 p.
69. Greenrail. Composite sleeper product. <http://www.greenrailgroup.com/en/the-product/> (Date of access 08.12.2019).
70. Tufflex Plastic products (Pty) Ltd. Product Range, <http://www.tufflex.co.za/Pages/ProductCatalogue2/SubCategoryPage/SubCategoryPage.asp?SubCategoryID=4391> (Date of access 08.12.2019).
71. Rahul S., Garish P., Gaurav K., et al. Composite Railway Sleeper // *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2018. Vol. 5, Iss. 9.
72. Khalil A.A. Mechanical Testing of Innovated Composite Polymer Material for using in Manufacture of Railway Sleepers // *Journal of Polymers and the Environment*. 2018. No. 26, Iss. 1, pp. 263–274. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0940-6>
73. Khalil A.A., Bakry H.M., Riad H.S. et al. Analysis on railway sleepers manufactured from polymers and iron slag // *Journal of Engineering Sector of Engineering Colleges – Al-Azhar University*. 2017. Vol. 12, Iss. 43, pp. 620–639. DOI: <https://doi.org/10.21608/AUEJ.2017.19251>
74. FRP Composite Sleepers for Application on Rail Tracks and Support Spans. <http://www.presentica.com/ppt-presentation/frp-composite-sleepers-for-application-on-rail-tracks-and-support-spans> (Date of access 08.12.2019).
75. Hameed A.S., Shashikala A.P. Suitability of rubber concrete for railway sleepers // *Perspectives in Science*. 2016. No. 8, pp. 32–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pisc.2016.01.011> (Date of access 08.12.2019).
76. Duratrack® Composite Recycled Plastic Railway Sleepers. <http://www.integratedrecycling.com.au/railway-sleepers/> (Date of access 08.12.2019).
77. SEKISUI. FFU® synthetic wood railway sleepers. https://www.sekisui-rail.com/en/ffu_en.html (Date of access 08.12.2019).
78. SUNRUI. Synthetic sleeper. <http://www.xssunrui.com/kjcp/gdjtfhclcp/332255.html> (Date of access 08.12.2019).

79. KEBOS. Fiber Reinforced Foamed Urethane Sleeper, <http://www.kebos.cn/item/5.html> (Date of access 08.12.2019).
80. 于雪斐, 刘雷, 于文吉. 重组竹(木)材料替代传统轨枕材料的探讨[J]. 木材加工机械, 2011, 22(6): 40–43.
81. 王士和. 矿用重组竹轨枕. [P]. CN202954271.
82. 吕延, 吴光荣, 季建仁, 陈璟. 玻璃纤维合成轨枕及其制造方法[P]. CN101759898A.
83. 凌烈鹏, 冯毅杰, 李家林. 异型玻璃钢轨枕的设计及应用[J]. 铁道建筑, 2012 (7): 112–114.
84. Hoger D.I. Fibre composite railway sleepers. Cand. Diss. University of Southern Queensland, Toowoomba, Queensland, Australia, 2000.
85. KLP. Hybrid Polymer Sleepers. <https://www.lankhorstrail.com/en/recycled-plastic-sleepers> (Date of access 08.12.2019).
86. KLP. Hybrid Polymer Sleepers. <https://www.hirdrail.com/klp-polymer-sleepers.html> (Date of access 08.12.2019).
87. Plastic Composite Wood Core Ties. <http://www.swrvandmarine.com/viewitem.php?id=13&basename=equipment> (Date of access 08.12.2019).
88. Кондращенко В.И. Оптимизация составов и технологических параметров получения изделий брускового типа методами компьютерного материаловедения. Дисс. ... д-ра техн. наук. Москва, 2005. 551 с.
88. Kondrashchenko V.I. Optimization of the compositions and technological parameters of the production of bar-type products by computational materials science methods. Doc. Diss. Moscow. 2005. 551 p. (In Russian).
89. Qiao P., Davalos J.F., Zipfel M.G. Modeling and optimal design of composite-reinforced wood railroad crosstie // *Composite Structures*. 1998. Vol. 41, Iss. 1, pp. 87–96. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(98\)00051-8](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(98)00051-8)
90. Ferdous W., Manalo A., Khennane A., et al. Geopolymer concrete-filled pultruded composite beams—concrete mix design and application // *Cement and Concrete Composites*. 2015. No. 58, pp. 1–13. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.12.012>
91. Van Erp G., Rogers D. A highly sustainable fibre composite building panel. Proceedings of the international workshop on fibre composites in civil infrastructure—past, present and future. Brisbane. 2008. Vol. 1. pp. 1–2. <http://icsservices.com.au/wkg/pdfs/ARTICLE%20BY%20DR%20G%20VANERP0001TO7.pdf> (Date of access 08.12.2019).
92. Ferdous W., Manalo A., Van Erp G., et al. Evaluation of an innovative composite railway sleeper for a narrow-gauge track under static load. *Journal of Composites for Construction*. 2017. Vol. 22, Iss. 2, p. 04017050. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CC.1943-5614.0000833](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0000833)
93. Ticoalu A.N.E. Investigation on fibre composite turnout sleepers. Master of engineering dissertation. University of Southern Queensland. 2008.
94. Manalo A., Aravinthan T. Behavior of full-scale railway turnout sleepers from glue-laminated fiber composite sandwich structures // *Journal of composites for construction*. 2012. Vol. 16, Iss. 6, pp. 724–736. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CC.1943-5614.0000307](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0000307)
95. Van Erp G. M. A railway sleeper: U.S. Patent Application 14/652,806 [P]. 2015-11-19.
96. Van Erp G., McKay M. Recent Australian developments in fibre composite railway sleepers // *Electronic Journal of Structural Engineering*. 2013. Vol. 13, Iss. 1, pp. 62–66. <http://www.ejse.org/Archives/Fulltext/2013sp/Recent%20Australian%20Developments%20in%20Fibre%20Composite%20Railway%20Sleepers.pdf> (Date of access 08.12.2019).
97. Soehardjo K.A., Basuki A. Utilization of bagasse and coconut fibers waste as fillers of sandwich composite for bridge railway sleepers. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Medan. 2017. Vol. 223, conference 1, p. 012036. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/223/1/012036>
98. 胡显奇, 徐蕴贤. 玄武岩纤维在铁路轨枕中的应用研究[C]//第十二届全国纤维混凝土学术会议. 中国土木工程学会, 2009: 48–53.
99. 范立国, 周勇, 赵莹, 等. 一种聚丙烯纤维混凝土轨枕[P]. CN 1743551.
100. Патент РФ 2328373. Способ сохранения торца шпалы от растрескивания / Занегин Л.А. Заявл. 14.09.2006. Опубл. 10.07.2008.
100. Patent RF 2328373. Sposob sokhraneniya tortsa shpaly ot rastreskivaniya [A method to protect end surfaces of sleepers from cracking] / ZaneGIN L.A. Declared 14.09.2006. Published 10.07.2008.
101. Ahn S., Kwon S., Hwang Y.T., et al. Complex structured polymer concrete sleeper for rolling noise reduction of high-speed train system. *Composite Structures*. 2019. Vol. 223, p. 110944. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.110944>
102. Koh T., Hwang S. Field evaluation and durability analysis of an eco-friendly prestressed concrete sleeper. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2014. Vol. 27, Iss. 7, p. B4014009. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001109](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001109)
103. Shokrieh M.M., Rahmat M. On the reinforcement of concrete sleepers by composite materials. *Composite structures*. 2006. Vol. 76, Iss. 4, pp. 326–337. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.05.005>
104. Verma D., Fortunati E., Jain S. et al. Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy. Cambridge: Woodhead Publishing. 2019. 558 p.
105. Huang Z., Sun Y., Musso F. Assessment on bamboo scrimber as a substitute for timber in building envelope in tropical and humid subtropical climate zones—part 2 performance in building envelope. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 264, conference 1, p. 012007. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/264/1/012007>

Как подготовить к публикации научно-техническую статью



Журнальная научно-техническая статья – это сочинение небольшого размера, что само по себе определяет границы изложения темы статьи.

Необходимыми элементами научно-технической статьи являются:

- постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными или практическими задачами;
- анализ последних достижений и публикаций, в которых начато решение данной проблемы и на которые опирается автор, выделение ранее не решенных частей общей проблемы, которым посвящена статья;
- формулирование целей статьи (постановка задачи);
- изложение основного материала исследования с полным обоснованием полученных результатов;
- выводы из данного исследования и перспективы дальнейшего поиска в избранном направлении.

Научные статьи рецензируются специалистами. Учитывая открытость журнала «Строительные материалы»® для ученых и исследователей многих десятков научных учреждений и вузов России и СНГ, представители которых не все могут быть представлены в редакционном совете издания, желательно представлять одновременно со статьей отношение ученого совета организации, где проведена работа, к представляемому к публикации материалу в виде сопроводительного письма или рекомендации.

Библиографические списки цитируемой, использованной литературы должны подтверждать следование автора требованиям к содержанию научной статьи.

НЕ РЕКОМЕНДУЕТСЯ:

1. Включать ссылки на федеральные законы, подзаконные акты, ГОСТы, СНИПы и др. нормативную литературу. Упоминание нормативных документов, на которые опирается автор в испытаниях, расчетах или аргументации, лучше делать непосредственно по тексту статьи.

2. Ссылаться на учебные и учебно-методические пособия; статьи в материалах конференций и сборниках трудов, которым не присвоен ISBN и которые не попадают в ведущие библиотеки страны и не индексируются в соответствующих базах.

3. Ссылаться на диссертации (ссылки на авторефераты диссертаций не допускаются).

4. Самоцитирование, т. е. ссылки только на собственные публикации автора. Такая практика не только нарушает этические нормы, но и приводит к снижению количественных публикационных показателей автора.

ОБЯЗАТЕЛЬНО следует:

1. Ссылаться на статьи, опубликованные за последние 2–5 лет в ведущих отраслевых научно-технических и научных изданиях, на которые опирается автор в построении аргументации или постановке задачи исследования.

2. Ссылаться на монографии, опубликованные за последние 5 лет. Более давние источники также негативно влияют на показатели публикационной активности автора.

Несомненно, что возможны ссылки и на классические работы, однако не следует забывать, что наука всегда развивается поступательно вперед и незнание авторами последних достижений в области исследований может привести к дублированию результатов, ошибкам в постановке задачи исследования и интерпретации данных.

Статьи, направляемые для опубликования, должны оформляться в соответствии с техническими требованиями изданий:

- текст статьи должен быть набран в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате *.doc, *.docx или *.rtf и не должен содержать иллюстраций;
- графический материал (графики, схемы, чертежи, диаграммы, логотипы и т. п.) должен быть выполнен в графических редакторах: CorelDraw, Adobe Illustrator и сохранен в форматах *.cdr, *.ai, *.eps соответственно. Сканирование графического материала и импорт его в перечисленные выше редакторы недопустимо;
- иллюстративный материал (фотографии, коллажи и т. п.) необходимо сохранять в формате *.tif, *.psd, *.jpg (качество «8 – максимальное») или *.eps с разрешением не менее 300 dpi, размером не менее 115 мм по ширине, цветовая модель CMYK или Grayscale.

Материал, передаваемый в редакцию в электронном виде, должен сопровождаться: рекомендательным письмом руководителя предприятия (института); лицензионным договором о передаче права на публикацию; **распечаткой, лично подписанной авторами**; рефератом объемом не менее 150 слов на русском и английском языках; подтверждением, что статья предназначена для публикации в журнале «Строительные материалы»®, ранее нигде не публиковалась и в настоящее время не передана в другие издания; сведениями об авторах с указанием полностью фамилии, имени, отчества, ученой степени, должности, контактных телефонов, почтового и электронного адресов. Иллюстративный материал должен быть передан в виде оригиналов фотографий, негативов или слайдов, распечатки файлов.

В 2006 г. в журнале «Строительные материалы»® был опубликован ряд статей «Начинающему автору», ознакомиться с которыми можно на сайте издательства www.rifsm.ru/files/avtoru.pdf

Подробнее можно ознакомиться с требованиями на сайте журнала <https://journal-cm.ru/index.php/ru/avtoram>

100+ FORUM & EXPO

Международный форум
и выставка высотного
и уникального строительства

6-8 ОКТЯБРЯ 2020 | ЕКАТЕРИНБУРГ | FORUM-100.RU

ИнтерСтройЭкспо

**Международная выставка
строительных и отделочных
материалов**

**14|15|16
АПРЕЛЯ
2020**

Санкт-Петербург
КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»

Одновременно состоятся
международные выставки:



Получите бесплатный
электронный билет на сайте
interstroyexpo.com,
используя промокод **ise-cm**



Организатор — компания MVK
Офис в Санкт-Петербурге

+7 (812) 380 60 14
interstroyexpo@mvk.ru

12+