

УДК 691.332.5:539.2

Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук, Г.Н. ПЕРВУШИН¹, д-р техн. наук, Я. КЕРЕНЕ², д-р техн. наук, И.С. ПОЛЯНСКИХ¹, канд. техн. наук, И.А. ПУДОВ¹, канд. техн. наук, Д.Р. ХАЗЕЕВ¹, инженер, С.А. СЕНЬКОВ³, канд. техн. наук

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426096, УР, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7);

² Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса (Литва);

³ Пермский национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15)

Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения

Исследовано влияние комплексной добавки на основе дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в сочетании с микрокремнеземом МК-85 на структуру и свойства газосиликата автоклавного твердения. Физико-химические исследования добавки показали ее активность по отношению к гидроксиду кальция, что позволило улучшить физико-механические свойства автоклавного газобетона. Проведенные исследования физико-механических показателей (прочность при сжатии и теплопроводность) показали зависимость свойств газобетона от соотношения используемых комплексных добавок и технологии их введения при приготовлении растворной смеси.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, газосиликат, гидросиликаты кальция, микрокремнезем.

G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Technical Sciences, G.N. PERVUSHIN¹, Doctor of Technical Sciences; Ja. KERIENE², Doctor of Technical Sciences; I.S. POLYANSKICH¹, Doctor of Technical Sciences, I.A. PUDOV¹, Candidate of Technical Sciences, D.R. CHAZEEV¹, engineer, S.A. SENKOV³, Candidate of Technical Sciences

¹ The M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya street, Izhevsk, 426069, Russia);

² The Gediminas Vilnius Technical University (Vilnius, Lithuania);

³ The Perm State National Research University (15, Bukireva Street, Perm, 614990, Russia)

Complex additive based on carbon nanotubes and silica fume for modifying autoclaved aerated gas silicate

The influence of complex additives based on dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in combination with MK-85 silica fume on the structure and properties of autoclaved aerated gas silicate has been studied. Physical and chemical studies of the additive have shown its activity towards calcium hydroxide, which has improved the mechanical properties of autoclaved aerated concrete. The conducted studies of physical and mechanical properties (compressive strength and thermal conductivity) have shown the dependence of the properties of aerated concrete on the ratio of the used complex additives and technologies of their adding in the process of producing mortars.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, gas silicate, calcium silicate hydrate, silica fume.

Исследования, связанные с применением нанотехнологий при производстве ячеистых бетонов автоклавного твердения, не столь многочисленны [1–3]. Анализ работ в области применения комплексных добавок на основе наносистем для улучшения характеристик газобетона показывает, что положительное их влияние в большой степени зависит не только от количества и соотношения компонентов этих добавок, но и от способа их приготовления и технологической последовательности введения в газобетонную смесь. Приведенные исследования про-

The researches related to the application of nanotechnology in the production of autoclaved cellular concrete are not so numerous [1–3]. The analysis of works in the field of application of complex additives based on nanosystems for improving the characteristics of aerated concrete shows that the positive influence of these additives is highly dependent not only on the amount and ratio of their components, but the method of their preparation and technological sequence of adding them to aerated concrete mixture. The given studies continue our previous work [4, 5] in the field of using nanotechnology for producing aerated concrete and are related to the use of MWCNTs combined with MK-85 silica fume as a composite additive improving the characteristics of autoclaved gas silicate.

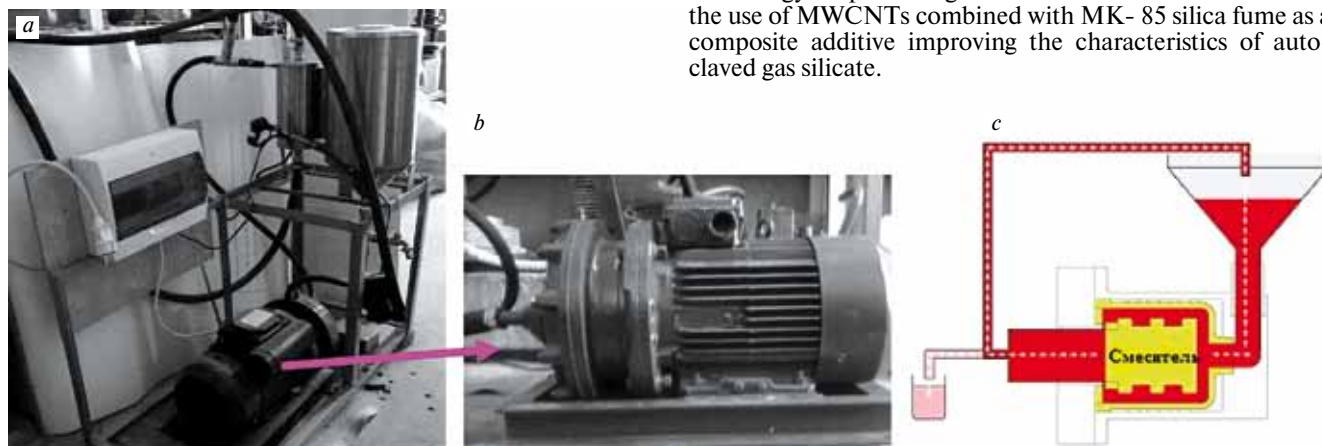


Рис. 1. а – общий вид установки для диспергирования МУНТ; б – вихревой теплогенератор «ВТГ 2,2 кВт» компании ООО «ВТГ-Сервис»; в – схематическое изображение применяемого циркуляционного метода диспергирования

Fig. 1. a – general view of the installation for MWCNTs dispersion; b – «VTG 2.2 kW» vortex heat generator produced by «VTG- Service» company; c – layout view of the applied circular dispersion method

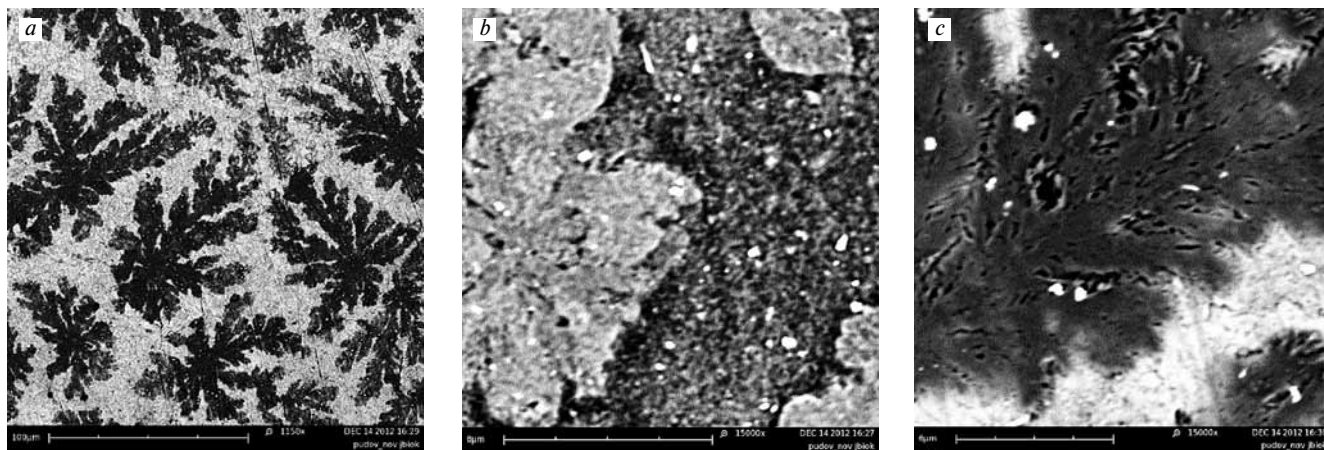


Рис. 2. Микроструктура дисперсии многослойных углеродных нанотрубок при различных увеличениях и степени диспергации: *a* – общий вид дисперсии при 1150-кратном увеличении; *b* – оптимальная дисперсия по степени диспергации; *c* – признаки начальной коагуляции дисперсии при увеличении времени обработки

Fig. 2. Microstructure of MWCNT dispersion under various magnification and dispergation degree: *a* – general view of the dispersion under 1150-time magnification; *b* – optimum dispersion in term of dispergation degree, *c* – signs of initial coagulation of dispersion, the treatment time being increased

должают предыдущие работы [4, 5] в области использования нанотехнологий для производства газобетона и связаны с использованием МУНТ в сочетании с микрокремнеземом МК-85 как комплексной добавки, улучшающей характеристики автоклавного газосиликата.

Для диспергации многослойных углеродных нанотрубок была спроектирована и собрана установка [6] для диспергирования углеродных нанотрубок Graphistrength™ C-100 в водном растворе суперпластификатора «Реламикс» циркуляционного принципа действия (рис. 1). В качестве генератора кавитации использовался вихревой теплогенератор «ВТГ 2,2 кВт» (рис. 1, *b*) компании ООО «ВТГ-Сервис» (г. Ижевск). Эффект гидродинамической кавитации возникает в рабочей зоне вихревого теплогенератора при взаимодействии потоков жидкости между собой и вращающейся роторной частью аппарата.

За счет гидродинамической кавитации производилась водная дисперсия УНТ Graphistrength™ C-100 в растворе ПАВ «Реламикс» и гидроксида алюминия $Al(OH)_3$. Время диспергирования составляло 50 мин.

Как видно из снимков микроструктуры (рис. 2) дисперсии МУНТ, степень диспергации зависит от времени диспергации, при этом увеличение времени диспергации приводит к повторной коагуляции углеродных нанотрубок (рис. 2, *c*), что снижает эффективность дисперсии.

В процессе диспергации углеродные нанотрубки разделялись на единичные, при этом поверхность нанотрубок покрывалась слоем ПАВ с созданием гидроксильрованных отрицательно заряженных слоев.

Результаты физико-механических показателей газосиликата, модифицированного дисперсией МУНТ в сочетании с гидроксидом алюминия $Al(OH)_3$, представле-

For the dispergation of multi-walled carbon nanotubes an installation [6] has been designed and assembled to disperse Graphistrength™ C-100 carbon nanotubes in aqueous solution of «Relamiks» superplasticizer of circular mode (Fig. 1). «VTG 2.2 kW» vortex heat generator (Fig. 1, *b*) produced by «VTG- Service» company (Izhevsk) was used as a cavitation generator. The effect of hydrodynamic cavitation occurs in the working zone of the vortex heat generator in the interaction of liquid flows between themselves and a rotating part of the machine.

Due to hydrodynamic cavitation Graphistrength™ CNT C-100 aqueous dispersion in «Relamiks» surfactant solution and aluminum hydroxide $Al(OH)_3$ was made. Time of dispergation was 50 min.

As it can be seen from the photographs of the MWCNT dispersion microstructure (Fig. 2) the dispergation degree depends on the dispergation time, in this case increasing the dispergation time leads to re-coagulation of carbon nanotubes (Fig. 2, *c*), which decreases the dispersion efficiency.

In the process of dispergation carbon nanotubes divided into single and their surface was coated with a surfactant layer, hydroxylated negatively charged layers being formed.

The results of the physical and mechanical indicators of gas silicate modified with MWCNT dispersion in combination with aluminum hydroxide $Al(OH)_3$ are shown in Table 1. The additive containing $Al(OH)_3$ and CNT is prepared with a hydrodynamic cavitator.

Based on the parameters listed in Table 1, modifying gas silicate with MWCNT dispersion in combination with aluminum hydroxide can significantly reduce the thermal conductivity of gas silicate products, but in this case the strength and average density of gas silicate decrease which was also noted

Таблица 1
Table 1

Наименование изделия Product name	Плотность в сухом состоянии, кг/м ³ Density in dry state, kg/m ³		Прочность при сжатии в сухом состоянии, МПа Compressive resistance in dry state, MPa		Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С) Heat conduction coefficient, W/(m·°C)	
	Изделие с нанотрубками Product with nanotubes	На ЗЯБ In Cellular Concrete Plant	Изделие с нанотрубками Product with nanotubes	На ЗЯБ In Cellular Concrete Plant	Изделие с нанотрубками Product with nanotubes	На ЗЯБ In Cellular Concrete Plant
H15.14т-8т № 1 N15.14т-8т № 1	574	580	3,5	3,6	0,1011	0,1288
H15.14т-8т № 2 N15.14т-8т № 2	582	580	3,1	3,6	0,1089	0,1288

ны в табл. 1. Добавка, содержащая $Al(OH)_3$ и УНТ, приготовлена на гидродинамическом кавитаторе. Исходя из показателей, приведенных в табл. 1, модифицирование газосиликата дисперсией МУНТ совместно с гидроксидом алюминия может существенно понизить теплопроводность изделий из газосиликата, но при этом происходит снижение прочности и средней плотности газосиликата, что также отмечалось в работе [4]. В составе комплексной добавки для повышения прочности газосиликата использовался микрокремнезем МК-85.

Микрокремнезем МК-85 является техногенным продуктом металлургического производства при выплавке ферросилиция (ТУ 14-106-709–2004 «Микрокремнезем конденсированный»). Химический состав представлен в табл. 2.

По данным рентгенофазового анализа, диоксид кремния в МК представлен в основном аморфной модификацией, что определяет роль МК в механизме взаимодействия с гидроксидом кальция и продуктами гидратации минералов цемента.

В связи с высокой дисперсностью частиц при хранении микрокремнезем подвергается уплотнению и агрегации частиц. При анализе дисперсности без предварительной диспергации средний размер агрегированных частиц микрокремнезема составляет в среднем 20 мкм (рис. 3, а), поэтому перед применением микрокремнезема в качестве модифицирующей добавки необходима диспергация агрегированных частиц, при этом средний размер частиц составляет 300 нм (рис. 3, б). Такая гранулометрия и значительной удельной поверхности зерен аморфного кремнезема обуславливают высокие пуццолановые свойства и влияние микрокремнезема на свойства газобетона. Кремнезем в таком виде активно вступает в реакцию с гидроксидом кальция, увеличивая объем гидратированных силикатов кальция типа CSH (рис. 4, б).

Существенным фактором, влияющим на физико-механические свойства газобетона, является технология введения микрокремнезема. Для совместного использования дисперсий МУНТ с микрокремнеземом МК-85 готовились пасты при двукратном механическом перемешивании. На начальном этапе приготовления паст дисперсия МУНТ перемешивалась в смесителе с низким количеством оборотов для создания промежуточной пасты, которая затем подвергалась интенсивному смешиванию в промышленном высокоскоростном бисерном смесителе.

Однородное распределение частиц микрокремнезема с МУНТ во всем объеме приготовленной смеси газобетона достигалось при предварительном совместном смешивании алюминиевой суспензии и пасты. Учитывая, что суспензия алюминиевой пудры готовится с использованием ПАВ в виде сульфанола, а дисперсия МУНТ «Реламикс», при перемешивании комплексной

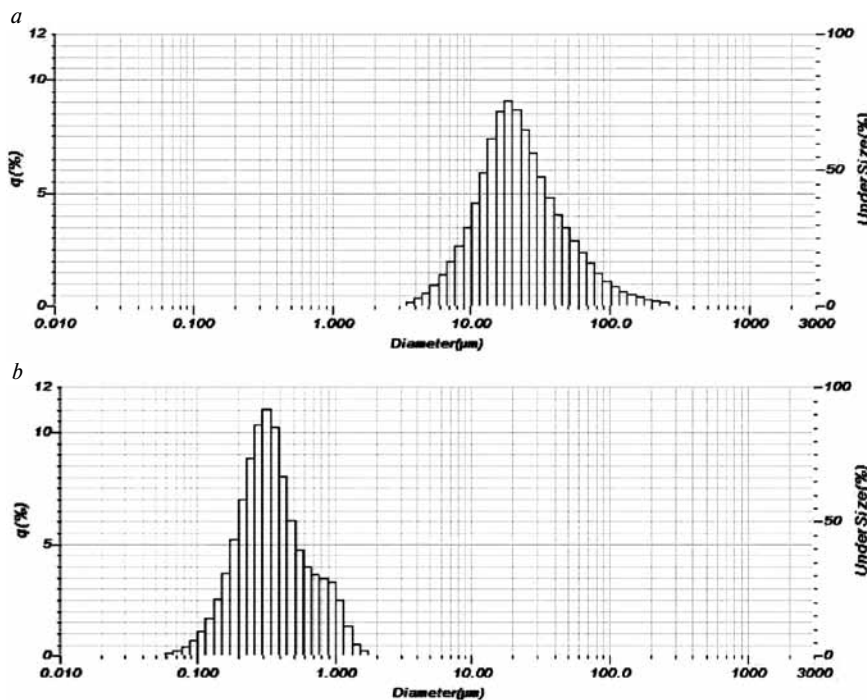


Рис. 3. Анализ дисперсности микрокремнезема: а – без ультразвуковой обработки, б – после ультразвуковой диспергации в течение 6 мин

Fig. 3. Analysis of silica fume dispersity: a – without ultrasound treatment, b – after ultrasound dispergation during 6 min

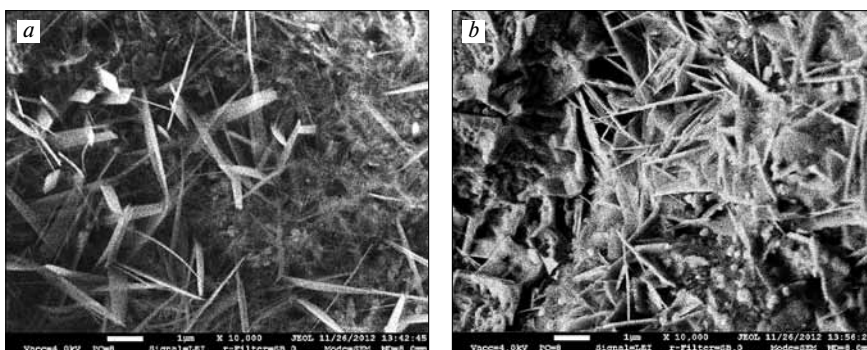


Рис. 4. Микроструктура межпорочных перегородок газосиликата: а – контрольный состав; б – газосиликат, модифицированный комплексной добавкой на основе МУНТ и МК-85

Fig. 4. Microstructure of partitions between times in aerated concrete: a – control structure; b – aerated concrete, modified by the complex additive on the basis of MWCNT and MK-85

Таблица 2
Table 2

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C	S
90–92%	0,68%	0,69%	0,85%	1,01%	0,61%	1,23%	0,98%	0,26%

in [4]. The complex additive for improving the strength of gas silicate was MK-85 silica fume.

MK-85 silica fume is an industrial product of metallurgical production of ferrosilicon smelting (Specifications 14-106-709–2004 «Condensed silica fume»). The chemical composition is shown in Table 2.

According to the X-ray analysis, silicon dioxide in silica fume is mainly in amorphous modification, which defines the role of the silica fume in the mechanism of interaction with calcium hydroxide and products of cement minerals hydration.

Due to the high dispersion of particles, during its storage silica fume undergoes compaction and aggregation of particles. The analysis of dispersity without prior dispergation

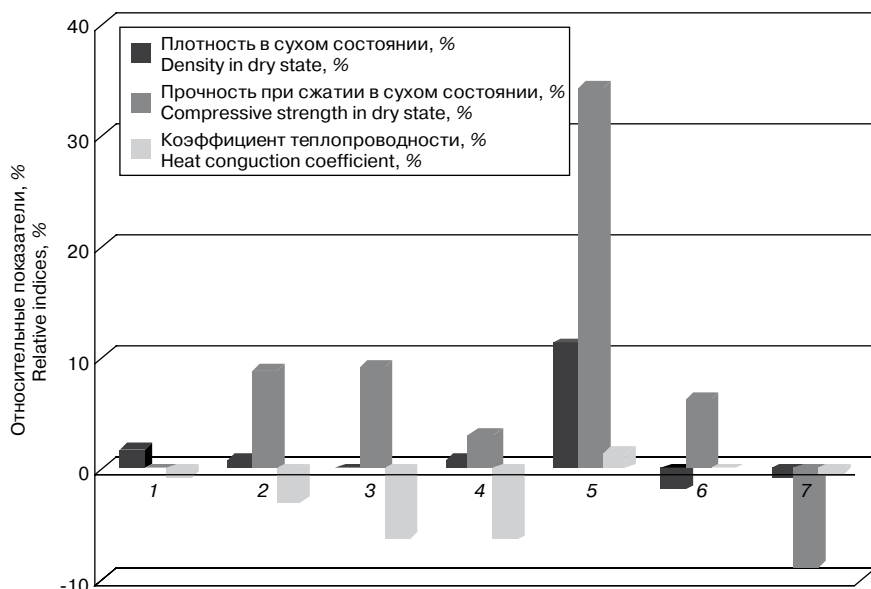


Рис. 5. Зависимость физико-механических показателей газосиликата от содержания пасты (в % от массы цемента): 1 – 5% микрокремнезема от массы ПЦ; 2 – 0,0005% пасты; 3 – 0,001% пасты; 4 – 0,001% пасты и 5% микрокремнезема от массы ПЦ; 5 – 0,005% пасты; 6 – 0,005% пасты и 5% микрокремнезема от массы ПЦ, 7 – 0,01% пасты

Fig. 5. Dependence of physical and mechanical indices of gas silicate on paste content (% from cement mass): 1 – 5% silica fume from Portland cement mass; 2 – 0,0005% paste; 3 – 0,001% paste; 4 – 0,001% paste and 5% silica fume from Portland cement mass; 5 – 0,005% paste; 6 – 0,005% paste and 5% silica fume from Portland cement mass; 7 – 0,01% paste

добавки, включающей пасту на основе МУНТ и микрокремнезема, достигается получение однородной суспензии, которая вводится в газобетонную смесь при ее перемешивании в смесителе.

При введении микрокремнезема совместно с цементом в приготовлении газобетонной смеси поризация ее идет значительно медленнее, а полученные изделия приобретают повышенную среднюю плотность, что значительно повышает теплопроводность готовых изделий. Такой эффект связан с высокой активностью микрокремнезема, который связывает большое количество гидроксида кальция на начальном этапе формирования структуры газобетона; при этом оставшегося свободного гидроксида кальция недостаточно для реакции с алюминиевой пудрой, обеспечивающей образование водорастворимых силикатов.

Анализ показателей прочности и теплопроводности изделий из газобетона, модифицированного пастой на основе дисперсии МУНТ, и микрокремнезема, показывает возможность улучшения изделий из модифицированного газосиликата.

Результаты физико-механических показателей газосиликата, модифицированного микрокремнеземом и пастой, включающей МУНТ концентрацией 0,14% и МК-95 с содержанием 64,6%, представлены на рис. 5.

Таким образом, снижение теплопроводности газосиликата с одновременным повышением прочности достигается при модификации газосиликатных изделий за счет модификации пастой в количестве 0,0005–0,001%, приготавливаемой на основе дисперсии МУНТ с микрокремнеземом. Комплексная добавка на основе дисперсии многослойных углеродных нанотрубок в сочетании с микрокремнеземом МК-85 влияет на процесс гидратации и формирования структуры автоклавного газобетона.

Список литературы

- Jadvyga Keriene, Modestas Kligys, Antanas Laukaitis, Grigory Yakovlev, Algimantas Špokauskas, Marius Aleknevicius. The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and

shows the average size of aggregated particles of silica fume as 20 microns (Fig. 3, a), therefore before using silica fume as a modifying additive dispersion of aggregated particles is required, the average particle size being 300 nm (Fig. 3, b). Such grading and large specific surface area of amorphous silicon dioxide grains cause high pozzolanic properties and the effect of silica fume on the properties of aerated concrete. Such silicon dioxide actively reacts with calcium hydroxide increasing the amount of CSH-type hydrated silicates (Fig. 4, b).

A significant factor affecting the physical and mechanical properties of aerated concrete is the technology of adding silica fume. Pastes were produced with double mechanical stirring for combined use of MWCNT dispersions with MK-85 silica fume. At the initial stage of producing pastes MWCNT dispersion was stirred in a mixer with a low turning number to produce an intermediate paste, which was then subjected to intensive mixing in a high speed industrial beaded mixer.

Uniform distribution of silica fume particles with MWCNT throughout the

prepared aerated concrete mixture was achieved at the preliminary joint mixing of aluminum suspension and paste. Given that aluminum powder suspension is produced with using surfactants (sulphanol) and «Relamiks» MWCNTs dispersion – while stirring the complex additive comprising a paste based on MWCNTs and silica fume, a homogeneous suspension is obtained, which is then added to aerated concrete mixture while stirring it in a mixer.

When adding silica fume with cement while preparing porous aerated concrete mixture, concrete aerating is much slower, and the products acquire increased average density, which significantly increases the thermal conductivity of the ready products. This effect is associated with high activity of silica fume, which binds a large amount of calcium hydroxide in the initial stage of formation of aerated concrete structure, while the remaining free calcium hydroxide is not enough for the reaction with aluminum powder which provides hydrogen genesis and blow out of silicate aerated concrete.

The analysis of strength and thermal conductivity of products made of aerated concrete modified with paste based on MWCNTs dispersion and silica fume shows the possibility of improving the products made of modified gas silicate

The results of physical and mechanical indices of gas silicate modified with silica fume and MWCNTs paste with concentration of 0,14% and МК-95 with the content of 64,6% are shown in Fig. 5.

Thus, the reduction of thermal conductivity of gas silicate with the simultaneous increase of strength is achieved by modifying silicate products with pasta of 0,0005–0,001%, based on MWCNTs dispersion with silica fume. Complex additive based on multi-walled carbon nanotubes dispersion in combination with МК-85 silica fume affects the process of hydration and formation of structure of autoclaved aerated concrete.

References

- Jadvyga Keriene, Modestas Kligys, Antanas Laukaitis, Grigory Yakovlev, Algimantas Špokauskas, Marius Aleknevicius. The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and

- autoclaved aerated concretes // *Construction and Building Materials*. 2013. V. 49. P. 527–535.
- Laukaitis A, Keriene J, Kligys M, Mikulskis D, Lekunaite L. Influence of amorphous nanodispersive SiO₂ additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. *Mater Sci (Medžiagotyra)* 2010. 16(3):257–63.
 - Korzhenko A., Havel M., Gaillard P., Yakovlev G.I., Pervuchin G.N., Oreshkin D.V. *Procede D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable*. Patent № 2 969 143. С 04 В 16/12 (2012.01), С 04 В 28/00. Bulletin 12/25 pub. 22.06.12.
 - Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А. Бурьянов А.Ф., Керене Я., Маева И.С., Хазеев Д.Р., Пудов И.А., Сеньков С.А. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 25–29.
 - Grigory Yakovlev, Grigory Pervushin, Irina Maeva, Jadvyga Keriene, Igor Pudov, Arina Shaybadullina, Alexander Buryanov, Alexander Korzhenko, Sergey Senkov. Modification of Construction Materials with Multi-Walled Carbon Nanotubes / 11th International Conference on Modern Building Materials, Structures and Techniques, MBMST 2013 // *Procedia Engineering* 57 (2013). P. 407–413.
 - Пудов И.А. *Наномодификация портландцемента водными дисперсиями углеродных нанотрубок*. Дисс. ... канд. техн. наук. Казань, 2013, 185 с.
- autoclaved aerated concretes. *Construction and Building Materials*. 2013. V. 49. Pp. 527–535.
- Laukaitis A, Keriene J, Kligys M, Mikulskis D, Lekunaite L. Influence of amorphous nanodispersive SiO₂ additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. *Mater Sci (Medžiagotyra)* 2010;16(3):257–63.
 - Korzhenko A., Havel M., Gaillard P., Yakovlev G.I., Pervuchin G.N., Oreshkin D.V. *Procede D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable*. Patent № 2 969 143. С 04 В 16/12 (2012.01), С 04 В 28/00. Bulletin 12/25 pub. 22.06.12.
 - Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Buryanov A.F., Kerenem Ya. Maeva I.S., Khazeev D.R., Pudov I.A., Senkov S.A. Applying multi-walled carbon nanotubes dispersion for producing silicate autoclaved aerated concrete. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2013. No 2. Pp. 25–29.
 - Grigory Yakovlev, Grigory Pervushin, Irina Maeva, Jadvyga Keriene, Igor Pudov, Arina Shaybadullina, Alexander Buryanov, Alexander Korzhenko, Sergey Senkov. Modification of Construction Materials with Multi-Walled Carbon Nanotubes. 11th International Conference on Modern Building Materials, Structures and Techniques, MBMST 2013. *Procedia Engineering* 57 (2013). Pp. 407–413.
 - Pudov I.A. *Nanomodification of Portland cement with aqueous dispersions of carbon nanotubes*. Diss. ... Candidate of Technical Sciences. PhD. Kazan, 2013, 185 p.

Реклама

ТОРГОВЫЙ ДОМ
ИНТА-СТРОЙ

ООО «ТД «ИНТА-СТРОЙ», 644113, Омск, ул. 1-я Путевая, 100
Тел.: (3812) 35 65 44, 35 65 45. E-mail: info@inta.ru, Http: www.inta.ru

ОБОРУДОВАНИЕ «ИНТА-СТРОЙ» ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

СМЕСИТЕЛЬ-ГРАНУЛЯТОР «КАСКАД-16»



Основные характеристики:

- производительность, т/ч – 50;
- мощность, кВт – 160;
- габариты (дл., шир., выс.), мм – 4887, 2650, 1505;
- масса, кг – 8400.

Назначение

- Промышленная подготовка сырья для пластического формования и полусухого прессования кирпича.
- «Каскад-16» может использоваться в других отраслях, где необходимо тщательное смешение компонентов с высокой степенью гомогенизации.
- Производство цветного кирпича.

Преимущества:

- глубокая переработка сырья;
- высокая степень гомогенизации;
- улучшение характеристик сырья;
- гранулирование;
- камневыведение;
- возможность использования отходов (зола ТЭЦ, граншлак и прочее).

МЫ ЗВЕНЬЯ ОДНОЙ ЦЕПИ

УДК 6-022.532

Г.И. ЯКОВЛЕВ¹, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru), А.И. ПОЛИТАЕВА¹, бакалавр, А.В. ШАЙБАДУЛЛИНА¹, магистр, А.Ф. ГОРДИНА¹, магистр, Т.А. АБАЛТУСОВА¹, студент; Г.Д. ФЕДОРОВА², канд. техн. наук (fedorovagd@mail.ru)

¹ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426096, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7);

² Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова (677000, Якутск, ул. Белинского, 58)

Устойчивость водных дисперсий многослойных углеродных нанотрубок

Исследована устойчивость водных дисперсий многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) физико-химическими методами. Установлено, что при длительном диспергировании углеродных нанотрубок Masterbatch CW 2–45 в высокоскоростном смесителе роторного типа происходит расслоение дисперсии на МУНТ и карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ). При удалении КМЦ с поверхности МУНТ происходит повторная коагуляция нанотрубок, что снижает эффективность дисперсии при модификации строительных материалов и сокращает их устойчивость во времени.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, суспензии, микроструктура, ИК-спектральный анализ, диспергирование.

G.I. YAKOVLEV¹, Doctor of Technical Sciences (gyakov@istu.ru), A.I. POLITAEVA¹, bachelor, A.V. SHAIBADULLINA¹, master, A.F. GORDINA¹, master, T.A. ABALTUSOVA¹, student; G.D. FEDOROVA², Candidates of Technical Sciences (fedorovagd@mail.ru)

¹ The M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7 Studencheskaya street, Izhevsk, 426069, Russian Federation);

² The M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (58, Belinskogo street, Yakutsk, 677000, Russian Federation)

Stability of aqueous dispersions of multi-walled carbon nanotubes

It was investigated the stability of aqueous dispersions of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) using physico-chemical methods. It has been established that prolonged dispersing carbon nanotubes Masterbatch CW 2–45 in high-speed rotary mixer occurs bundle on the dispersion of MWCNTs and carboxymethyl cellulose (CMC). If you delete a CMC from the surface of MWCNTs occurs re-coagulation nanotubes, which reduces the efficiency of dispersion in the modification of building materials and decreases their resistance in time.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, suspension, microstructure, IR spectral analysis, dispergation

Одним из наиболее перспективных направлений улучшения физико-механических свойств строительных материалов является введение в материал различных наносистем, в частности многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). В работе [1] отмечается, что введение их дисперсии в силикатный газобетон позволяет стабилизировать микроструктуру газосиликата, обеспечивая однородность пор по размерам и равномерность их распределения в объеме материала. Вследствие этого увеличивается прочность и долговечность и улучшаются теплотехнические характеристики газобетона. В работе [2] показано, что применение нанодисперсных углеродных добавок в качестве модификатора в ангидритовых композициях позволяет получить плотную, малодефектную структуру кристаллогидратов, что приводит к повышению механической прочности и водостойкости материала.

One of the most promising directions of improving the physical and mechanical properties of construction materials is adding various nanosystems, including multi-walled carbon nanotubes. Study [1] notes that adding their dispersion to silicate aerated concrete stabilizes gas silicate microstructure, ensuring the uniformity of pore size and their distribution in the material. This increases the strength and durability as well as improves thermal performance of aerated concrete. Study [2] shows that using nanodispersed carbon additives as a modifier in anhydrite compositions provides a dense, low-defect structure of crystalline hydrates, which leads to the increased mechanical strength and water resistance of the material. However, the effective application of multi-walled carbon nanotube dispersions requires the solution of the problem connected with partial separation of carbon nanotubes

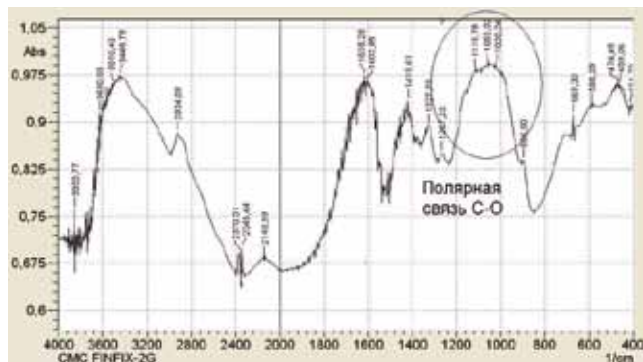


Рис. 1. ИК-спектр поглощения карбоксиметилцеллюлозы
Fig. 1. IR-spectrum of absorption of carboxymethyl cellulose

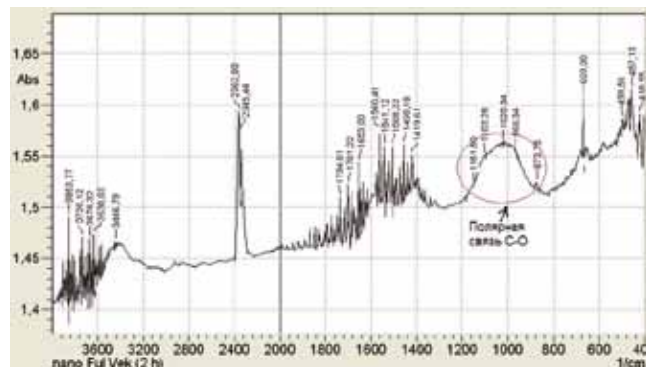


Рис. 2. ИК-спектр суспензии, обработанной в течение 2 ч
Fig. 2. IR-spectrum of suspension being treated for 2 hours

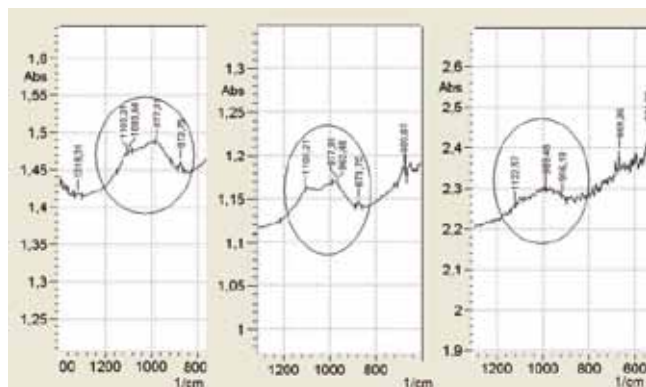


Рис. 3. ИК-спектры суспензий, обработанных в течение 4, 6, 8 ч в интервале 925–1225 см⁻¹
 Fig. 3. IR spectrum of suspensions being treated for 4, 6, 8 hours in the considered interval

Однако для эффективного применения дисперсий многослойных углеродных нанотрубок необходимо решить проблему, связанную с неполным разделением углеродных нанотрубок на отдельные частицы в водной дисперсионной среде [3], а также проблему стабилизации наноструктур в объеме дисперсии в процессе хранения. МУНТ очень активны и их седиментационная устойчивость в жидкости достаточно мала. Это подтверждается сильной когезией наноструктур в дисперсиях. Наночастицы с исходным размером 6–20 нм объединяются в гранулы размерами 400–900 мкм [4].

Решением проблемы стабилизации суспензий является адсорбционно-сольватный слой на поверхности нанотрубок, который препятствует их сближению. Для ограничения коагуляции лучшим вариантом является использование поверхностно-активных веществ (сурфактантов) [5]. Их введение приводит к понижению поверхностной межфазной энергии и облегчает диспергирование. Для дезинтеграции крупных агломератов частиц нанотрубок требуется длительное и интенсивное внешнее воздействие, например ультразвуковая обработка или обработка в высокоскоростном смесителе роторного типа [6].

Исследовались многослойные углеродные нанотрубки Graphistrength™ Masterbatch CW 2-45 французской компании «Аркема» (Arkema). Данный продукт представляет собой гранулированную диспергированную смесь многослойных углеродных нанотрубок в среде карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), содержащей 45% МУНТ.

Привитые функциональные группы на основе карбоксиметилцеллюлозы являются сурфактантом для МУНТ. Адсорбируясь на межфазной границе нанотрубки – вода, КМЦ уменьшает поверхностное натяжение воды на поверхности наночастиц, что не позволяет агрегировать им в более крупные образования.

Для анализа степени дисперсности и устойчивости во времени были отобраны образцы суспензий с различным временем диспергирования.

Карбоксиметилцеллюлоза является простым эфиром целлюлозы. В интервале частот от 925 до 1225 см⁻¹ в спектре появляется интенсивная полоса поглощения, которая характерна простым эфирам, связанная с участием в колебании полярной связи С–О (рис. 1) [7].

На ИК-спектре суспензии, диспергированной в течение 2 ч, имеется характеристическая полоса поглощения в интервале от 925 до 1225 см⁻¹, соответствующая колебанию полярной связи С–О в простом эфире (рис. 2). Это связано с тем, что адсорбционно-сольватный слой сохранен на поверхности МУНТ, поэтому колебания в этом интервале спектра дают молекулы карбоксиметилцеллюлозы.

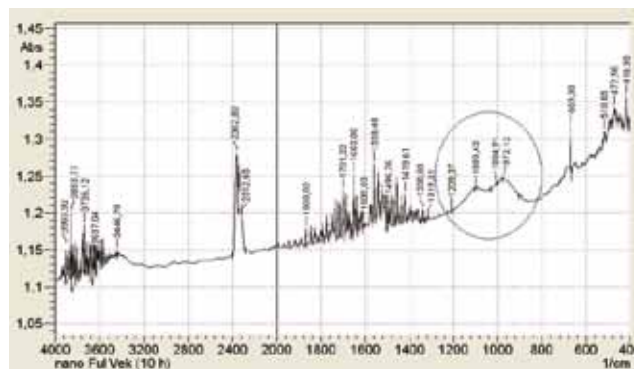


Рис. 4. ИК-спектр суспензии, обработанной в течение 10 ч
 Fig. 4. IR spectrum of suspension being treated for 10 hours

into individual particles in the aqueous dispersion medium [3] as well as the problem of stabilizing nanostructures in dispersion while being stored. MWCNTs are very active and their sedimentation stability in liquid is quite low. This is confirmed by the strong cohesion of nanostructures in dispersions. Study [4] notes that nanoparticles of initial size of 6–20 nm merge into granules of 400–900 μm [4].

The solution of the problem of stabilizing suspensions is adsorbing and solvent layer on the surface of nanotubes which prevents their approximation. The best variant to limit coagulation is to use surfactants [5]. Their adding results in lowering the interfacial surface energy and facilitates dispersion. Disintegration of large agglomerates of nanotube particle requires long and intensive external influence, for example, ultrasonic treatment or treatment in a high speed rotary mixer [6].

Graphistrength™ Masterbatch CW 2-45 multi-walled carbon nanotubes of «Arkema» French chemical company were studied. This product is a granular dispersed mixture of multi-walled carbon nanotubes in carboxymethyl cellulose (CMC) with 45% of MWCNTs.

The grafted functional groups based on carboxymethyl cellulose are surfactant for MWNTs. Being adsorbed on the nanotube – water interface, CMC reduces the surface tension of water on the surface of nanoparticles, which prevents them from aggregating into larger units.

To analyze the degree of dispersity and stability over time the samples of suspensions with different dispersion time were selected.

Carboxymethyl cellulose is cellulose ether. In the frequency range from 925 to 1225 cm⁻¹ in the spectrum an intense adsorption band appears which is typical for ethers and connected with fluctuation of the C–O polar bond (Fig. 1) [7].

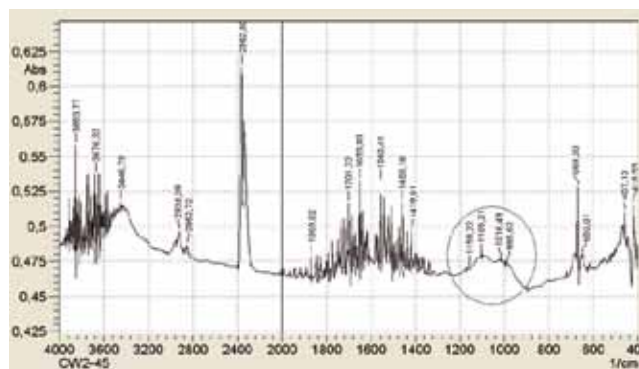


Рис. 5. ИК-спектр МУНТ Masterbatch CW 2-45 (слева направо)
 Fig. 5. IR spectrum of Masterbatch CW 2-45 MWCNTs (from left to right)

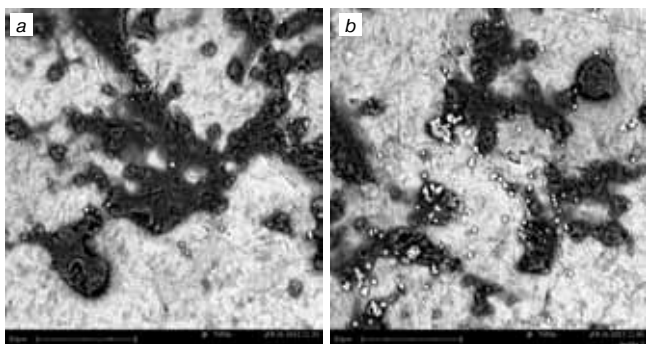


Рис. 6. Микроструктура суспензий при 7500-кратном увеличении, приготовляемых в течение: а – 2 ч, б – 4 ч
 Fig. 6. Suspension microstructure at 7500-time magnification being prepared for: a – two hours, b – four hours

Однако в спектрах суспензий, диспергированных в течение 6, 8, 10 ч, происходит постепенное изменение интенсивности линий поглощения в рассматриваемом интервале (рис. 3).

Сравнивая ИК-спектры дисперсии 10 ч диспергирования и МУНТ Masterbatch CW 2-45, можно сделать вывод, что спектры в этой части имеют сходство по интенсивности поглощения (рис. 4, 5). Отсутствует полоса поглощения полярной связи С–О, свойственная простым эфирам целлюлозы – карбоксиметилцеллюлозе. Это связано с тем, что сольватная оболочка КМЦ постепенно разрушается.

КМЦ, адсорбируясь на поверхности нанотрубок, ослабляет межмолекулярные связи и снижает поверхностное натяжение воды, тем самым не позволяя частицам нанотрубок агрегировать в более крупные клубки и гранулы. Уменьшение, вплоть до удаления, сольватного слоя КМЦ приводит к образованию крупных конгломератов нанотрубок, что является нежелательным в дисперсиях.

Таким образом, суспензия, обработанная в течение 2 ч в смесителе, является наиболее эффективной, однако для достоверной интерпретации данных, полученных в результате ИК-спектрального анализа, были проведены исследования под растровым электронным микроскопом и синхронный термический анализ.

На снимке микроструктуры суспензии, диспергированной в течение 2 ч (рис. 6, а), отсутствуют крупные конгломераты КМЦ, так как молекулы КМЦ тонким слоем распределены на поверхности нанотрубок. Поэтому не происходит зарядка исследуемой поверхности электронным пучком.

На снимке микроструктуры дисперсии, обработанной в течение 4 ч в высокоскоростном бисерном смеси-

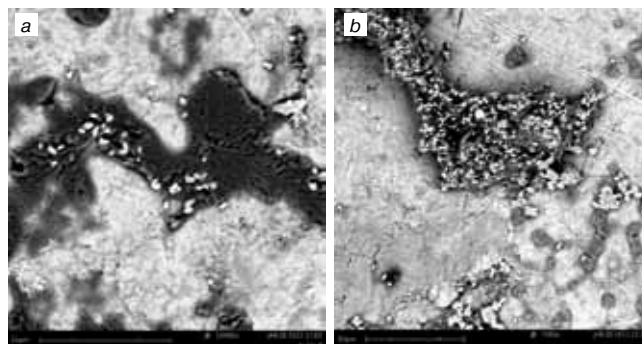


Рис. 7. Микроструктура суспензий при 7500-кратном увеличении, приготовляемых в течение: а – 8 ч; б – 10 ч
 Fig. 7. Microstructure of suspension at 7500-time magnification being prepared for: a – eight hours; b – ten hours

The IR spectrum of suspension being dispersed for two hours has a characteristic adsorption band from 925 to 1225 cm^{-1} associated with the fluctuation of the C–O polar bond in ether (Fig. 2). This is due to the fact that the adsorption and solvent layer stays on MWCNT surface, therefore, fluctuations in this spectrum interval provide carboxymethyl cellulose molecules.

However, the spectra of suspensions being dispersed for 6, 8, 10 hours see a gradual change in the intensity of the absorption lines in the considered interval (Fig. 3).

Comparing the IR spectra of dispersion of 10-hour dispersion and MWCNT Masterbatch CW 2-45, it can be concluded that the spectra in this part are similar in terms of absorption intensity (Fig. 4, 5). There is no adsorption band of C–O polar bond common for cellulose ethers – carboxymethyl cellulose. This is due to the fact that the CMC solvent shell is destroyed.

Being adsorbed on the nanotube surface, CMC weakens the intermolecular bonds and reduces the surface tension of water, thereby preventing nanotubes particles from aggregating into larger granules and coils. Reduction up to removal of the solvent CMC layer causes nanotubes to form larger conglomerates which is undesirable in dispersions.

Thus, the suspension treated for 2 hours in a mixer, is the most effective, however, the accurate interpretation of the IR-spectral analysis data required the study with a scanning electron microscope and simultaneous thermal analysis.

The picture of suspension microstructure being dispersed for two hours (Fig. 6, a) has no large CMC conglomerates as CMC molecules are distributed on the nanotubes surface with a thin layer, therefore the studied surface is not charged with the electron beam.

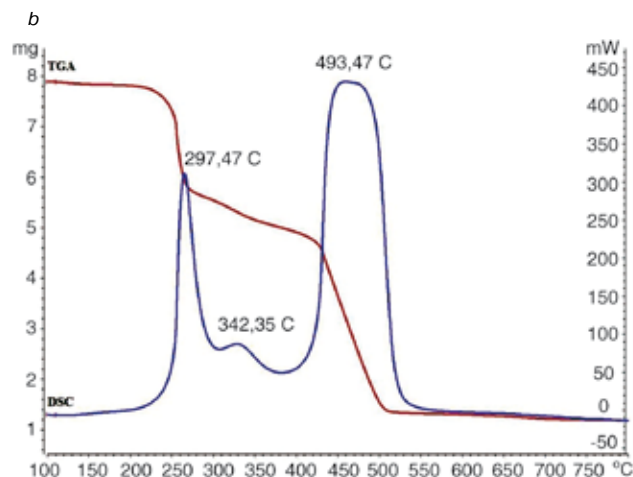
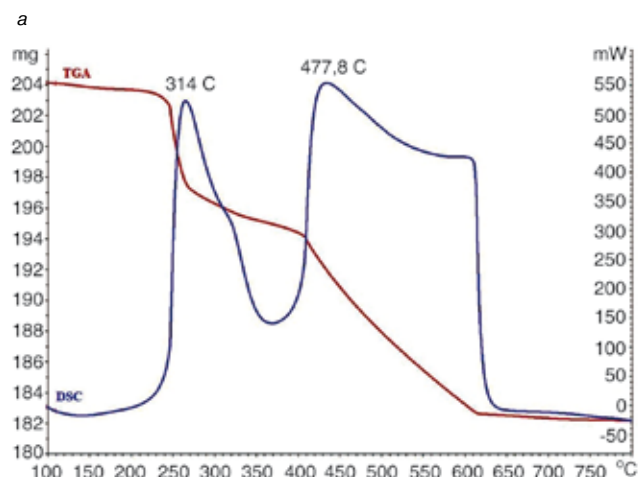


Рис. 8. Кривая ДТА суспензии, обработанной в смесителе в течение: а – 2 ч; б – 6 ч
 Fig. 8. DTA curve of suspension being treated in mixer: a – for 2 hours; b – for 6 hours

теле, можно увидеть частичное отторжение конгломератов КМЦ за счет их расслоения по поверхности нанотрубок (рис. 6, б). С увеличением времени диспергирования суспензий нанотрубок на снимках микроструктуры можно увидеть увеличение количества и размеров конгломератов КМЦ на поверхности МУНТ (рис. 7, а). Анализ микроструктуры суспензии, обработанной в течение 10 ч в смесителе (рис. 7, б), показал, что нанотрубки полностью покрыты коагулированными частицами КМЦ.

Разделение МУНТ Masterbatch CW 2-45 на конгломераты КМЦ и углеродные нанотрубки подтверждается результатами дифференциально-термического анализа. Деструкция КМЦ в суспензии, диспергированной в течение 2 ч, происходит при температуре 314°C (рис. 8, а), суспензии, диспергированной в течение 6 ч – при 297°C (рис. 8, б).

Углерод, образовавшийся вследствие деструкции КМЦ, стимулирует окисление углеродных нанотрубок с полным их выгоранием при температуре 493°C. В то же время МУНТ в дисперсии с временем обработки 2 ч подвергаются полной деструкции при температуре 600°C. Термограмма дополнительно подтверждает расслоение дисперсии на составляющие (КМЦ и МУНТ) в процессе длительной, свыше 2 ч, обработке в диспергаторе.

Следовательно, длительное диспергирование углеродных нанотрубок Masterbatch CW 2-45 отрицательно влияет на качество дисперсии МУНТ. При увеличении времени диспергирования происходит расслоение дисперсии на МУНТ и КМЦ. С удалением КМЦ с поверхности МУНТ происходит повторная коагуляция нанотрубок в более крупные клубки и гранулы, что снижает эффективность дисперсии при модификации строительных материалов и сокращает их устойчивость во времени.

The picture of the dispersion microstructure being treated for 4 hours in a high speed bead mixer shows partial rejection of CMC conglomerates due to their segregation over the nanotubes surface (Fig. 6, b). The dispergation time of nanotube suspensions being increased, the pictures of microstructure show the increase of the number and size of CMC conglomerates on the MWCNTs surface of (Fig. 7, a). The analysis of the suspension microstructure being treated for 10 hours in a mixer (Fig. 7, b) shows that nanotubes are completely coated with coagulated CMC particles.

The settling of Masterbatch CW 2-45 MWCNTs into CMC conglomerates and carbon nanotubes is confirmed by the results of differential thermal analysis. The destruction of CMC in the suspension being dispergated for two hours occurs at the temperature of 314°C (Fig. 8, a), the suspension being dispergated for six hours – 297°C (Fig. 8, b).

At the same time, carbon formed as a result of CMC destruction stimulates oxidation of carbon nanotubes with their full burn at 493°C. Withal, MWCNTs in the dispersion being treated for 2 hours undergo their complete destruction at 600°C. This thermogram additionally confirms the dispersion settling into components (CMC and MWCNTs) for more than two hours of treatment in the disperser.

Therefore, long dispergation of Masterbatch CW 2-45 carbon nanotubes negatively affects the quality of the MWCNT dispersion. The dispergation time being increased, the dispersion settles into MWCNTs and CMC. Thus, CMC being removed from the MWCNT surface, reoagulation of nanotubes into larger coils and granules occurs, which reduces the efficiency of dispersion while modifying construction materials and decreases their resistance over time.

Список литературы

1. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Керене Я., Маева И.С., Хазеев Д.Р., Пудов И.А., Сеньков С.А. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 25–30.
2. Маева И.С., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Корженко А., Мачюлайтис Р. Модификация ангидритовых композиций многослойными углеродными нанотрубками // *Строительные материалы*. 2010. № 7. С. 25–27.
3. Пудов И.А., Яковлев Г.И., Лушникова А.А., Изряднова О.В. Гидродинамический способ диспергации многослойных углеродных нанотрубок при модификации минеральных вяжущих // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2011. № 2. С. 285–293.
4. Маева И.С., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Пустовгар А.П. Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками // *Строительные материалы*. 2009. № 6. С. 4–5.
5. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б. и др. *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах*. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2007. 528 с.
6. Дерягин Б.В. Электромагнитная природа молекулярных сил // *Природа*. 1962. № 4. С. 16.
7. Роговин З.А. *Химия целлюлозы*. М.: Химия, 1972. 520 с.

References

1. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., Bur'yanov A.F., Kerene Ya., Maeva I.S., Khazeev D.R., Pudov I.A., Sen'kov S.A. Applying multi-layered carbon nanotubes dispersions in producing autoclaved silicate cellular concrete. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 2. Pp. 25–30 (in Russian).
2. Maeva I.S., Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Bur'yanov A.F., Korzhenko A., Machyulaitis R. Modification of Anhydrite Compositions with Multilayer Carbon Nanotubes. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2010. No. 7. Pp. 25–27 (in Russian).
3. Pudov I.A., Yakovlev G.I., Lushnikova A.A., Izryadnova O.V. Hydrodynamical method of dispergating multi-walled carbon nanotubes while modifying mineral binders. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2011. No. 2. Pp. 285–293 (in Russian).
4. Maeva I.S., Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Bur'yanov A.F., Pustovgar A.P. Structuring anhydrite matrix with nano dispersed modifying additives. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2009. No. 6. Pp. 4–5 (in Russian).
5. Kholmberg K., Iensson B., Kronberg B. i dr. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i polimery v vodnykh rastvorakh [Surfactants and polymers in aqueous solutions]*. M.: BINOM. Lab. znanii, 2007. 528 p. (in Russian).
6. Deryagin B.V. Electromagnetic character of molecular forces. *Priroda*. 1962. No. 4. Pp. 16 (in Russian).
7. Rogovin Z.A. *Khimiya tsellyulozy [Chemistry of cellulose]*. M.: Khimiya, 1972. 520 p. (in Russian).

УДК 691.175

И.А. СТАРОВОЙТОВА¹, канд. техн. наук (irina-starovoitova@yandex.ru), В.Г. ХОЗИН¹, д-р техн. наук, А.А. КОРЖЕНКО², канд. хим. наук, Р.А. ХАЛИКОВА¹, инженер, Е.С. ЗЫКОВА¹, инженер

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

² Исследовательский центр корпорации «Аркема» (г. Лак, Франция)

Структурообразование в органо-неорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок

Представлены результаты структурных исследований гибридных связующих, модифицированных углеродными нанотрубками. Фазовая структура жидких связующих была изучена методом оптической микроскопии. Исследования фазовой структуры отвержденных композитов и ее элементного состава проводили на сканирующем электронном микроскопе. Для изучения кинетики протекающих реакций, идентификации образующихся органических соединений и степени конверсии – NCO-групп был использован метод ИК-спектроскопии. УНТ при введении в гибридные связующие концентрируются на границе раздела фаз, что приводит к образованию меньшего количества полиуретана и согласуется с данными ИК-спектроскопии. Введение УНТ в состав связующих способствует интенсификации процессов отверждения и приводит к формированию более однородной и тонкодисперсной фазовой структуры эмульсий и отвержденных композитов.

Ключевые слова: органо-неорганические гибридные связующие, модифицирование, углеродные нанотрубки, структура, микроскопия, ИК-спектроскопия.

I.A. STAROVOYTOVA¹, Candidate of Technical Sciences (irina-starovoitova@yandex.ru), V.G. KHOZIN¹, Doctor of Technical Sciences, A.A. KORZHENKO², Candidate of Chemical Sciences, R.A. KHALIKOVA¹, engineer, E.S. ZYKOVA¹

¹ The Kazan State University of Architecture and Engineering (1 Zelenaya str., Kazan, 420043, Russian Federation)

² Lacs Research center of "Arkema" Corporation (Lac, France)

Structure Formation in Organic-Inorganic Binders Modified with Concentrates of Multi-Layer Carbon Nano-tubes

Results of the structural investigation of hybrid binders modified with carbon nano-tubes (CNT) are presented. The phase structure of liquid binders was studied by the method of optical microscopy. The investigation of the phase structure of hardened composites and its elemental composition was conducted with the help of the scanning electron microscope. To study the kinetics of reactions occurring, identification of organic compounds generating and conversion level of –NCO-groups the method of IR-spectroscopy was used. CNTs, introduced into hybrid binders, concentrate on the inter-phase boundary that leads to the formation of a smaller quantity of polyurethane and consistent with the data of IR-spectroscopy. Introduction of CNTs into the composition of binders favors the intensification of hardening processes and leads to the formation of the more homogenous and fine dispersed phase structure of emulsions and hardened composites.

Keywords: organic-inorganic hybrid binders, modification, carbon nano-tubes, structure, microscopy, IR-spectroscopy.

В последние годы в качестве перспективных модификаторов для улучшения эксплуатационных свойств композиционных материалов рядом исследователей рассматриваются углеродные наномодификаторы, в первую очередь углеродные нанотрубки (УНТ) [1–4]. Уже небольшие количества УНТ (до 1 мас. %) оказывают значительное влияние на механические свойства и температуру стеклования полимерных композитов, увеличивают электро- и теплопроводность, термостабильность и другие свойства. Важную роль при этом играют характеристики УНТ (количество слоев, геометрические параметры), качество распределения и ориентация их в матрице, а также наличие на поверхности УНТ функциональных групп [1].

Работы, которые проводятся в этой области, как правило, направлены на выявление взаимосвязи между составом (количеством и видом добавки) и свойствами получаемого материала. При этом многими авторами получены интересные с точки зрения дальнейших перспектив результаты. Например, в [2] показано, что 0,05 мас. % УНТ повышают модуль упругости эпоксидного композита на 17% и увеличивают прочность при изгибе на 10%. Однако несмотря на большой интерес к модификации полимеров с помощью УНТ, вопрос о механизме их упрочняющего действия при малых концентрациях остается открытым.

Введение 4% модифицированных УНТ в полиимид привело к комплексному увеличению физико-механи-

ческих свойств. В последние годы углеродные наномодификаторы (особенно, углеродные нанотрубки (УНТ)) рассматриваются как перспективные модификаторы для улучшения эксплуатационных свойств композиционных материалов [1–4]. Даже небольшое содержание УНТ (до 1 мас. %) оказывает значительное влияние на механические свойства и температуру стеклования полимерных композитов, увеличивает их электро- и теплопроводность, термостабильность и другие свойства. В этом случае важную роль играют свойства УНТ (количество слоев, геометрические параметры), их ориентация в матрице, качество распределения и ориентация их в матрице, а также наличие на поверхности УНТ функциональных групп [1].

Исследования, проводимые в этой области, как правило, направлены на выявление синергии между содержанием (типом и соотношением добавки) и свойствами получаемого материала.

В дополнение, многие авторы добились интересных результатов в контексте перспектив. Например, авторы [2] показали, что 0,05 мас. % УНТ увеличивают модуль упругости эпоксидных композитов на 17% и увеличивают прочность при изгибе на 10%. Однако, несмотря на высокий спрос на модификацию полимеров с помощью УНТ, проблема механизма упрочнения в случае низкого содержания УНТ остается открытой.

Введение 4% модифицированных УНТ в полиимид привело к комплексному увеличению физико-механических свойств.

Электронные микрофотографии показали образование структуры с меньшим количеством дефектов и микро трещин в наномодифицированных полиимидных образцах [3].

ческих показателей в среднем на 30%. Электронная микроскопия подтвердила формирование структуры с меньшим количеством дефектов и микротрещин у наномодифицированных образцов полиимида [3].

Используя различные типы структурных модификаторов [5–9], можно целенаправленно управлять структурой образованием полимерных связующих и композитов.

Исследование физико-механических свойств композиционных материалов на основе эпоксиаминных систем и сшитого полиуретан-мочевинного эластомера [10, 11] показало, что максимальные значения модуля упругости и прочности выше, чем их значение у исходного полимера примерно в 2,5 и 1,5 раза соответственно при концентрации нанотрубок 0,002 мас. %.

В результате проведения патентных исследований проанализировано более 50 патентов в области наномодифицированных полимерных композиционных материалов. Рост патентной активности в РФ приходится на 2010–2011 гг., в США – на 2012 г. В структуре изобретательской активности преобладает наномодификация: эпоксидной смолы (45% изобретений), полиамидов (14%) и других полимеров (41%). В качестве нанодобавок в основном используют фуллерены (24% изобретений) и УНТ (20%), среди других добавок (56%) преобладают оксид алюминия, оксид циркония, стеклосферы, наноглины, наноразмерный кремний, астралены, аэросил. В качестве основной цели, преследуемой при патентовании технических решений за исследуемый период (1996–2013 гг.), можно выделить увеличение физико-механических характеристик производимых полимерных нанокомпозитов.

Ранее [12] авторами было установлено, что при введении в гибридные связующие на основе полиизоцианата и полисиликата натрия концентратов многослойных УНТ прочность при сжатии увеличивается на 20–35%, теплостойкость по Вика возрастает на 15–25°C. В данной работе представлены результаты структурных исследований гибридных связующих, модифицированных УНТ.

Объекты и методы исследования. Методика приготовления связующих. Объектом исследований являются гибридные органо-неорганические связующие, представляющие смеси органического и неорганического олигомеров.

В качестве исходных компонентов при изготовлении модифицированных гибридных связующих использованы: полиизоцианат (плотность 1,25 г/см³, количество – NCO-групп 29–32%), полисиликат натрия (водный раствор силиката натрия CM=4, плотность 1,2 г/см³ и содержание воды 70%), эпоксидная смола ЭД-20 и твердые концентраты многослойных углеродных нанотрубок под торговыми марками Graphistrength Masterbatch CW2-45 и Graphistrength Masterbatch CS1-25 (содержание УНТ – 45 и 25 мас. % соответственно) производства французской компании Arkema.

Технология приготовления гибридных связующих включает: смешивание полиизоцианата и полисиликата натрия в течение 2–5 мин на лопастной мешалке (800–1500 об/мин); тепловую обработку композитов при 80–100°C после предварительной выдержки при комнатной температуре.

В случае приготовления модифицированных связующих на первом этапе технологического процесса концентраты УНТ вводились в полиизоцианат или полисиликат натрия. При модифицировании связующего Graphistrength CW2-45 (представляет собой концентрат УНТ в карбоксиметилцеллюлозе) добавку вводили в полисиликат натрия: сначала готовили 6% дисперсию УНТ в полисиликате, которую впоследствии разбавляли до необходимой концентрации. Затем добавляли ПИЦ и смесь снова перемешивали.

Insertion different types of structural modifiers [5–9], we can make a direct impact on polymer binders and composites structure formation.

Research of stress-strain properties of composite materials based on epoxy amine systems and cross-linked polyurethane based elastomer [10, 11] has shown that modulus of elasticity and strength maximal rating is increased in approximately 2,5 and 1,5 time, respectively at CNT concentration of 0,002 mas. %.

During the patent study more than 50 patents in area of composite materials nanomodification were analyzed.

Patent activity growth in Russia Federation came to 200–2011 years, in USA it came to 2012 year. Nanomodification of epoxide (45% of inventions) prevails in structure of inventive work, quantity of research related to nanomodification of polyamide and other polymers are 14% and 15%, respectively.

Fullerenes and CNT (24% and 20% of inventions, respectively) are used as nanomodifiers, and among the other modifiers (56%) aluminum oxide, zirconium oxide, silicic microsphere, nanoclay, nanosized silica, astralen and aerosil are prevailing.

We can outline increase of the stress-strain properties produced polymer nanocomposites as the main pursued aim in patenting of engineering solutions during the studied period (1996–2013).

Earlier [12] we discovered that in case of insertion of multilayer CNT masterbatches based on polyisocyanate and polysilicate of sodium to hybrid binders, compressive strength increases over 20–35%, Vicat softening temperature grows up over 15–25°C. In this work the structural study results of hybrid binders modified with CNT are represented.

The subjects and methods of the research work. Binders preparation technique. The research subjects are hybrid organic-inorganic binders which are mixtures of organic and inorganic oligomers.

Polyisocyanate (density 1,25 g/sm³, – NCO-groups – 29–32%), polysilicate of sodium (polysilicate of sodium aqua solution SiM=4,0, density – 1,2 g/sm³, water ratio – 70%), epoxy ED-20 and solid concentrates of the multiwall carbon nanotubes “Graphistrength Masterbatch CW2-45” and “Graphistrength Masterbatch CS1-25” (CNT content – 42 and 25 mas. % respectively) produced by a French company “Arkema” were used as the input products in preparation of modified hybrid binders.

Hybrid binders preparation technique includes: mixing of polyisocyanate and polysilicate of sodium for 2–5 min in paddle-type mixer (800–1500 rpm); soaking of composites at ambient temperature and heat treatment of composites at temperature of 80–100°C.

At the first step of work cycle of modified binders’ preparation CNT masterbatches were added to polyisocyanate or polysilicate of sodium. For modification of binder Graphistrength CW2-45 (it is a CNT masterbatch in carboxymethyl cellulose) the additive was add to polysilicate of sodium: at first a 6% CNT dispersion in polysilicate was prepared, which was diluted later to necessary ratio. Then polyisocyanate was added and the mixture was blended again.

Modifying Graphistrength C S1-25 binder (it is a CNT concentrate in DGEBA monomer and bis-phenol A grade) we added CNT concentrate as a media compatible to an organic component of hybrid binder – polyisocyanate into epoxide. At first we prepared 6% CNT dispersion in epoxy oligomer, which was diluted to necessary ratio later. Optimum content of epoxide in the composite was selected in advance (20 mas parts to 100 mas parts of binder). Mixing mechanically step by step we consistently added polyisocyanate and polysilicate of sodium to the system ED-20 + C S1-25. After soaking at ambient temperature we ran thermal conditioning of modified composites at temperature of 80–100°C.

For liquid composites viscosity was measured by means of a viscosity cup “B3-246”. Time of outflow of 100 ml of binder

При модифицировании связующего Graphistrength CS1-25 (представляет собой концентрат УНТ в среде мономера DGEBA и бисфенола А) концентрат УНТ вводили в эпоксидную смолу – как среду-носитель, совместимый с органической составляющей гибридного связующего – полиизоцианатом: сначала готовили 6% дисперсию УНТ в эпоксидном олигомере, которую впоследствии разбавляли до необходимой концентрации. Предварительно было подобрано оптимальное содержание эпоксидной смолы в композиции (20 мас. ч. на 100 мас. ч. связующего). Использовалось ступенчатое механическое смешивание – в систему ЭД-20 + CS1-25 последовательно вводили полиизоцианат и полисиликат натрия. После выдержки при комнатной температуре проводили тепловую обработку модифицированных композитов при 80–100°C.

Для жидких связующих определяли вязкость на вискозиметре ВЗ-246 в течение 1–2 ч после приготовления и время гелеобразования. За показатель вязкости принималось время истечения (с) 100 мл связующего из вискозиметра с диаметром сопла 4 мм. За время гелеобразования связующих при комнатной температуре (21±3°C) принимали время (в мин) от момента смешивания компонентов (начала реакции между ними) до потери текучести связующего.

Фазовая структура жидких связующих была изучена методом оптической микроскопии на микроскопе Axioscop 40A Pol фирмы Carl Zeiss-Iena при увеличении ×500 и ×1000.

Исследования фазовой структуры отвержденных композитов и ее элементного состава проводили на сканирующем электронном микроскопе Merlin с микронзондовым рентгеноспектральным анализом. Образцы предварительно подвергались заморозке в жидком азоте, затем проводился скол. На скол объектов напыляли сплав Au/Pd в соотношении 80/20.

Для изучения кинетики протекающих реакций, идентификации образующихся органических соединений, степени конверсии – NCO-групп был использован метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре марки Spectrum 65 производства PerkinElmer (США) в области частот от 4000 до 450 см⁻¹.

За ходом реакции следили по изменению интегральной интенсивности полосы 2272 см⁻¹, отвечающей за колебания изоцианатной группы. В качестве «внутреннего стандарта» была выбрана общая интегральная интенсивность полос в области 1568–1623 см⁻¹, отвечающих поглощению бензольных ядер.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Органо-неорганические связующие на основе полиизоцианата и полисилката натрия представляют собой типичные высокодисперсные системы. Поскольку реакции взаимодействия между полиизоцианатом и полисиликатом натрия проходят на межфазной границе, то величина удельной поверхности раздела фаз определяет фронт реакций и объём образующихся продуктов. Поэтому увеличение степени диспергирования путем интенсивного механического воздействия или введением поверхностно-активных веществ должно привести к увеличению этих параметров. С другой стороны, дисперсная структура исходной реакционной системы в значительной мере определяет дисперсную структуру отвержденного твердого композиционного материала. Т. е. можно говорить о реализации принципа «структурной наследственности». При механическом смешивании на первом этапе образуется грубая множественная эмульсия, проявляющая склонность к расслоению. По мере увеличения времени перемешивания эмульсия становится микрогетерогенной и более вязкой. Далее вязкость растет постепенно, вплоть до полной потери

through a viscosity cup nozzle with 4 mm diameter was taken as a flow time. The time interval between the start of mixing (start of reaction) and of binder slump loss time at ambient temperature (21±3°C) was taken as gelatination time (gel time).

Liquid binders phase structure was studied by means of optical microscopy by means of microscope Axioscop 40A Pol made by Carl Zeiss-Iena in zooming frame 500 and 1000.

Study of cured composites phase structure and determination of its ultimate composition was run by means of a scanning electron microscope Merlin with X-ray electron probe analysis in Interdisciplinary center of analytical microscopy of Kazan Federal University.

The samples were prefrozen in nitrogen and then were cleaved. Cleavage surfaces were covered with Au/Pd alloy in the ratio 80/20.

IR-spectroscopy method was used for reaction kinetics study, compound identification and conversion degree of –NCO-groups determination. IR-spectrum were taken with IR-interferometer spectrometer Spectrum 65 made by PerkinElmer (USA) in frequency range 4000–450 см⁻¹.

Reaction path was observed by integrated band intensity changes 2272 см⁻¹ responsible for isocyanate group oscillation. Integrated band intensity in range of 1568–1623 см⁻¹ responsible for benzene nucleus absorption was chosen as an internal standard.

Experimental part and discussion of the results. Organic-inorganic binders based on polyisocyanate and polysilicate of sodium represent typical highly refined systems. As far as polysilicate of sodium and polyisocyanate reaction proceeds at interface phase, interface area preforms reaction front and volume of resulting products as well. Therefore, enlarging of specific surface by means of severe mechanical stimuli or surfactant insertion must lead to increase of these parameters. However, dispersion structure of the cured composite material is in large part determined by dispersion structure of initial reaction system. Thus, it is possible to say about the embodiment of “structural heredity” principle. Being mixed mechanically, at the first step they produce multiple emulsion inclining to separation. With increase of mixing time emulsion becomes microheterogeneous and more viscous. Then viscosity increases gradually up to total slump loss (gelatination time is fixed by fast growth of viscosity and composite slump loss).

After thermal curing, solid heterogeneous composite is formed. Basic conditions of usability of these composites as binders in reinforced plastics production are stability, homogeneity, moderate viscosity and lifetime (gelatination time) and also high wetting force in relation to reinforcing filler. Cured composites structure (hence, and basic properties complex) depends on stability, homogeneity and structural parameters of liquid emulsions, completeness of proceeding reactions and contents of resulting products. In addition, all processes of microsegregation in hybrid binders are influenced with chemical interaction resulting new reaction products. Therefore interfacial area and its state will have significant influence over proceeding processes development and cured composites structure. Method of optical microscopy was used for liquid binders structural study, process control and process optimization. Light optical observation of the emulsions let see their heterogeneous polydisperse structure consisting of dispersion phase and disperse particles of spherical shape with the size from 0,5–1 to 10–20 μm. Probably, the emulsions include smaller particles; however it is impossible to distinguish them at this magnification (500 и 1000). It is set, that homogeneous and stable emulsion form at mixing speed not less than 800 rpm with mixing time not less than 2 min (Fig. 1). Mixing time extension from 2–7 min up to 7–10 min is impractical since it does not lead to increase of fineness of emulsion.

The optimal mixing (Table 1) modes of a two-component binder (polyisocyanate:polysilicate of sodium=80:20) are mixing speed – 1500 rpm with mixing time 3–5 min.

текучности (время гелеобразования фиксируется по резкому росту вязкости и потери текучести композиции). После термоотверждения формируется гетерофазный твердый композит. Главными условиями технологической применимости данных композиций в качестве связующих при изготовлении армированных пластиков являются: стабильность, однородность, невысокая вязкость и жизнеспособность (время гелеобразования), а также хорошая смачивающая способность по отношению к армирующему наполнителю.

Структура отвержденных композитов (следовательно, и комплекс основных свойств) напрямую зависит от стабильности, однородности и структурных параметров жидких эмульсий, полноты протекающих реакций и состава образующихся продуктов. Кроме того, на все процессы микросегрегирования в гибридных связующих накладывается химическое взаимодействие компонентов с появлением новых продуктов реакций. Поэтому состояние и площадь межфазной поверхности будут оказывать значительное влияние на скорость протекающих процессов и структуру отвержденных композитов.

Для исследования структуры жидких связующих, контроля и оптимизации технологических режимов смешивания компонентов был использован метод оптической микроскопии. Наблюдение эмульсий в оптическом микроскопе позволило выявить их гетерофазную полидисперсную структуру, состоящую из дисперсионной среды и дисперсных частиц сферической формы с размером от 0,5–1 до 10–20 мкм. Вероятно, эмульсии содержат и более мелкие частицы, однако различить их при данном увеличении ($\times 500$ и $\times 1000$) не представляется возможным. Установлено, что однородные и стабильные эмульсии формируются при скорости смешивания не менее 800 об/мин и времени смешивания не менее 2 мин (рис. 1). Увеличение времени смешивания с 2–5 до 7–10 мин не приводит к увеличению степени тонкодисперсности эмульсий и нецелесообразно.

Оптимальными режимами смешивания (табл. 1) бинарного связующего (ПИЦ:ПН = 80:20) являются: скорость смешивания 1500 об/мин при времени смешивания 3–5 мин. При этом средний размер частиц составляет 1,7–1,8 мкм, 80% частиц дисперсной фазы имеют размер до 2 мкм, а около 20% имеют размер от 2 до 5 мкм. При введении УНТ в состав связующего, как в виде добавки CW2-45 в полисиликат натрия, так и в виде CS1-25 (предварительно смешав с ЭД-20) в полиизоцианат, наибольшая степень дисперсности эмульсий достигается при меньших скоростях смешивания (1000–1200 об/мин) при времени смешивания 3–5 мин. В случае введения 0,1 мас. % УНТ в связующее в виде добавки CW2-45 минимальный средний размер частиц дисперсной фазы составляет 1,2–1,3 мкм, а при введении 0,1 мас. % УНТ в виде добавки CS1-25 минимальный средний размер частиц дисперсной фазы составляет 0,8–0,9 мкм. В обоих случаях при введении УНТ и скорости смешивания компонентов 1200 об/мин через 3–5 мин перемешивания более 95% частиц дисперсной фазы имеют размер менее 2 мкм.

Таким образом, присутствие в составе композиций УНТ, карбоксиметилцеллюлозы и некоторых других органических соединений способствует образованию бо-

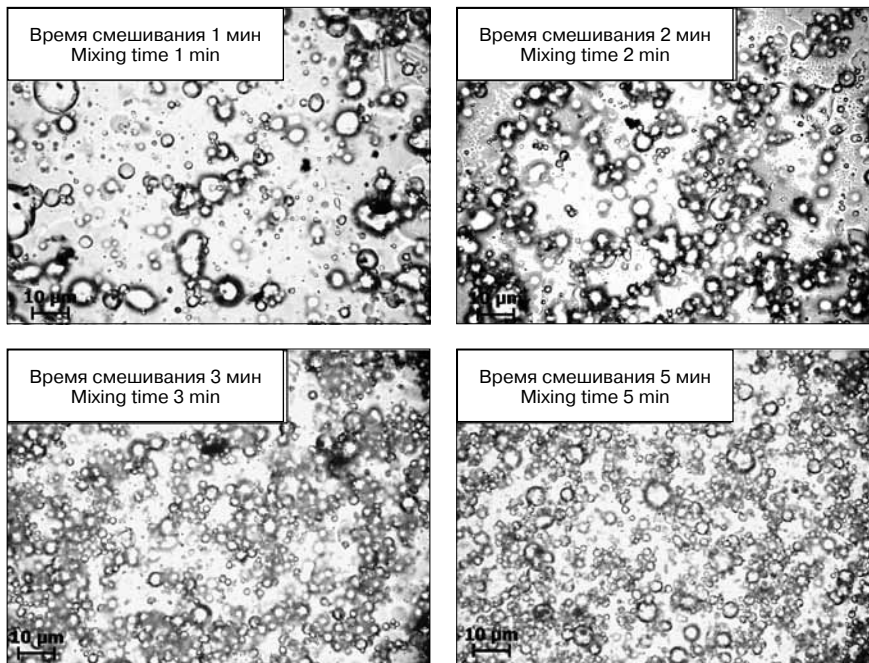


Рис. 1. Микрофотографии эмульсий, полученных при разном времени смешивания
Fig. 1. Micrograph of emulsions prepared with different mixing time

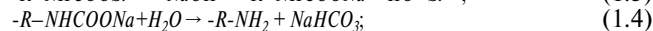
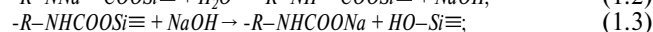
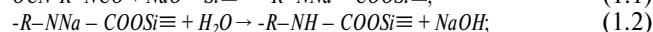
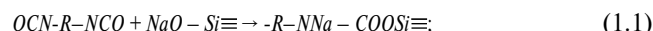
Thus, average particle size is 1,7–1,8 μm , 80% of disperse phase particles are of the size up to 2,0 μm , and about 20% of particles fall within the size range from 2,0 up to 5,0 μm . In case of CNT binder modification with CW2-45 (added to polysilicate of sodium) and with CS1-25 (premixed with ED-20) as well, the highest dispersion degree is achieved at lower mixing speed – 1000–1200 rpm with mixing time 3–5 min. In case of 0,1 mass. % CNT insertion to the binder in CW2-45, the minimal average size of particles is 1,2–1,3 μm , while in case of 0,1 mass. % CNT insertion in CS1-25, the minimal average size of dispersion phase particles is about 0,8–0,9 μm .

In both cases of CNT insertion with mixing speed 1200 rpm, more than 95 % of particles have the size less than 2,0 μm in mixing time of 3–5 min.

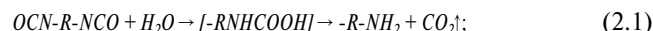
Thus, modifying composites with CNT, cellulose glycolic acid and some other organic compounds provide forming of more finely divided stable emulsions inclining to monodispersity.

As it was noticed earlier, we can see a chain of proceeding chemical reactions in observed systems during the process of curing (reactions 1–4), and the most part of them proceeds on the phase boundary:

– urethane forming [13]:



– urea formation:



– cyclotrimerization of polyisocyanate

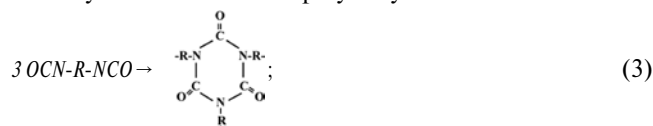


Таблица 1
Table 1

Структурные параметры эмульсий в зависимости от состава и технологических режимов смешивания компонентов
Structural parameters of emulsion in dependence on the compound and modes of components mixing

Вид и содержание добавки в связующем, мас.% (УНТ, мас.%) Type of adding and its content in binder, mas.% (CNT, mas.%)	Технологические режимы смешивания Modes of mixing		Структурные параметры эмульсий Structural parameters of emulsions					
	Скорость, об/мин Speed, rpm	Время, мин Time, min	Количество частиц (в %) дисперсной фазы в интервале (мкм) Quantity (%) of disperse phase particles in the size range of (µm)				Средний размер частиц, мкм Average size of particles, µm	
			0,5–2	2–5	5–10	10–20		
Контрольный состав (соотношение ПИЦ:ПН = 80:20) Non-modified hybrid binder (ratio polyisocyanate : polysilicate of sodium = 80:20)	800	2	11,3	51,6	19,3	17,8	4,9	
		3	14,2	60	20,3	5,5	4,05	
		5	16,3	61,5	20	2,2	3,8	
	1000	2	11,2	55,7	27,1	6	4,4	
		3	13,8	57,6	25	3,6	3,9	
		5	16,9	60	20,6	2,5	3,8	
	1200	2	13	52	30	5	3,2	
		3	27	47	25	1	2,3	
		5	30	45	25	0	1,95	
	1500	2	76,8	22	1,2	0	2,7	
		3	79,3	20	0,7	0	1,8	
		5	80	19,5	0,5	0	1,7	
	CW2-45, 0,22% (0,1% УНТ) (0,1% CNT)	800	2	79,2	17,5	2	1,3	2,4
			3	84,1	13,2	2,3	0,4	1,9
			5	68,9	29,8	1	0,3	1,7
1000		2	12,3	81,2	5,8	0,7	2,6	
		3	36	60,6	3,4	0	2	
		5	93,9	6,1	0	0	1,7	
1200		2	71,2	25,2	3,6	0	1,7	
		3	88,4	10,5	1,1	0	1,3	
		5	97,1	2,7	0,2	0	1,2	
1500		2	63,7	30,8	5,5	0	1,7	
		3	99	1	0	0	1,15	
		5	97,6	2,3	0,1	0	1,2	
CS1-25, 0,4% (0,1% УНТ) (0,1% CNT)		800	2	81,6	17,5	0,9	0	1,9
			3	93	6,9	0,1	0	1,6
			5	94,2	5,7	0,1	0	1,4
	1000	2	96,4	3,6	0	0	1,5	
		3	97,2	2,8	0	0	1,1	
		5	99	1	0	0	1	
	1200	2	99,39	0,56	0,05	0	1,15	
		3	99,8	0,2	0	0	0,9	
		5	99,9	0,1	0	0	0,8	
	1500	2	100	0	0	0	1	
		3	100	0	0	0	0,8	
		5	100	0	0	0	0,8	

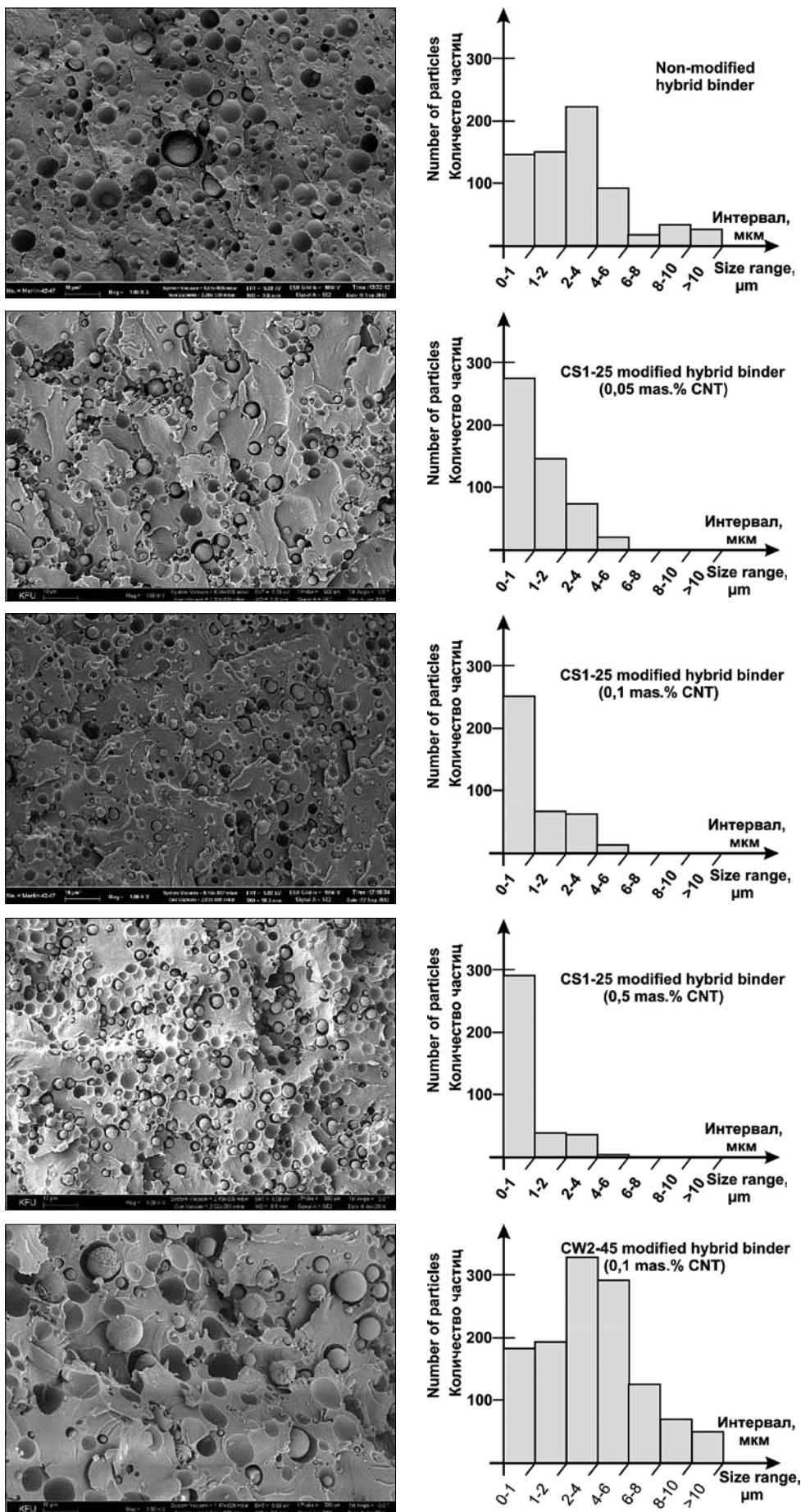


Рис. 2. Микрофотографии связующих и гистограммы распределения частиц дисперсной фазы
 Fig. 2. Micrograph of binders and histograms of dispersion phase particles distribution

Таблица 2
Table 2

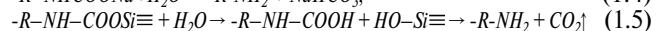
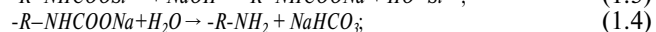
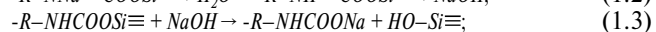
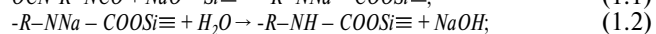
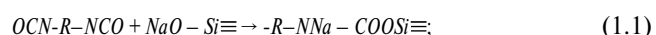
Степень конверсии -NCO-групп и состав органических продуктов реакций
Conversion degree of -NCO-groups and organic reaction products content

Вид и содержание добавки в связующем, мас. % (УНТ, мас. %) / Type of adding and its content in binder, mas. % (CNT, mas. %)	Степень конверсии – NCO-групп, % / Conversion degree of – NCO-groups, %		Относительное содержание, % / Ratio content, %		
	до тепловой обработки / before heat treatment	после тепловой обработки / after heat treatment	уретановых групп / urethane groups	триизоцианурата / triisocyanurate	мочевинных групп / urea groups
Контрольный состав (соотношение ПИЦ:ПН = 80:20) / Non-modified hybrid binder (ratio polyisocyanate : polysilicate of sodium = 80:20)	25–30	88	46	36	18
CW2-45, 0,22 % (0,1% УНТ) (0,1 % CNT)	50	93	15	31	54
CS1-25, 0,4 % (0,1% УНТ) (0,1% CNT)	45	91	8	29	63

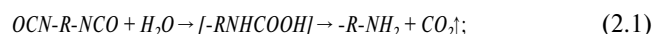
лее тонкодисперсных стабильных эмульсий, стремящихся к монодисперсности.

Как уже было отмечено, при отверждении в исследуемых системах идет ряд химических реакций (реакции 1–4), большая часть которых протекает на границе раздела фаз:

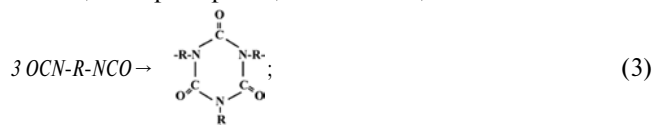
– уретанообразование [13]:



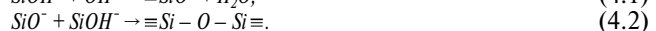
– мочевинообразование:



– циклотримеризация полиизоцианата:



– образование поликремниевой кислоты (поликонденсация):



В спектрах, снятых сразу после смешивания компонентов, присутствуют полосы поглощения изоцианатных (2275 см⁻¹), гидроксильных (3422 см⁻¹) и уретановых (1700–1730 см⁻¹) групп. Методом ИК-спектроскопии установлено: в течение первых часов после смешивания компонентов протекает реакция уретанообразования. Кроме того, начинает протекать реакция образования поликремниевой кислоты (ПКК), сопровождающаяся выделением воды. Через 3–5 ч в системах начинает интенсивно протекать реакция мочевинообразования, что обусловлено выделением при поликонденсации силиката воды и постоянно возрастающей концентрацией диамина. Тепловая обработка значительно ускоряет расходование – NCO-групп, в системах появляется триизоцианурат. Введение в связующее модифицирующих добавок приводит к более интенсивному

– polysilicic forming (polycondensation):



There are absorption bands of isocyanate (2275 см⁻¹), hydroxyl (3422 см⁻¹) and urethane (1700–1730 см⁻¹) group in IR-spectra taken immediately after mixing of components.

It was found with IR-spectroscopy method that urethane forming (reactions 1.1–1.2) is the prevailing direction of reactions proceeding immediately after mixing of components (during 3–5 hours), which is followed by storage of diamine in systems (reactions 1.3–1.4 and 1.5) and carbon dioxide liberation. Furthermore, reaction of polysilicic acid followed by dehydration starts to proceed (reactions 4.1–4.2). And 3–5 hours later the reaction of ureapoyesis starts to proceed intensively due to dehydration during the process of polycondensation of silicate and constantly increasing diamine concentration. Thermal conditioning at 80°C significantly hastens consumption of – NCO-groups, and appears in the systems. Insertion of modifying additive to the binder leads to more intense opening of – NCO-groups at ambient temperature. Directly before thermal conditioning quantity of unreacted – NCO-groups for checkup compound is 70–75%, in case of modifying with CW2-45 and CS1-25 25 (CNT content in binder in both cases is 0,1 mass. %) this quantity is approximately equal to 50% (Table 2). It is found that in case of CNT insertion binders' viscosity also increases more intensively, gelatination time reduces (from 180–200 min to 140–160) as well as thermal conditioning time (from 6–7 h to 4–5 h), hence, this proves intensification of binder curing processes in the presence of CNT based additive.

Reaction products content ratio in cured composite, in case of CNT modifying, changes (Table 2): polyurea content ratio increases and polyurethane content significantly reduces (from 46% in non-modified hybrid binder to 8–15% in CNT modified composites). Conversion degree of – NCO-groups growth, reducing of polyurethane content and total polyurea and triisocyanurate content increase must affect positively the composites property complex, and firstly it will have an effect on heat resistance and thermal stability.

Scan electron microscopy found the heterophase structure of cured binders (see Fig. 2). According to the microprobe spectrometry data, the disperse medium is identified by C, N and O atoms (notably, the matrix is formed by the prod-

раскрытию – NCO-групп при комнатной температуре. Непосредственно перед тепловой обработкой количество непрореагировавших – NCO-групп составляет: для контрольного состава – 70–75%; при введении добавок CW2-45 и CS1-25 (содержание УНТ в связующем в обоих случаях 0,1 мас. %) – около 50% (табл. 2). Выявлено, что при введении УНТ также более интенсивно растет вязкость связующих, сокращается время гелеобразования (со 180–200 до 140–160 мин) и время тепловой обработки (с 6–7 до 4–5 ч), что также свидетельствует об интенсификации процессов отверждения связующих в присутствии добавок на основе УНТ.

Относительное содержание продуктов реакций в отвержденном композите при введении УНТ изменяется (табл. 2): возрастает относительное содержание полимочевины и значительно сокращается количество полиуретана (с 46% для контрольного состава до 8–15% для композитов, модифицированных УНТ). Рост степени конверсии – NCO-групп, снижение количества полиуретана и увеличение суммарного содержания полимочевины и триизоцианурата должны положительно отразиться на комплексе свойств композитов, и в первую очередь на тепло- и термостойкости.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлена гетерофазная структура отвержденных связующих (рис. 2). По данным микронзондового рентгено-спектрального анализа, дисперсионная среда идентифицируется в основном атомами С, N и O, т. е. матрица представлена образующимися в ходе химических реакций полимерами – полиуретаном, полимочевиной и полиизоциануратом, а дисперсная фаза обогащена Si и Na, т. е. является продуктом поликонденсации полисиликата натрия. Электронно-микроскопические снимки свидетельствуют о том, что введение в качестве модификатора многослойных УНТ в полиизоцианат способствует формированию более однородной фазовой структуры (рис. 2), уменьшению среднего размера частиц дисперсной фазы в два раза (с 3,7 мкм для немодифицированного связующего до 1,7–2 мкм для связующего, модифицированного добавкой CS1-25) и снижению максимального размера частиц (с 11–12 до 4–6 мкм). Введение УНТ в полисиликат натрия (в виде добавки CW2-45) практически не влияет на средний размер частиц дисперсной фазы.

Видно (рис. 3), что УНТ при введении в гибридные связующие концентрируются на границе раздела фаз, что приводит к образованию меньшего количества полиуретана и согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Заключение. Установлено, что введение углеродных нанотрубок в состав гибридных связующих способствует формированию более однородной и тонкодисперсной фазовой структуры эмульсий и отвержденных композитов, интенсификации процессов отверждения (время гелеобразования сокращается с 180–200 мин до 140–160 мин, время тепловой обработки связующих – с 6–7 до 4–5 ч). При этом степень конверсии – NCO-групп возрастает, доля полиуретана в продуктах отверждения снижается с 50 до 8–15%, а механическая прочность композитов возрастает на 20–35%.

Список литературы

1. Алдошин С.М., Аношкин И.В., Грачев В.П. Повышение свойств эпоксидных полимеров малыми добавками функционализированных углеродных наночастиц. *Сб. научных трудов Международного форума по нанотехнологиям Rusnanotech '08*. Москва, 3–5 декабря, 2008. Т. 1. С. 410–412.
2. Огрель Л.Ю., Строчкова В.В., Ли Яхо, Джан Баоде. Управление структурообразованием олигомеров и полимерных композитов неорганическими наномодифи-

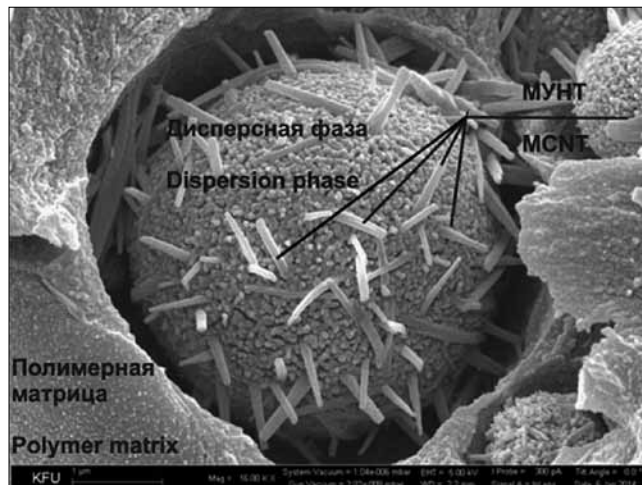


Рис. 3. Микрофотография модифицированного связующего (0,1 мас. % УНТ), увеличение 16000x

Fig. 3. Micrograph of modified binder (CNT content is of 0.1%), 16000-fold magnification

ucts of chemical reactions – polyurethane, polyurea and polyisocyanurate), while the dispersed phase is enriched by Si and Na species (notably, it is a product of polycondensation of sodium polysilicate).

Electron micrographs evidenced that insertion of multi-layered CNT, as the modifier into polyisocyanate promotes the formation of more homogeneous phase structure (Fig. 2): a two-fold decrease of average sizes of particles of dispersed phase (from 3.7 μm for non-modified binder up to 1.7–2 μm for the binder modified by CS1-25), and a decrease of maximal particle size (from 11 up to 4–6 μm).

Introduction CNT in polysilicate of sodium (additive CW2-45) practically no influence on mean particle size of the dispersed phase.

At introduction nanotube in hybrid binders are concentrated at the interface (Fig. 3) which leads to the formation of smaller amounts of a polyurethane, and is consistent with the data of IR-spectroscopy.

Conclusions. In the result of the performed research work, it was found that insertion of CNT to hybrid binders compound leads to forming of more homogenous and more disperse phase structure of the emulsion and cured composites as well as to intensification of curing processes (gelatination time decrease from 180–200 min up to 140–160 min, time of heat treatment reduces from 6–7 hours up to 4–5 hours). At that, degree of conversion of – NCO-groups increases, polyurethane content decreases from 50% to 8–15% and mechanical strength grows over 20–35%.

References

1. Aldoshin S. M., Anoshkin I.V., Grachev V.P. Increase of properties of epoxy polymers by small additives functionalized carbon nanoparticles. *Sb. scientific works of the International forum on Rusnanotech nanotechnologies '08*. Moscow, on December 3–5, 2008. T. 1. Pp. 410–412 (in Russian).
2. Ogrel L.Yu. Strokova V. V., Li Yakho, Gian Baode. Management of structurization of oligomer and polymeric composites inorganic nanomodifiers. *Materials scientific works The third Voskresensky readings "Polymers in construction"*. Kazan, 2009. Pp. 73–76 (in Russian).
3. Wang C. *Polymers containing fullerene or carbon structures*. C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu. *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. Pp. 1079–1141.

- каторами // *Мат-лы науч. тр. III Воскресенских чтений «Полимеры в строительстве»*. Казань, 2009. С. 73–76.
3. Wang C. *Polymers containing fullerene or carbon structures* / C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1079–1141.
 4. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Керене Я., Маева И.С., Хазеев Д.Р., Пудов И.А., Сеньков С.А. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 25–29.
 5. Roveri N. Geoinspired synthetic chrysotile nanotubes. / N. Roveri, G. Falini, E. Foresti, G. Fracasso, I.G. Lesci and P. Sabatino // *J. Mater. Res.* 2006. Vol. 21. № 11. P. 2711–2725.
 6. Lu J. Mesoporous Silica Nanoparticles as a Delivery System for Hydrophobic Anticancer Drugs / J. Lu, Liong Monty, I. Zink Jeffrey and Fuyuhiko Tamanoi // *Small*. 2007. Vol. 3. № 8. P. 1341–1346.
 7. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов. Вып. 1. Наноструктурированные материалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова, Е.А. Гудилина. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. 115 с.
 8. Гудилин Е.А. *Микро- и наномир современных материалов* / Е.А. Гудилин, А.Г. Вересов, А.В. Гаршев и др. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. 67 с.
 9. Motojima, S. Development of ceramic microcoils with 3D-helical/spiral structures / S. Motojima // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(9), 2008. P. 921–927.
 10. Окотруб А.В., Асанов И.П., Галкин П.С., Булущева Л.Г., Чехова Г.Н., Куреня А.Г., Шубин Ю.В. Композиты на основе полианилина и ориентированных углеродных нанотрубок // *Высокомолекулярные соединения*. 2010. № 2. Т. 52. Серия Б. С. 351–359.
 11. Абаляева В.В., Богатыренко В.Р., Аношкин И.В., Ефимов О.Н. Композитные материалы на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок. Морфология и электрохимическое поведение // *Высокомолекулярные соединения*, 2010. № 4. Т. 52. Серия Б. С. 724–735.
 12. Хозин В.Г., Старовойтова И.А., Майсурадзе Н.В., Зыкова Е.С., Халикова Р.А., Корженко А.А., Тринеева В.В., Яковлев Г.И. Наномодифицирование полимерных связующих для конструкционных композитов // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 4–10.
 13. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. Взаимодействие изоцианатов с водными растворами силикатов щелочных металлов // *Высокомолекулярные соединения*. 1996. № 5. Т. 38. Серия А. С. 786–791.
 4. Yakovlev G. I. Pervushin G. N., Korzhenko And. A.F. Tall weeds, Cyrene I. Mayeva I.S. Hazeev D. R., Poods I.A., Senkov S. A. Application of dispersions of multilayered carbon nanotubes by production of a silicate gas concrete of autoclave curing. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 2. Pp. 25–29 (in Russian).
 5. Roveri N. Geoinspired synthetic chrysotile nanotubes. N. Roveri, G. Falini, E. Foresti, G. Fracasso, I.G. Lesci and P. Sabatino. *J. Mater. Res.* Vol. 21. No. 11. 2006. Pp. 2711–2725.
 6. Lu J. Mesoporous Silica Nanoparticles as a Delivery System for Hydrophobic Anticancer Drugs. J. Lu, Liong Monty, I. Zink Jeffrey and Fuyuhiko Tamanoi. *Small*. Vol. 3. No. 8. 2007. Pp. 1341–1346.
 7. Red List of microstructures of new functional materials. Release 1. The nanostructured materials. Under the editorship of Yu.D. Tretyakov, E.A. Gudilin. M.: Lomonosov Moscow State University, 2006. 115 p. (in Russian).
 8. Gudilin E.A. *Mikro- and nanoworld of modern materials*. E.A. Gudilin, A.G. Veresov, A.V. Garshev, etc. M.: Lomonosov Moscow State University, 2006. 67 p. (in Russian).
 9. Motojima, S. Development of ceramic microcoils with 3D-helical. Spiral structures. S. Motojima. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(9), 2008. Pp. 921–927.
 10. Окотруб А.В., Асанов И.П., Галкин П.С., Булущева Л.Г., Чехова Г.Н., Куреня А.Г., Шубин Ю.В. Composites on the basis of polyaniline and the focused carbon nanotubes. *High-molecular connections*, a series B. 2010. No. 2. Volume 52. Pp. 351–359 (in Russian).
 11. Abalyaeva V.V., Bogatyrenko V.R., Anoshkin I.V. Yefimov O.N. Composite materials on the basis of polyaniline and multiwall carbon nanotubes. Morphology and electrochemical behavior. *High-molecular connections*, a series B. 2010. No. 4. Volume 52. Pp. 724–735 (in Russian).
 12. Hozin V. G., Starovoytova I.A., Maysuradze N. V., Zykova E.S. Halikova R. A. Korzhenko A.A. Trineeva V.V., Yakovlev G.I. Nanomodifying polymeric binding for constructional composites. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 2. Pp. 4–10 (in Russian).
 13. Ishchenko S.S., Pridatko A.B. Novikova T.I. Lebedev E.V. Interaction of isocyanates with water solutions of silicates of alkaline metals. *High-molecular connections*, a series A. 1996. No. 5. Volume 38. Pp. 786–791 (in Russian).

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Книга «Керамические пигменты»

Авторы – Масленникова Г.Н., Пищ И.В.

В монографии рассмотрены физико-химические основы синтеза пигментов, в том числе термодинамическое обоснование реакций, теория цветности, современные методы синтеза пигментов и их классификация, методы оценки качества. Приведены сведения по технологии пигментов и красок различных цветов и кристаллических структур. Описаны современные методы декорирования керамическими красками изделий из сортового стекла, фарфора, фаянса и майолики. Книга предназначена для научных сотрудников, студентов, специализирующихся в области технологии керамики и стекла, а также для инженерно-технических работников, занятых в производстве керамических изделий и красок.



Книга «Технология производства стеновых цементно-песчаных изделий»

Авторы – Балакшин Ю.З., Терехов В.А.

Описано производство и применение стеновых материалов методом вибропрессования из цементно-песчаных бетонов. Рассмотрена существующая и перспективная номенклатура изделий и их свойства. Даны характеристики сырьевым материалам – песку, щебню, вяжущим и химическим добавкам, и рекомендации по подбору состава бетонной смеси. Подробно представлена технология производства цементно-песчаных вибропрессованных стеновых изделий. Особое внимание уделено технологическому контролю на производстве и техническому контролю и обслуживанию оборудования. Книга предназначена для организации производственно-технического обучения на предприятии, будет полезна инженерно-техническому персоналу и широкому кругу специалистов.



УДК 6-022.532

Д. ЭБЕРХАРДШТАЙНЕР, д-р, профессор (josef.eberhardsteiner@tuwien.ac.at),
О. ЛАХАЙН, дипломированный физик, д-р техн. наук (Olaf.Lahayne@tuwien.ac.at)

Институт механики материалов и конструкций, Венский технический университет (Австрия, 1040, Вена, Карлплац, 13)

Исследования наноинденторами бетона, модифицированного углеродными нанотрубками

J. EBERHARDSTEINER, Dr. Professor (josef.eberhardsteiner@tuwien.ac.at), O. LAHAYNE, Dipl.-Phys. Dr. techn., (Olaf.Lahayne@tuwien.ac.at)
Institute for Mechanics of Materials and Structures, Vienna University of Technology (13 Karlplatz, Vienna, 1040, Austria)

Nano-Tests on Concrete Samples with and without Nanotubes

Образцы для исследований были получены в результате исследований механики разрушения бетона, выполненных в феврале 2012 г. на кафедре «Геотехника и строительные материалы» Ижевского государственного технического университета [1]. Были подготовлены три типа образцов: УНТ – образцы бетона, модифицированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок Masterbatch CW2-45, С3 – образцы бетона, модифицированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок Graphistrength™ C100 в сочетании с суперпластификатором С-3 и контрольный образец К. Образцы были исследованы с помощью наноинденторов [2, 3] и атомно-силовой микроскопии в Институте механики материалов и конструкций и Института автоматизации и контроля Венского технического университета.

Испытательное оборудование

Высокоточный наноиндентор (Hysitron)

Техническая характеристика

Предельная нагрузка, мкН	12000
Разрешение, нН	<1
Порог шума, нН	100
Разрешение, нм	0,0002
Порог шума, нм	0,2
Дрейф, нм/сек.	<0,05

Возможные режимы исследований: квазистатическое наноиндентирование; замкнутое управление с обратной связью или позиционное управление; определение твердости; динамическое тестирование nano DMATM.

Атомно-силовая микроскопия Dimension Icon (Bruker)

Техническая характеристика:

Диапазон сканирования X-Y: . стандартный 90×90 мкм, минимальный 85 мкм;
Диапазон Z: . .10 мкм стандартный в режиме сканирования и силовой кривой;
Порог шума по вертикали: . . . <30 пм (RMS) в соответствующей окружающей среде;
Стандартный диапазон частот: до 625 Гц;
Шум X-Y: 0,15 нм (RMS) в стандартном диапазоне сканирования;
Уровень шума датчика Z: 35 нм (RMS) в стандартном диапазоне сканирования;
Интегральная нелинейность (X-Y-Z): <0,5% в стандартном режиме.

Возможные режимы исследований

Стандартный: ScanAsyst, режим прерывистого контакта, контактный режим, латерально-силовая микроскопия, фазовый режим, Lift Mode, магнитная силовая микроскопия, силовая спектроскопия, PeakForce Tuna (полуконтактный режим с регистрацией пика силы), силовое картирование, электронно-силовая микроскопия, микроскопия поверхностного потенциала, микроскопия пьезоотклика, силовая спектроскопия.

Оptionальные: PeakForce QNM, HarmoniX, наноиндентирование, наноманипуляция, нанолитография,

The concrete samples originate from fracture mechanics tests performed on February 19, 2012, at the Department of Geo-Engineering and Building Materials of Izhevsk State Technical University.

After the fracture mechanics tests three types of small specimens (marked with CNT, C3 and control sample) were prepared and tested by means of Nanoindentation (NI) and Atomic Force Microscopy (AFM) at the Institute for Mechanics of Materials and Structures and Institute of Automation and Control, respectively, of Vienna University of Technology.

Testing Hardware

High precision Nanoindenter (Hysitron)

Technical Specifications

Maximum load:	12000 μ N
Resolution:	<1 nN
Noise floor:	100 nN
Resolution:	0,0002 nm
Noise Floor:	0,2 nm
Drift:	<0,05 nm/sec

Available Testing Modes: Quasistatic nanoindentation, Feedback control-operate in closed loop load or displacement control, Scratch testing nanoDMATM dynamic testing

Dimension Icon Atomic Force Microscopy (Bruker)

Technical Specification

X-Y scan range:	90 μ m × 90 μ m typical, 85 μ m minimum
Z range:	10 μ m typical in imaging and force curve modes
Vertical noise floor	<30 pm RMS in appropriate environment typical imaging bandwidth (up to 625Hz)
X-Y position noise	0,15 nm RMS typical imaging bandwidth
Z sensor noise level	35 pm RMS typical imaging bandwidth Integral nonlinearity (X-Y-Z) <0,5% typical

AFM Modes:

Standard: ScanAsyst, TappingMode (air), Contact Mode, Lateral Force Microscopy, Phase Imaging, Lift Mode, MFM, Force Spectroscopy, PeakForce Tuna, Force Volume, EFM, Surface Potential, Piezoresponse Microscopy, Force Spectroscopy.

Optional: PeakForce QNM, HarmoniX, Nanoindentation, Nanomanipulation, Nanolithography, Force Modulation (air/fluid), Tapping Mode (fluid), Torsional Resonance Mode, Dark Lift, STM, SCM, C-AFM, SSRM, TUNA, TR-TUNA, VITA

Preparations

From all three sample types (CNT, C3 and control sample, short K), two samples were glued to metal holders. One sample for each type was polished by a machine and by hand to produce a smooth surface, parallel to the holder. This procedure facilitates the measurements on the indenter and the

силовая модуляция (воздух / жидкости), полуконтактный режим (жидкости), режим крутильных колебаний, Dark Lift, STM, SCM, C-AFM, SSRM, TUNA, TR-TUNA, VITA.

От всех трех типов образцов (ЦНТ, С3, К), по два образца были приклеены к металлическим держателям. Один образец каждого типа полировался механически и далее вручную для создания гладкой поверхности, параллельной держателю. Данная процедура облегчает исследования на наноинденторе и под атомно-силовым микроскопом. Второй набор образцов был оставлен в первоначальном виде (рис. 1).

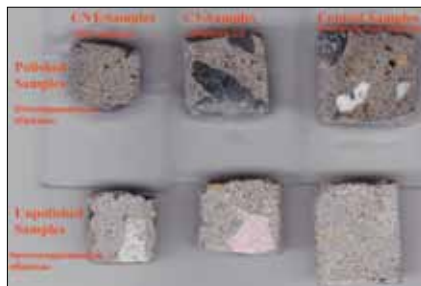


Рис. 1. Исследуемые образцы бетона

Fig. 1. Concrete samples

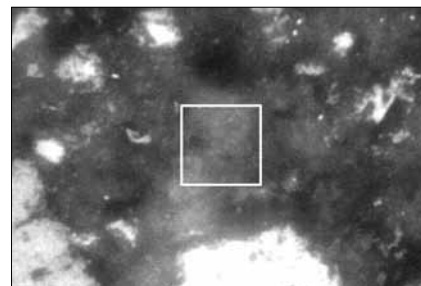


Рис. 3. Снимок исследуемого участка под микроскопом

Fig. 3. Microscope snapshot of the test area

Наноиндентирование

С целью определения модуля упругости полированные образцы были исследованы по следующей схеме:

- максимальная нагрузка 1200 мкН;
- 10 с линейное увеличение нагрузки, 5 с выдерживание при постоянной нагрузке, 10 с снижение нагрузки до 0 Н;
- контрольные сетки 12×12 индентов с шагом решетки 10 мкм (для серии исследований 10а и 10б) и с шагом 5 мкм (для серии исследований 5а и 5б).

Полученные результаты для образца С3 показаны на диаграмме приведенного модуля упругости (рис. 2).

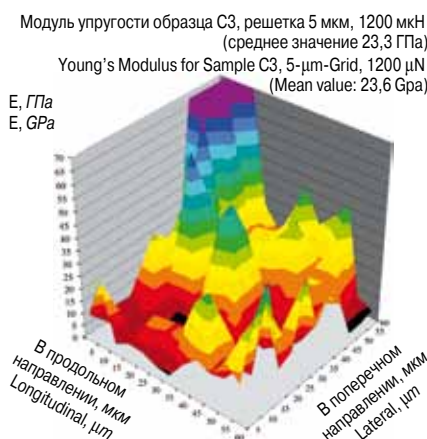


Рис. 2. Модуль упругости образца С3 для решетки 12×12 (шаг решетки 5 мкм)

Fig. 2. Young's modulus for 12×12 5-µm grid

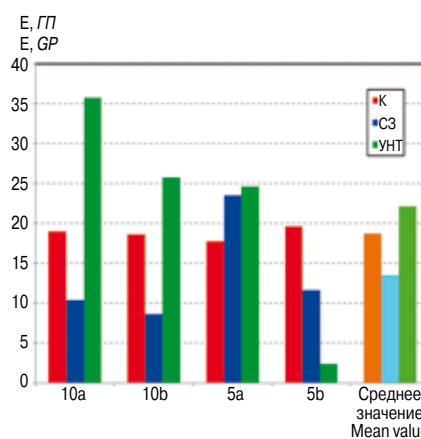


Рис. 4. Среднее значение приведенного модуля упругости

Fig. 4. Mean value for (reduced) Young's modulus

На диаграмме значения приведенного модуля изменялись от 1 до 125 ГПа. Этот контрольный участок был выбран с помощью оптических изображений, сделанных микроскопом, установленном на инденторе. Для каждого исследования был выбран участок, кажущийся однородным. На рис. 3 участок решетки 12×12, изученный в ходе исследований, отмечен белым прямоугольником. Инденты на поверхности этого образца не могут быть видны на оптическом изображении.

Как видно из рис. 2, исследуемый участок весьма неоднороден по модулю упругости. В то же время, на оптическом изображении поверхности нет практически никаких доказательств этой неоднородности.

Результаты исследований модуля упругости и твердости шести серий образцов представлены в таблице.

Таким образом, на каждом из трех образцов были выполнены четыре серии исследований: 10а и 10б (с шагом

microscope. The second set of samples was left in its raw state. Figure 1 shows the six samples.

Nanoindentation Tests

On each of the three polished samples, four series of measurements were performed. The same test parameters were used as for earlier tests on concrete:

- Maximum force 1200 µN;
- 10 s linear increase of the force, 5 s constant force, 10 s decrease to 0 N;
- test grids of 12×12 indents, grid spacing 10 microns (test series 10a and 10b) and 5 microns (5a and 5b) for each sample.

This results in plots for the (reduced) modulus of elasticity as in Figure 2:

In this example, the values for the reduced modulus were between 1 and 125 GPa. This test area was selected by the help of the optical images, given by the microscope mounted

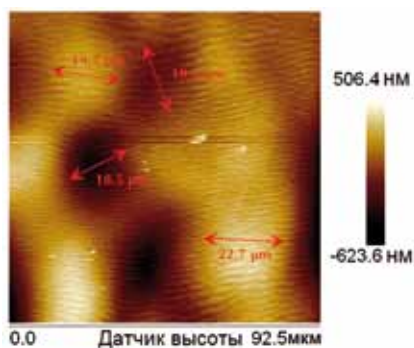


Рис. 5. Рельеф отполированного образца УНТ, положение 1

Fig. 5. Polished CNT-sample, position 1, height graphic

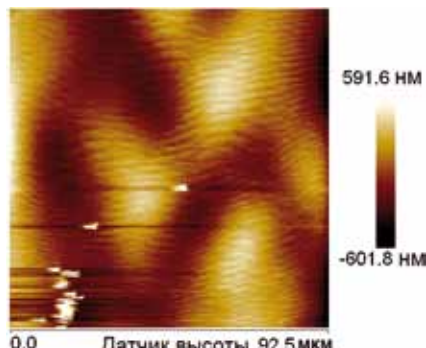


Рис. 6. Рельеф отполированного образец УНТ, положение 2

Fig. 6. Polished CNT-sample, position 2, height graphic

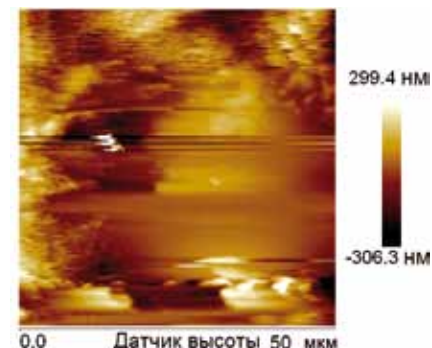


Рис. 7. Рельеф отполированного контрольного образца

Fig. 7. Polished control sample, height graphic



Рис. 8. Оптическое изображение неполированного образца С3. V-образная структура в верхней части рисунка – это кантилевер, на котором установлен наконечник, сканирующий поверхность

Fig. 8. Unpolished C3-probe, optical snapshot. The V-shaped structure in the upper half of the Figure is the cantilever, on which the tip is mounted, which is scanning the surface

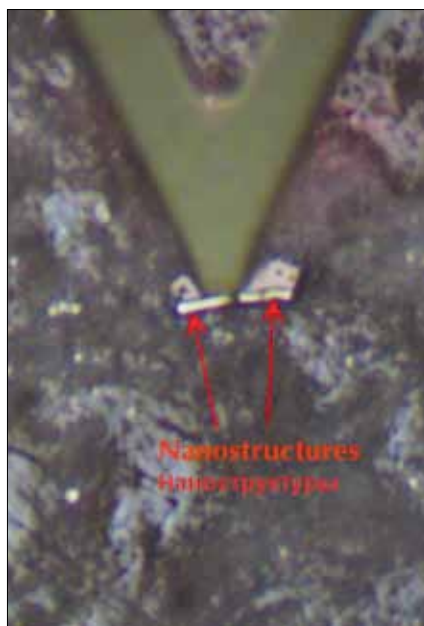


Рис. 11. Оптическое изображение неполированного образца С3

Fig. 11. Unpolished C3-sample, optical snapshot

значений. Как видно на диаграмме, только для контрольного образца существует оптимальная воспроизводимость среднего значения модуля. Наиболее высокие колебания наблюдаются в образце УНТ. На рис. 3 можно различить структуры различных размеров, но ни одна из них не может быть с уверенностью отнесена к нанотрубкам. В связи с этим, эти же образцы были проанализированы с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) в Институте автоматизации и контроля Венского технического университета.

Результаты АСМ исследования

В первую очередь были исследованы отполированные образцы, так как гладкая и слегка наклонная поверхность удобна для атомно-силовой микроскопии. Максимальный размер участка, сканируемого за один проход, составлял около 100 мкм. В процессе исследования образца УНТ можно видеть изображения структур размером 15–25 мкм (рис. 5, 6).

Серия образцов	Модуль упругости, ГПа / Modulus [GPa]		
	К	С3	УНТ
10a	19	10,41	35,81
10b	18,66	8,63	25,76
5a	17,73	23,58	24,68
5b	19,62	11,6	2,4
Среднее значение / Mean value	18,75	13,56	22,16
Твердость, ГПа / Hardness [GPa]			
10a	1,15	0,457	2,93
10b	0,545	0,352	1,208
5a	0,518	0,968	0,651
5b	0,762	0,537	0,047
Среднее значение / Mean value	0,74	0,58	1,21

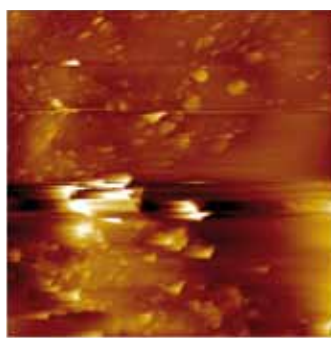


Рис. 9. Рельеф неполированного образца С3
Fig. 9. Unpolished C3-sample, height graphic

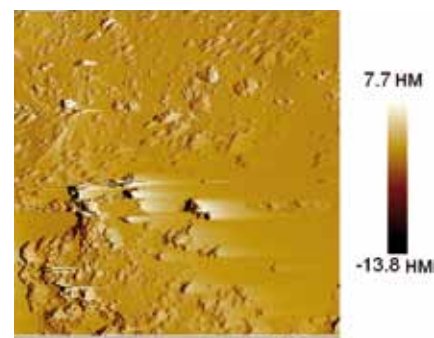


Рис. 10. Амплитуда неполированного образца С3
Fig. 10. Unpolished C3-sample, amplitude

10 мкм), 5a и 5b (с шагом 5 мкм) в четырех различных положениях. На рис. 4 модуль упругости представлен в виде диаграммы.

Стандартные отклонения не показаны на диаграмме, поскольку они составляют 60–200% от средних значений. Как видно на диаграмме, только для контрольного образца существует оптимальная воспроизводимость среднего значения модуля. Наиболее высокие колебания наблюдаются в образце УНТ. На рис. 3 можно различить структуры различных размеров, но ни одна из них не может быть с уверенностью отнесена к нанотрубкам. В связи с этим, эти же образцы были проанализированы с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) в Институте автоматизации и контроля Венского технического университета.

on the indenter. A seemingly homogeneous area was chosen for each test series. In Figure 3, the area of the 12×12-grid for the test series in Figure 2 is marked by the white square. (The marks of the indents itself can't be seen in the optical image on this type of surface.)

As can be seen in Figure 2, with respect to Young's modulus the test area is actually highly inhomogeneous. In the optical image of the surface, there is hardly any evidence for this inhomogeneity.

Overall, for the six test series, we get the following results for the modulus and the hardness:

Therefore, on each of the three samples, 4 test series were performed (10a and 10b with a spacing of 10 microns, 5a and 5b with 5 microns) at 4 different positions.

The standard deviations are not plotted, since they amount to 60–200% of the mean values. As can be seen, only for the control sample there is a reasonable reproducibility for the mean value of the modulus. The fluctuations are especially high for the CNT sample. In the graphs for the modulus and hardness (see Figure 2 as example), structures in many sizes can be recognized, but none can be attributed with certainty to nanotubes. Therefore, the same samples were analysed by means of an Atomic Force Microscope at the Institute of Automation and Control of Vienna University of Technology.

Results of AFM Tests

First, the polished samples were examined, because it is also useful for microscopy, if the surface is smooth and only slightly tilted. The maximum size of the area, which can be scanned in one pass, is about 100 microns. Investigating the CNT sample, in the resulting images structures with a size in the order of 15–25 microns can be seen (albeit blurry), see Figures 5 and 6.

In the polished control sample (without nanotubes), no corresponding structures were visible; see Figure 7.

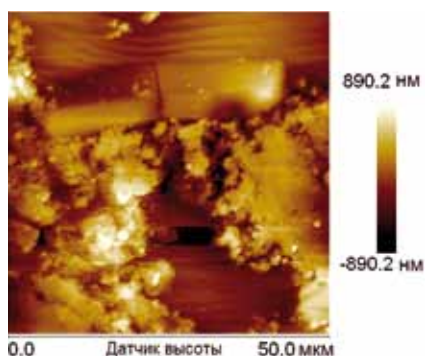


Рис. 12. Рельеф неполированного образца C3
Fig. 12. Unpolished C3-sample, height graphic

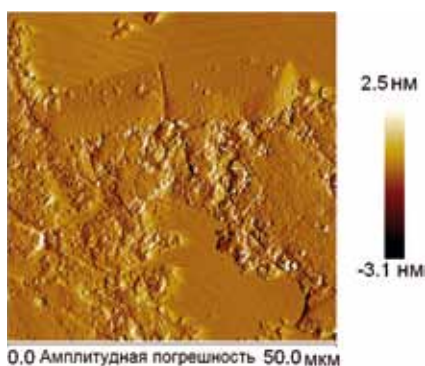


Рис. 13. Амплитуда неполированного образца C3
Fig. 13. Unpolished C3-Sample, Amplitude

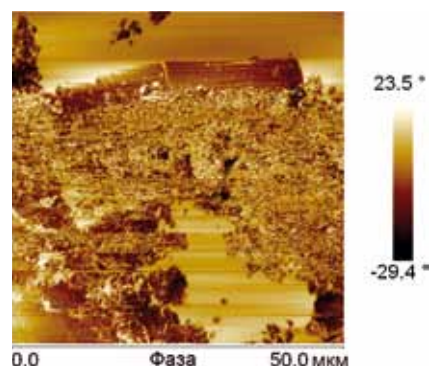


Рис. 14. Неполированный образец C3, фаза
Fig. 14. Unpolished C3-Sample, Phase

На отполированном контрольном образце (без нанотрубок), соответствующие структуры не были обнаружены (рис. 7).

Следующими были исследованы неполированные образцы. Из-за шероховатости поверхности сканирование больших участков (до 50×50 мкм) было возможно только в определенных областях. На поверхности некоторых из этих участков были видны структуры, размеры которых соответствуют размерам ожидаемых углеродных нанотрубок (рис. 8). На рис. 9, 10 показаны АСМ-изображения областей, в верхней части которых были отсканированы яркие участки из рис. 8. Тем не менее, значительного контраста с другими участками нет.

На том же образце была исследована другая область, так как на оптическом изображении присутствовали очевидные признаки протяженной структуры (рис. 11). Эту структуру также можно легко увидеть в верхней части рис. 12–14.

Также был исследован неотполированный УНТ образец. На одном из участков была обнаружена протяженная структура, которая различима на рис. 15, 16.

Вывод

На атомно-силовом микроскопе могут быть обнаружены структуры с размерами, сопоставимыми с размерами углеродных нанотрубок. Но в связи с высокой неоднородностью материала, их надежная идентификация не представляется возможной. Аналогичный вывод можно сделать и по серии испытаний бетона с использованием наноиндентора. Надежное заявление о влиянии нанотрубок на упругость и твердость бетона невозможно из-за высоких колебаний значений модуля упругости и твердости бетона, установленных в данном исследовании.

Список литературы / References

1. Yakovlev G., Pervushin G., Maeva I., Keriene Ja., Pudov I., Shaybadullina A., Buryanov A., Korzhenko A., Senkov S. Modification of Construction Materials with Multi-Walled Carbon Nanotubes. *11th International Conference on Modern Building Materials, Structures and Techniques, MBMST 2013*. Procedia Engineering 57 (2013) 407–413.
2. Saez de Ibarra Y., Gaitero J.J., Erkizia E., Campillo I. Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions. *Physica Status Solidi (a)* 203, (2006). Pp. 1076–1081.
3. Vandamme M., Ulm F.-J. Nanoindentation investigation of creep properties of calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*. 52 (2013). Pp. 38–52.

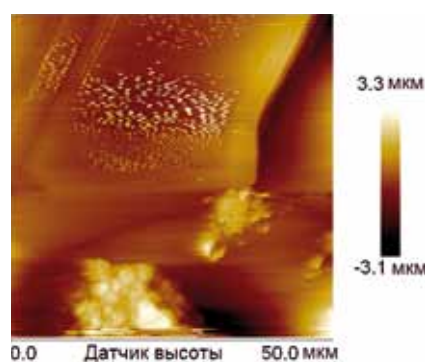


Рис. 15. Рельеф неполированного образца УНТ
Fig. 15. Unpolished CNT-Sample, Height Graphic

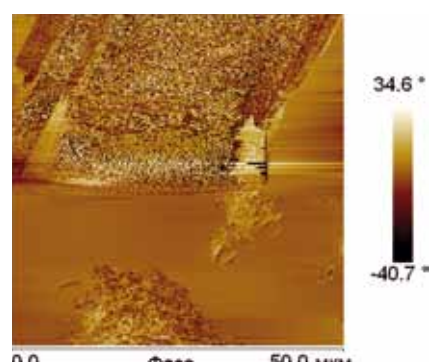


Рис. 16. Неполированный образец УНТ, фаза
Fig. 16. Unpolished CNT-Sample, Phase

Next, the unpolished samples were examined. Because of the roughness of the surface, only in certain regions it was possible to scan larger areas (up to 50×50 microns). In some of these areas, structures were visible on the surfaces, whose dimensions fit to the expected nanotubes; see Figure 8. Figures 9 and 10 show the AFM images of a section, in whose upper half the bright areas from Fig. 8 were scanned. There is no significant contrast to the other areas, though.

On the same sample, another region was examined, because in the optical image there were particularly evident signs of a baton-shaped structure; see Figure 11. This structure can also be seen easily in the upper half of Figure 12 to 14.

Also the unpolished CNT-sample was examined. In one region, for example, an elongated structure was found, that is recognizable in the upper part of Figure 15 and 16.

Conclusion

In the AFM images, structures of a size in the order of the nanotubes can be indicated. But due to the inhomogeneity of the material, a reliable identification does not seem possible. More or less the same applies for the test series with the Nanoindenter. A reliable statement of the effect of the Nanotubes on the elasticity and the hardness is not possible because of the high fluctuation of the elastic modulus and hardness.

УДК 539.2

Г.Н. АЛЕКСАНДРОВ, магистрант, Г.Д. ФЕДОРОВА, канд. техн. наук

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

Микроскопическое исследование дисперсии многослойных углеродных нанотрубок¹

Приведены результаты исследования дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (далее МУНТ) с использованием в качестве сурфактанта полифункционального модификатора бетона ПФМ-НЛК. Получены двумерные и трехмерные изображения углеродных многослойных нанотрубок в дисперсии с помощью атомно-силового и сканирующего электронных микроскопов.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, дисперсия, сурфактант, ультразвук, микроскопия, сканирующая, зондовая.

G.N. ALEKSANDROV, Master's Degree Student, G.D. FEDOROVA, Candidate of Technical Sciences
The M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (58, Belinskogo street, Yakutsk, 677000, Russian Federation)

Microscopic research of multiwalled carbon nanotubes dispersion¹

Results of multiwalled carbon nanotubes dispersion research (further MCNT) with use as surfactant of the multifunctional modifier PFM-NLK concrete are given. Two-dimensional and three-dimensional images of carbon multiwalled nanotubes in dispersion by means of nuclear and power and scanning electronic microscopes are received.

Keywords: multiwalled carbon nanotubes, dispersion, surfactant, ultrasound, microscopy scanning, probe.

Одним из перспективных направлений применения углеродных нанотрубок, открытых японским ученым С. Инжимой в 1991 г. [1], является материаловедение. Вопрос их использования в разработке новых строительных материалов волнует многих исследователей, активно начаты экспериментальные исследования в этом направлении [2–5].

Управление структурообразованием композитных строительных материалов на наноуровне является ключевым направлением современного материаловедения. С этим связано и получение высококачественных полифункциональных бетонов, которые должны прийти на смену традиционным бетонам. Анализ опубликованных данных указывает, что роль углеродных нанотрубок заключается в модификации структуры цементного камня [2–10]. При этом получены доказательства, что углеродные нанотрубки работают в виде микроарматуры и значительно уменьшают дефекты цементного камня. Однако в настоящее время нет убедительных данных о значительном повышении прочности цементного камня, бетонов. Причиной этого, по-видимому, является отсутствие хорошего способа введения и равномерного распределения углеродных нанотрубок в структуре цементного камня. Для получения высокой плотности и прочности цементной матрицы предпочтительно получить ультрадисперсную наноглеродную дисперсию, а также обеспечить устойчивость равномерного распределения нанотрубок в суспензии при хранении и транспортировании. Это и является основной трудностью при разработке технологии получения дисперсий МУНТ.

В рамках данного проекта были выполнены поисковые экспериментальные исследования по получению дисперсии МУНТ с использованием в качестве сурфактанта полифункционального модификатора бетона ПФМ-НЛК, который наиболее широко применяется в Якутии для получения бетонов повышенной прочности и морозостойкости. На основании проведенных экспериментов установлена принципиальная возможность применения полифункционального модифика-

One of the perspective direction of carbon nanotubes application opened by the Japanese scientist S. Injima in 1991 [1] is materials science. Whether is it possible to use them in development of new construction materials which are used in huge volume for construction of buildings and structures? This question excites many researchers, and it is not only interests, and pilot studies in this direction are begun. The number of publications growing every year testifies it in different editions, and also carrying out the scientific and practical conferences devoted to use of nanotechnologies in construction.

Cross-linking management of composite construction materials on a nanolevel is a key direction of modern materials science. Receiving high-quality multifunctional concrete which have to come instead of traditional concrete is connected with it also. The analysis of published data specifies that the role of carbon nanotubes consists of structure modification of a cement stone [2–10]. Evidence is thus obtained that carbon nanotubes work in the form of microfittings, and considerably reduce defects of a cement stone. However, now there are no convincing data on substantial increase of cement stone, concrete durability. Apparently, lack of a good way of introduction and uniform distribution of carbon nanotubes in a cement stone is the reason of it. For obtaining high density and durability of a cement matrix it is preferable to receive ultradisperse nanocarbon dispersion, and also to provide stability of uniform distribution of nanotubes in suspension at storage and transportation. It is also the main difficulty of developing technology of MWCNT dispersions receiving.

Within this project basic pilot studies on receiving dispersion of MWCNT with use as surfactant of the multifunctional modifier PFM-NLK concrete which is most widely applied in Yakutia to receiving concrete of increased durability and frost resistance were executed. On the basis of conducted experiments principle possibility of multifunctional modifier as surfactant use is established at MWCNT dispersion of Masterbatch CW2-45 series of French corporation production «Arkema» [10].

Product of Masterbatch CW 2-45 are the dispersed multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in combination with surfactants (surface-active substances with antiresorption

¹ Работа выполняется в рамках проекта «Разработка высокопрочного бетона, модифицированного углеродными нанотрубками, при производстве железобетонных конструкций на Севере». Регистрационный номер: 7.4868.2011.

¹ Work is carried out within the framework of the project «Working out of high-strength concrete modified carbon nanotubes, at manufacturing of reinforced concrete constructions in the North». Registration number: 7.4868.2011.

тора в качестве сурфактанта при диспергации МУНТ серии Masterbatch CW 2-45 производства французской корпорации «Аркема» [10].

Продукт Masterbatch CW 2-45 – это диспергированные многослойные углеродные нанотрубки (MWCNTs) в сочетании с сурфактантами (поверхностно-активными веществами с антиресорбционными свойствами) на основе карбоксиметилцеллюлозы. Они представляют собой гранулы твердых дисперсий, в которых дисперсной средой является карбоксиметилцеллюлоза, а дисперсной фазой – МУНТ с массовой долей 45%. Такая форма МУНТ более эффективна с экологической точки зрения при их применении в производстве. Средняя насыпная плотность гранул 800 кг/м^3 , размеры многослойных нанотрубок: внешний диаметр 10–15 нм, длина 0,1–2 мкм.

В вышеуказанных экспериментах была использована проба дисперсии с 2% содержанием МУНТ, приготовленная специалистами ИжГТУ на высокоскоростном смесителе роторного типа (ООО «Новый дом», г. Ижевск). Скорость вращения ротора 10000 об/мин. Время диспергации 10 мин. Дата изготовления дисперсии 10.10.2012 г. Учитывая, что длительное хранение дисперсии МУНТ приводит к коагуляции углеродных нанотрубок, было решено провести микроскопические исследования данной дисперсии. Проведение таких исследований стало возможным с вводом в эксплуатацию современных микроскопов с высоким разрешением в центре коллективного пользования СВФУ: металлографического микроскопа «Альтами 5С», атомно-силового микроскопа Solver Next 011, сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 7800F.

Для исследования использовали дисперсию после годичного хранения в лабораторных условиях. Сравнительные исследования выполнены на двух пробах: проба № 1 без дополнительной обработки; проба № 2 подвергалась действию ультразвукового диспергатора ИЛ100-6/3 (объемная мощность ультразвука 3000 Вт , время воздействия на суспензию 5 мин в про-

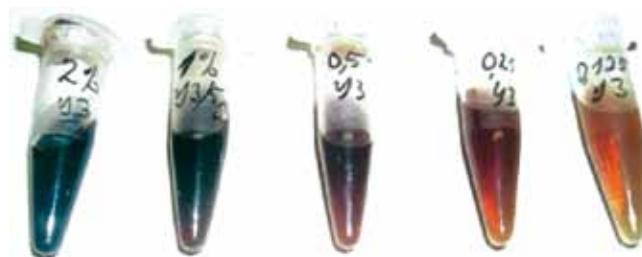


Рис. 1. Ряд последовательных разбавлений из исходной 2% суспензии МУНТ

Fig. 1. A number of consecutive dilution from initial 2% MCNT suspension

properties) on the basis of carboxymethylcellulose. They represent granules of firm dispersions in which the disperse environment is carboxymethylcellulose, and a disperse phase – MWCNT with a mass fraction of 45%. Such MWCNT form is more effective from ecological point of view at their application in production. The average bulk density of granules is 800 kg/m^3 , the sizes of multiwalled nanotubes: external diameter is 10–15 nanometers, length is 0,1–2 microns.

In the above experiments dispersion test of 2% by the contents MWCNT prepared by experts of IzHSTU on the high-speed mixer of rotor type of the JSC “Novy dom” company (Izhevsk) was used. Rotation speed of a rotor is 10000 rpm. Dispergation time is 10 min. Date of dispersion production is 2012.10.10. Considering that long storage of MWCNT dispersion leads to coagulation of carbon nanotubes, conducting microscopic researches of this dispersion was decided. Carrying out such researches became possible with commissioning of modern microscopes with high resolution in the center of collective using of NEFU: metallographical microscope «Altami 5C», a nuclear and power microscope «Solver Next 011», scanning electron microscope «Jeol JSM 7800F».

One year’s storage dispersion in vitro was used for research. Comparative researches are executed on two tests: test No. 1 without additional processing, test No. 2 was affected by an ultrasonic disperser IL100-6/3 (volume power of ultrasound is 3000 W , time of suspension influence is 5 min. in a test tube of 1,5 ml). The optimum duration of ultrasound action is chosen

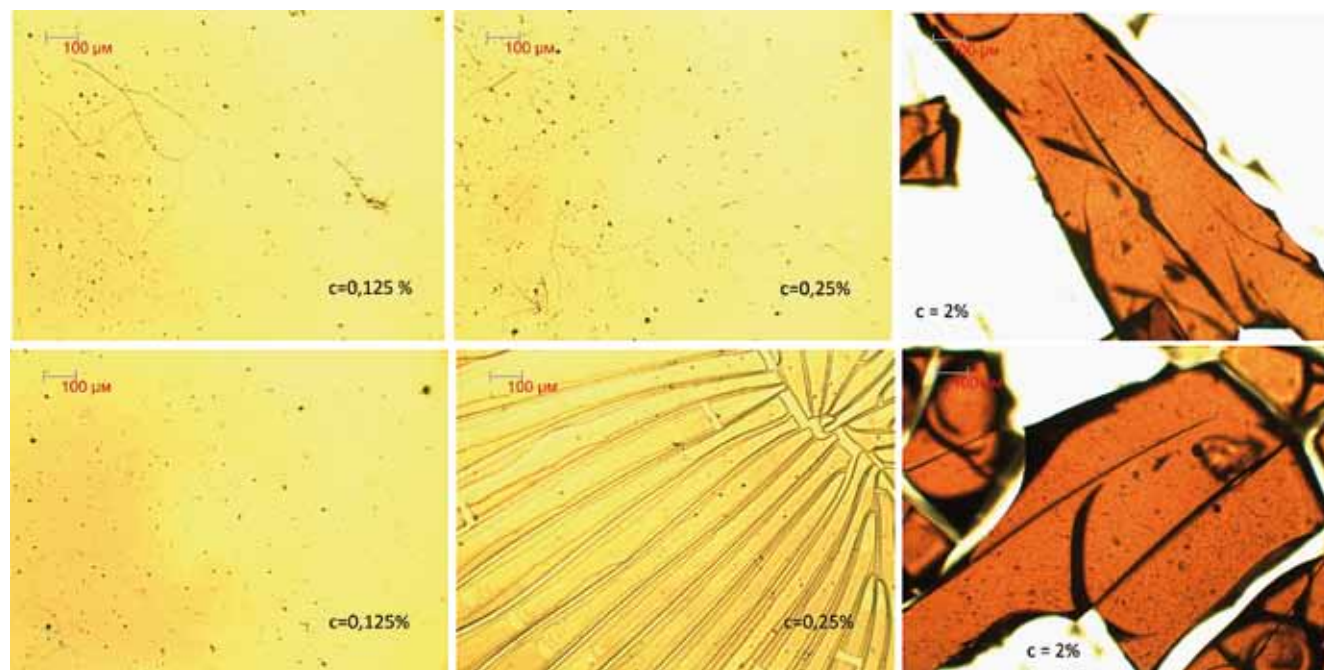


Рис. 2. Суспензия МУНТ в проходящем свете (трещины появились при высыхании суспензии): верхний ряд – до действия ультразвука; нижний ряд – после обработки ультразвуком

Fig. 2. MCNT suspension in passable light (cracks appeared when suspension drying): top row – before ultrasound action, bottom row – after processing by ultrasound

бирке объемом 1,5 мл). Оптимальная продолжительность действия ультразвука выбрана равной 5 мин на основании анализа дисперсности МУНТ в среде ПФМ-НЛК.

Визуальный анализ суспензии был проведен следующим образом. Из исходной 2% суспензии МУНТ путем последовательного разбавления были получены суспензии следующих концентраций: 1%; 0,5%; 0,25%; 0,125% (рис. 1).

Ряд полученных разбавлений был перенесен на предметные стекла автоматической пипеткой Proline ВЮНИТ по 20 мкл от каждого разбавления для визуального анализа на металлографическом микроскопе «Альтами 5С».

Фотоснимки, полученные на металлографическом микроскопе «Альтами 5С» до и после действия ультразвука, приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, в пробах без дополнительной обработки ультразвуком четко видны нитевидные колонии микроорганизмов. Их наличие также зафиксировано видеокамерой, что требует выяснения причины их появления. Интересным является тот факт, что в пробах, подвергнутых воздействию ультразвука, нитевидные колонии микроорганизмов не обнаружены, несмотря на то что исходная проба дисперсии была взята из одной тары. По-видимому, ультразвук разрушает эти микроорганизмы.

В процессе проведения исследований также установлено, что при высыхании пленки ПФМ-НЛК отмечается трещинообразование вплоть до разрыва пленки. Время появления трещин зависит от концентрации ПФМ-НЛК. Например, в пленке ПФМ-НЛК дисперсии с 2% концентрацией МУНТ трещины появились через 5 мин. А в пленке ПФМ-НЛК дисперсии с 0,125% концентрацией МУНТ трещинообразование началось через 15 мин. Это нужно учитывать при подготовке проб для проведения исследований на сканирующем электронном микроскопе, так как разорванные и оторванные от предметного стекла частички пленки могут загрязнить вакуумную систему электронного микроскопа.

to equal 5 minutes on the basis of dispersion analysis of MWCNT dispersion in the environment of PFM-NLK.

Visual analysis of suspension was carried out as follows. From initial 2% MWCNT suspension by consecutive dilution suspensions of the following concentration were received: 1%, 0,5%, 0,25%, 0,125% (fig. 1).

A number of received dilution was postponed for subject glasses by an automatic pipette Proline BIOHIT by 20 mkl from each dilution for visual analysis on a metallographical microscope Altami 5C.

The pictures received on metallographical microscope «Altami 5C», before and after ultrasound action, are given in fig. 2.

Apparently from fig. 2, in tests without additional processing by ultrasound, threadlike colonies of microorganisms are accurately visible. Their existence is also recorded by a video camera that demands clarification of reason of their emergence. Interesting is that fact that in the tests subjected to influence of ultrasound, threadlike colonies of microorganisms aren't found out, despite that initial sample of dispersion was taken from one container. Apparently, the ultrasound destroys these microorganisms.

In the course of carrying out researches, it is also established that when drying a film of PFM-NLK the crack formation is noted up to a rupture of a film. Time of cracks emergence depends on concentration of PFM-NLK. For example, in a film of PFM-NLK dispersion with 2% MWCNT concentration cracks appeared in 5 minutes. And in a film of PFM-NLK dispersion with 0,125% MWCNT concentration crack formation began in 15 min. It needs to be considered of tests preparation for carrying out researches on a scanning electronic microscope as the parts of a film broken off and torn-off from subject glass can pollute vacuum system of an electronic microscope.

Films from suspension on cover glass for measurement of nanotubes balls sizes before ultrasound influence were prepared. ASM-pictures of MWCNT nanoballs are received on a nuclear and power microscope Solver Next 011 (fig. 3, 4). Apparently from fig. 3, in MWCNT dispersion without processing by ultrasound diameter of nanotubes ball makes 200–500 nanometers. Diameter of nanotubes ball after action of ultrasound decreases to values of 100–150 nanometers (fig. 4). The received results

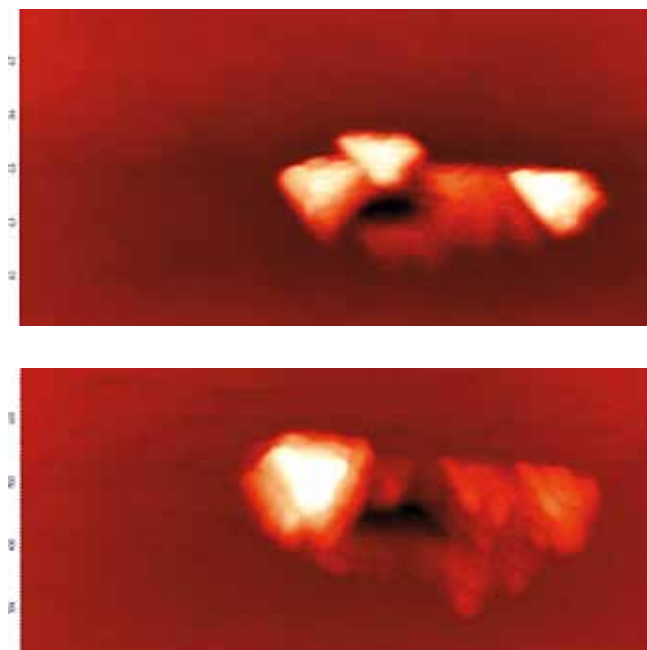
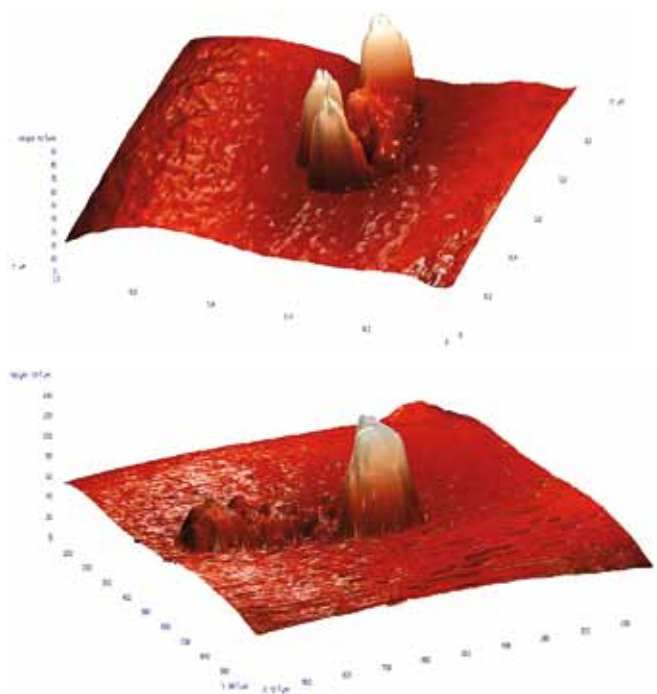


Рис. 3. АСМ-снимки клубков нанотрубок до воздействия ультразвука (слева 2D представление, справа 3D представление)

Fig. 3. ASM-pictures of nanotubes balls before ultrasound influence (at left 2D representation, at right 3D representation)



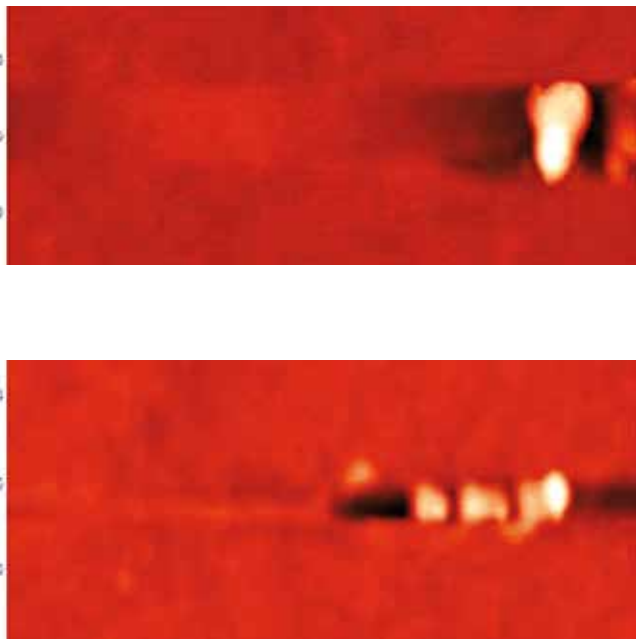


Рис. 4. АСМ-снимки клубков нанотрубок после действия ультразвука (слева 2D-представление, справа 3D-представление)

Fig. 4. ASM-pictures of nanotubes balls after ultrasound action (at left 2D representation, at right 3D representation)

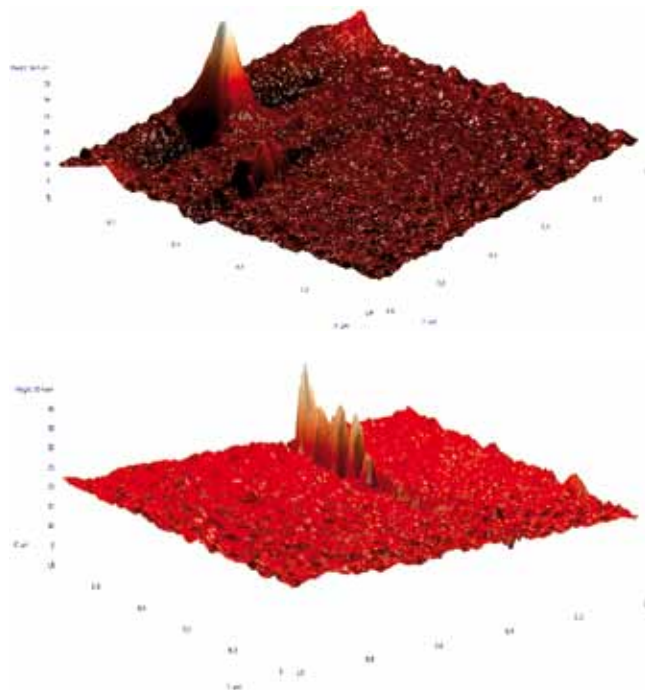
Были приготовлены пленки из суспензии на покровном стекле для измерения размеров клубков нанотрубок до и после воздействия ультразвука. АСМ-снимки наноклубков МУНТ получены на атомно-силовом микроскопе Solver Next 011 (рис. 3, 4). Как видно из рис. 3, в дисперсии МУНТ без обработки ультразвуком диаметр клубка нанотрубок составляет 200–500 нм. Диаметр клубка нанотрубок после действия ультразвука уменьшается до значений 100–150 нм (рис. 4). Полученные результаты показывают, что в среде полифункционального модификатора бетона ПФМ-НЛК коагуляции МУНТ не наблюдается даже после годового хранения дисперсии.

Исследования на сканирующем электронном микроскопе JEOL 7800F показали, что в дисперсии годового хранения имеются отдельные нанотрубки диаметром 33–71 нм (рис. 5).

По результатам микроскопических исследований 2% дисперсии МУНТ, полученной смешиванием на высокоскоростном смесителе роторного типа коммерческого продукта Masterbatch CW2-45 французской корпорации «Аркема» с водным раствором полифункционального модификатора бетона ПФМ-НЛК, установлено следующее:

- в среде полифункционального модификатора бетона ПФМ-НЛК коагуляции МУНТ не наблюдается даже после годового хранения дисперсии, сохраняются отдельные нанотрубки;
- визуальный анализ на оптическом микроскопе показал наличие микроорганизмов в пробе дисперсии МУНТ, не подвергнутой ультразвуковой обработке;
- обработка дисперсии МУНТ ультразвуком с объемной мощностью 3000 Вт и продолжительностью 5 мин приводит к уменьшению диаметра клубков МУНТ в 2–3 раза и уничтожению микроорганизмов.

Таким образом, результаты микроскопических исследований дисперсии МУНТ позволяют делать вывод об эффективности применения полифункционального модификатора ПФМ-НЛК в качестве сурфактанта и подтверждают перспективность проведения научно-



show that in the environment of multifunctional modifier of PFM-NLK concrete coagulation of MWCNT isn't observed even after annual storage of dispersion.

Researches on a scanning electronic microscope of JEOL 7800F showed that in dispersion of one year's storage there are separate nanotubes with a diameter of 33–71 nanometer (fig. 5).

By results of microscopic researches of 2% of MWCNT dispersion received by mixing on high-speed mixer of rotor type of commercial product Masterbatch CW2-45 of French corporation «Arkema» with water solution of multifunctional modifier PFM-NLK concrete, the following is established:

- in the environment of multifunctional modifier PFM-NLK concrete coagulation of MWCNT isn't observed even after annual storage of dispersion, separate nanotubes remain;
- visual analysis on optical microscope Altami MET 5C showed existence of microorganisms in test of MWCNT dispersion which hasn't been subjected to ultrasonic processing;
- processing of MWCNT dispersion by ultrasound with a volume power 3000 W and lasting 5 minutes leads to reduction of MWCNT balls diameter by 2–3 times, to destruction of microorganisms.

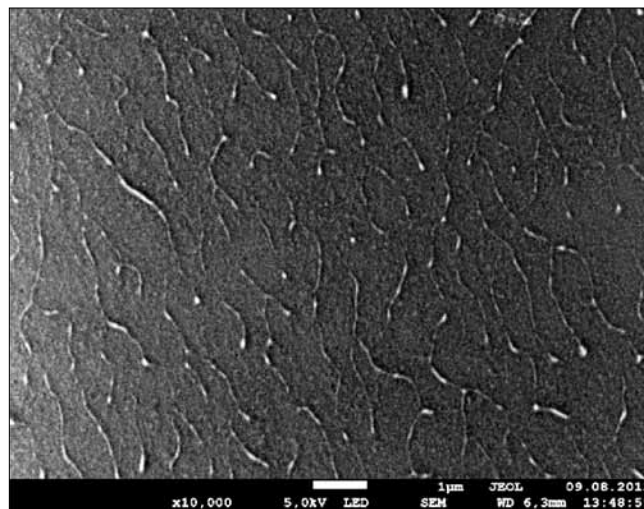


Рис. 5. СЭМ-снимок 2% суспензии МУНТ

Fig. 5. SEM picture of 2% MWCNTs suspension

исследовательских работ в области применения углеродных нанотрубок для модифицирования цементной матрицы.

Список литературы

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*, 1991. vol. 354. Pp. 56–58.
2. Makar J., Margeson J., Luh J. Carbon nanotube-cement composites – early results and potential applications. *3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovation and Structural Implications*, Vancouver, B.C., Aug. 22–24, 2005. Pp. 1–10.
3. Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2005. Vol. 43. Pp. 1239–1245.
4. Metaxa Z.S., Konsta-Gdoutos M.S., Shah S.P. Carbon nano reinforced concrete. *ACI Special Publications Nanotechnology of Concrete: The Next Big Thing is Small SP*. 2009. Vol. 267. No 2. Pp. 11–20.
5. Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Mondal P. Nanoscale Modification of Cementitious Materials. *Nanotechnology in Construction*, 2009. Pp. 125–130.
6. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А. и др. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // *Строительные материалы*. 2011. № 2. С. 47–51.
7. Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А.Корженко и др. Применение дисперсий многослойных углеродных нанотрубок при производстве силикатного газобетона автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 25–29.
8. Gabidulin M.G., Rakhimov R.Z., Khuzin A.F., Seleymanov N.M., Khantimirov S., Gabidulin B.M., Rakhimov M.M., Nizembaev A.Sh., Khorev N.M. Manufacturing technology of CNT-based nanomodifier and its effect on the strength of cement stone. *Нанотехнологии для экологичного и долговечного строительства: сб. тр. IV Международной конференции. 23–27 марта 2012 г., Каир, Египет. Ижевск: ИЖГТУ. 2012. С. 30–34.*
9. Толчков Ю.Н., Михалева З.А. Ткачев А.Г., Попов А.И. Модифицирование строительных материалов углеродными нанотрубками: актуальные направления разработки промышленных технологий // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2012. № 6. С. 57–66. URL: <http://www.nanobuild.ru>
10. Федорова Г.Д., Саввина А.Е., Яковлев Г.И. и др. Оценка полифункционального модификатора бетона ПФМ-НЛК в качестве сурфактанта при диспергации углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 48–51.

Thus, results of microscopic researches of MCNT dispersion allow to draw a conclusion about efficiency of PFM-NLK multifunctional modifier use as surfactant and confirm prospects of carrying out research works in a scope of carbon nanotubes for modifying of a cement matrix.

References

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991. Vol. 354. Pp. 56–58.
2. Makar J., Margeson J., Luh J. Carbon nanotube-cement composites – early results and potential applications. *3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovation and Structural Implications*, Vancouver, B.C., Aug. 22–24, 2005. Pp. 1–10.
3. Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2005. Vol. 43. Pp. 1239–1245.
4. Metaxa Z.S., Konsta-Gdoutos M.S. and Shah S.P. Carbon nano reinforced concrete. *ACI Special Publications Nanotechnology of Concrete: The Next Big Thing is Small SP*. 2009. Vol. 267. No. 2. Pp. 11–20.
5. Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Mondal P. Nanoscale Modification of Cementitious Materials. *Nanotechnology in Construction*. 2009. Pp. 125–130.
6. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A., etc. Modification of cement concrete by multiwalled carbon nanotubes. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2011. No. 2. Pp. 47–51 (in Russian).
7. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A. etc. Applying multi-walled carbon nanotubes dispersions in producing autoclaved silicate cellular concrete. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 2. Pp. 25–29 (in Russian).
8. Gabidulin M.G., Rakhimov R.Z., Khuzin A.F., Seleymanov N.M., Khantimirov S., Gabidulin B.M., Rakhimov M.M., Nizembaev A.Sh., Khorev N.M. Manufacturing technology of CNT-based nanomodifier and its effect on the strength of cement stone. *Nanotechnology for Green and Sustainable Construction: collection of works IV of the International conference (on March 23–27, 2012, Cairo, Egypt)*. Publishing house of IZhGTU, 2012. Pp. 30–34.
9. Tolchkov Y.N., Mikhalev Z.A., Tkachev A.G., Popov A.I. Modification of construction materials by carbon nanotubes: actual directions of working out of industrial technologies. *Nanotechnologies in construction: scientific Internet magazine*. 2012. No 6. Pp. 57–66. URL: <http://www.nanobuild.ru> (in Russian).
10. Fedorova G.D., Savvina A.E., Yakovlev G.I. Estimation of the multifunctional modifier of PFM-NLK concrete as surfactant carbon nanotubes dispersion. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 2. Pp. 48–51.

СПЕЦИАЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Учебное пособие «Химическая технология керамики»

Авторы – Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Мосин Ю.М., Скидан Б.С.

Освещены вопросы современного состояния технологии основных видов керамических изделий строительного, хозяйственно-бытового и технического назначения, а также различных видов огнеупоров. Главное внимание уделено основным процессам технологии керамики и ее свойствам. Подробно изложены характеристика различных видов сырья, проблемы подготовки керамических масс различного вида и их формирование различными методами, особенности механизмов спекания, а также дополнительные виды обработки керамики: металлизация, глазурирование, декорирование, механическая обработка. Детально описаны свойства керамических изделий – механические, деформационные, теплофизические, электрофизические, в том числе при высоких температурах.



Building & Interiors

- Строительные материалы и Оборудование ▪ Инструменты и Крепеж
- Загородный дом ▪ Напольные покрытия ▪ Архитектурный и декоративный свет. Электрика ▪ Декор окна. Декоративный текстиль. Солнцезащита ▪ Интерьер. Отделочные материалы. Дизайн
- Двери и Замки ▪ Краски и Покрытия ▪ Обои

Строительство. Интерьер

1 – 4 апреля 2014

Москва, ЦВК «Экспоцентр»

Подробнее на сайте
www.mosbuild.com

MosBuild 20 лет –
строим будущее
вместе!

Главная строительная и
интерьерная выставка России

MosBuild 

Архитектура ▪ Строительство ▪ Дизайн ▪ Декор



Генеральная
деловая газета:
ВЕДОМОСТИ
ВЕДОМОСТИ. БИЗНЕС. ФИНАНСЫ. ЮРИС.

Официальный
информационный партнер:
НЕДВИЖИМОСТЬ
РИА НЕДВИЖИМОСТЬ

При поддержке:
Коммерсантъ



**III Всероссийская
(международная)
конференция
по бетону и
железобетону**

**Московская международная строительная выставка
MOSCONCRETE 2014**

**12-16 мая 2014 года
Здание Президиума РАН**

Программа конференции включает:



- *пленарные заседания*
- *работу 24 секций*
- *8 семинаров*



Программа выставки дает:
• *уникальную площадку*

• отличную платформу для налаживания контактов заказчиков, производителей и потребителей строительных работ и технологий

WWW.CONCRETE2014.MGSU.RU

E-mail: concrete2014@onlinereg.ru

Тел./Факс: +7(495)726-5135

Организаторы



РОССИЙСКАЯ ИНЖЕНЕРНАЯ АКАДЕМИЯ



При поддержке





Министерство регионального развития РФ
 Российская академия архитектуры и строительных наук (РААСН)
 Российский союз строителей



Центральный научно-исследовательский и проектный институт
 жилых и общественных зданий (ЦНИИЭП жилища)



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

IV Международная научно-практическая конференция «Развитие крупнопанельного домостроения в России»

InterConPan-IV

International Conference of Large-panel Construction

24–25 июня 2014 г.

Николаевский дворец, Санкт-Петербург, пл. Труда, 4

Тематика конференции:

- Состояние базы крупнопанельного домостроения в РФ
- Опыт модернизации предприятий КПД
- Оборудование и технологии
- Современные бетоны, добавки и пигменты
- Проблемы тепловлажностной обработки изделий и конструкций
- Архитектурно-планировочные решения крупнопанельных домов
- Качество и энергоэффективность полносборных зданий
- Расчет и конструирование узлов сборных элементов
- Применение архитектурного бетона
- Проблемы армирования ЖБК и КПД
- Опыт строительства крупнопанельного жилья

Программа конференции включает:

Пленарное заседание

Секции:

- «Архитектура и особенности проектных решений крупнопанельных зданий»
- «Гибкая технология предприятий ДСК и КПД»

Посещение

- Домостроительный комбинат «Группы ЛСР» (ЗАО «ДСК «Блок»)
- Строящийся жилой комплекс в Санкт-Петербурге



Спонсоры
 конференции:



Партнеры конференции:



К проведению конференции готовятся тематические номера журналов «Жилищное строительство» №5–2014 г. и «Строительные материалы»® №5–2014 г., в которых будут опубликованы основные пленарные и секционные доклады. Представление докладов в виде статей до 15.04.2014

Организационный комитет:

Телефон/факс: +7 (499) 976-20-36, 976-22-08
 E-mail: kpd-conf@mail.ru; mail@rifsm.ru www.rifsm.ru

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

УДК 544.72:691.32:539.2

А.С. ИНОЗЕМЦЕВ, канд. техн. наук (InozemcevAS@mgsu.ru), Е.В. КОРОЛЕВ, д-р. техн. наук, директор Научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии»
Московский государственный строительный университет (129337, Москва, Ярославское ш., 26)

Структурообразование и свойства конструкционных высокопрочных легких бетонов с применением наномодификатора BisNanoActivus¹

Представлены результаты исследований влияния комплексного наноразмерного модификатора BisNanoActivus на процессы структурообразования в объеме высокопрочных легких бетонов и в зоне контакта цементного камня и наполнителя. Методами дифференциального термического анализа, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеивания установлено, что применение нанотехнологии позволяет управлять процессами структурообразования на границе раздела фаз цементный камень – полая микросфера за счет привитого к поверхности наполнителя предложенного наномодификатора и получать высокие показатели физико-механических свойств высокопрочных легких бетонов. Показаны характеристики основных свойств полученного конструкционного легкого бетона и его высокая технико-экономическая эффективность с учетом области применения.

Ключевые слова: высокопрочный легкий бетон, конструкционный легкий бетон, наноразмерный модификатор, нанотехнологии.

A.S. INOZEMTCEV, Candidate of Technical Sciences (InozemcevAS@mgsu.ru),
E.V. KOROLEV, Doctor of Technical Sciences, director, research and educational center «Nanotechnology»
The Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavlshoshe, Moscow, 129337, Russian Federation)

Structuring and properties of the structural high-strength lightweight concretes with nanomodifier BisNanoActivus¹

Paper presents the result of research of influence complex nanoscale modifier BisNanoActivus to structuring process in volume of high-strength lightweight concrete and at the cement stone and filler contact faces. Research have showed that application of nanotechnology allows to control the processes of structuring the interface «cement stone – hollow micro-sphere» due to nanomodification of surface of hollow filler with «BisNanoActivus». Complex nanoscale modifier has activity to cement and products of hydration and it has strengthens boundary that increase the physic and mechanical characteristics of developed high-strength lightweight concretes. Research of operational properties shows that developed preparation technology of high-strength lightweight concretes allows to get material with increased characteristics. Analysis of technical and economical efficiency by generalized criterion of quality shows that the using of nanomodification technology for lightweight concrete increases the criterion of technical and economical efficiency.

Keywords: high-strength lightweight concrete, structural lightweight concrete, nanoscale modifier, nanotechnology.

Часто область применения легких бетонов ограничивается малоэтажным строительством, что связано с их невысокими эксплуатационными свойствами. Однако строительные материалы, обладающие низкой средней плотностью и повышенной прочностью, имеют существенные преимущества в современном строительстве [1, 2]. Технологические ограничения достижения высоких значений удельной прочности $R_{уд}$ ($R_{уд}$ – отношение предела прочности материала к его относительной плотности, МПа) материалов в технологии ячеистых бетонов связаны с высокой дефектностью стенок цементного камня, разделяющих воздушные ячейки, а в технологии легкого бетона на пористых заполнителях – с низкой прочностью и высокой сорбционной способностью зерен легкого заполнителя, а также со сложностями его распределения в объеме материала.

Отечественными и зарубежными учеными [3–5] преодоление указанных сложностей предложено осуществлять посредством использования стеклянных или алюмосиликатных микросфер, характеризующихся малыми размерами (до 500 мкм), что в соответствии с законом Стокса (рис. 1) существенно снижает скорость всплытия частиц, а также высокой удельной прочностью (до 70 МПа), обеспечивающей получение легкого высокопрочного материала [6]. Однако введение микросфер вследствие технологических особенностей их получения приводит к формированию дефектной границы раздела фаз цементный камень – микросфера, что не позволяет полностью реализовать весь их потенциал.

Возможным решением проблемы низкой прочности контакта на границе цементный камень – микросфера

The application area of lightweight concretes is limited to low-rise building. That is mostly due to low operating properties of such concretes. Building materials with low bulk density and high strength have significant advantages in modern construction [1, 2]. High defectiveness of cement stone walls separating the air cells into the cellular concretes is technological restriction for progress to high value of specific strength (ratio of material compressive strength to rational density; units is MPa). The low strength, high sorption ability and difficulties of distribution of lightweight aggregate create problems for technology of the lightweight concrete with porous aggregates.

World scientist suggested to use the glass and alumina-silicate microspheres for overcome these difficulties [3–5]. Low sizes (less than 500 mkm) and high specific strength (up to 70 MPa) of the spheres reduce the ascent rate according to Stokes' law (Fig. 1) [6]. However, addition of microspheres makes interface cement stone – microsphere more defective.

Forming of the dense and strong cement stone by using to effective nanomodifiers solves the problems of low-strength contact zone.

Paper presents the research of the high-strength lightweight concretes with bulk density less than 1500 kg/m³ and strength more than 40 MPa. Control the structuring processes in the interface and volume was carried out by modification the filler surface of multicomponent nanoscale modifier BisNanoActivus [7, 8].

Structuring. Process of structuring high-strength lightweight concretes depends on hydration of cement, crystallization and formation of crystalline splices both for heavy

¹Работа проведена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-565.2012.1.

¹Work was supported by grant of the President of the Russian Federation for young scientists and graduate students of SP-565.2012.1.

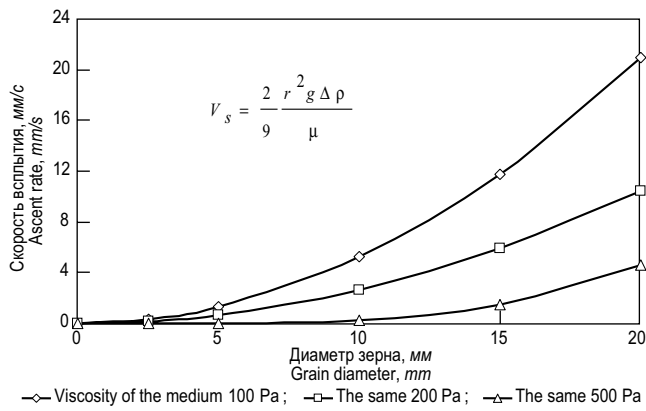


Рис. 1. Влияние размера частиц и вязкости среды на скорость всплывания
Fig. 1. Influence of particle size and viscosity of medium to ascent rate

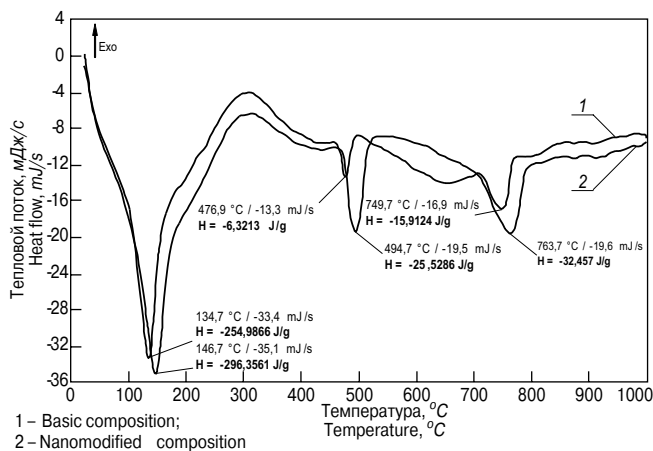


Рис. 2. Термограмма ДТА цементного камня
Fig. 2. DTA Thermogram of cement stone

является формирование плотного и прочного цементного камня посредством применения эффективных наномодификаторов.

В работе приведены основные результаты исследования по разработке высокопрочных легких бетонов со средней плотностью менее 1500 кг/м³ и прочностью более 40 МПа ($R_{уд} > 30$ МПа). Управление процессами структурообразования цементного камня как на границе раздела фаз, так и в объеме такого бетона осуществляется посредством модифицирования поверхности микросфер многокомпонентным наноразмерным модификатором BisNanoActivus комплексного действия [7, 8].

Структурообразование. Процесс структурообразования высокопрочных легких бетонов, как и тяжелых бетонов на цементных вяжущих, определяется в основном гидратацией цемента, кристаллизацией и процессами формирования кристаллического сростка. Известно, что максимальная прочность материала достигается при формировании твердого тела с наибольшей плотностью связей и прочности единичного контакта, которая зависит от вида соединения, образующегося в процессе гидратации.

За счет наличия активных центров на поверхности наномодифицированные полые алюмосиликатные микросферы оказывают существенное влияние на процесс формирования структуры цементного камня (рис. 2–4).

Анализ экспериментальных данных ДТА (рис. 2) свидетельствует, что термограммы цементного камня как базового, так и наномодифицированного состава имеют три характерные аномалии, соответствующие процессам разложения фаз: удаление связанной воды, дегидратация гипса, этtringита, C–S–H геля (130–150°C) [9];

concretes with cement binder. The maximal strength of the material can be achieved by forming the solid object with most density of bonds and strength of single contact. It depends on the kind of connection which formed during hydration. Nanomodified microspheres have active centers on the surface which influences to the structuring process of cement stone (Fig. 2–4).

Analysis of experimental data (Fig. 2) shows that thermogram of basic cement stone and nanomodified composition has three characteristic anomalies which correspond to processes of phase decomposition. The first is deleting process of bound water, dehydration of gypsum, ettringite and C–S–H gel (130–150°C) [9], the second is decomposition of portlandite (470–500°C) [9, 10] and the third anomaly is decomposition of aragonite and calcite (745–770°C) [10, 11].

The fig. 1 shows temperature and enthalpy shift value between basic and nanomodified composition. Value of specific enthalpy of first anomaly increases by 16,2%, of second anomaly by 304%, of third anomaly by 104% for nanomodified composition. It can be explained by increasing of bound water and forming of more number of calcium hydrates and hydrosilicates.

Active silica interacts with Ca(OH)₂ of portland cement and forms hydrosilicate structures CSH (II). This is confirmed by the results of IR spectroscopy (Fig. 3).

Infrared absorption spectrum analysis shows that application of complex nanomodifier BisNanoActivus rises quantity of cement hydration products. Rising of peaks in the range of 1100–750 cm⁻¹, corresponding to symmetric and antisymmetric stretching of Si–O–Si and Si–O (and Si–O–Al also), specific for medium- and high-alkaline hydrated calcium silicates [12, 13] is observed. The results of DTA (Fig. 2) are confirmed by the presence of wide adsorption bands 3620 and 3450 sm⁻¹. These bands correspond to vibrations of hydrated bonds in the compounds of the calcium hydroxide. Besides, modified cement stone evidences absorption bands specific for tobermorite-like low-alkaline hydrated calcium silicates, i.e. 1620 and 1150–1030 cm⁻¹ [14]. It was also observed that cement stone with BisNanoActivus shows decrease in relative absorption intensity for carbonaceous bond beaks 870 and 1400 cm⁻¹.

Thus, addition of complex nanomodifier BisNanoActivus contributes to intensification of cement hydration process, formation of additional number of calcium hydrosilicates and reduces number of calcium carbonate with various morphology. Analysis of contact zone filler and cement stone was performed by Raman spectroscopy method. Cement stone, high-strength lightweight concrete and nanomodified high-strength lightweight concrete were objects of research.

Analysis of cement stone samples (Fig. 4) showed well-defined peaks, identified as Raman emission dispersion area connected with carbonaceous bonds (278 cm⁻¹), SO₄⁻² ettringite (989 cm⁻¹) and Si–O bonds (1085 cm⁻¹) [15], with relative intensities 547; 365 and 806 correspondently. Analysis of cement stone and microsphere contact faces in HSLCs there are only two decreased intensity peaks seen (137 and 501, for 4th and 5th peak correspondently), specific for Si–O stretching band. Internal strain of tetrahedral silicates v₄ ([SiO₄]) generates bonds in area of 400–600 cm⁻¹ [16, 17], that are available for description at spectra of HSLWC at cement stone – microsphere phase boundary. 462 and 517 cm⁻¹ peaks may be interpreted as deformation oscillations and antisymmetric bands of O–Si–O. At that peak's relative intensity is 649; 643; 141; 401 and 1239, i.e. peaks' height № 1, 4 and 5 is growing on 15; 11 and 35 %, correspondently. The last is evidencing increase in number of crystallizing reaction products at the boundary.

разложение портландита ($470\text{--}500^\circ\text{C}$) [9, 10]; разложение арагонита и кальцита ($745\text{--}770^\circ\text{C}$) [10, 11]. Сопоставление абсолютных характеристик аномалий указывает на смещение значений температуры и удельной энтальпии. Так, значение удельной энтальпии первой аномалии для наномодифицированного состава увеличилось на 16,2%; второй аномалии на 304%; третьей аномалии на 104%. Это объясняется увеличением доли связанной воды и образованием большего количества гидратов и гидросиликатов кальция.

Золь кремниевой кислоты, входящий в состав комплексного наномодификатора BisNanoActivus, взаимодействует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ цемента с образованием гидросиликатной структуры CSH (II). Указанное подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рис. 3). Анализ инфракрасных спектров поглощения свидетельствует, что применение BisNanoActivus приводит к увеличению количества продуктов гидратации цемента. Так, установлено, что увеличивается интенсивность максимумов в диапазоне $1100\text{--}750\text{ см}^{-1}$, соответствующих симметричным и асимметричным колебаниям связей $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ и $\text{Si}\text{--}\text{O}$ (а также связей $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Al}$), соответствующих высоко- и среднесосновным гидросиликатам кальция [12, 13].

Кроме того, проявление широких полос поглощения 3620 и 3450 см^{-1} подтверждает данные, полученные методом ДТА (рис. 2). Эти полосы соответствуют колебаниям гидратных связей в соединениях гидроксида кальция. В модифицированном цементном камне проявляются также полосы поглощения, характерные для низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитоподобной структуры, $\text{--}1620$ и $1150\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ [14] и наблюдается снижение относительной интенсивности поглощения для пиков карбонатных связей 870 и 1400 см^{-1} .

Применение наноразмерного модификатора BisNanoActivus, наносимого на поверхность микросфер, естественно, должно изменять характеристики цементного камня на границе раздела фаз цементный камень – микросфера. Анализ зоны контакта наполнителя и цементного камня проводился с применением метода спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 4). Объектами исследования являлись составы цементного камня, высокопрочного легкого бетона и наномодифицированного высокопрочного легкого бетона (НМВПЛБ).

Анализ полученных данных показывает, что спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) для всех трех образцов отличаются и по количеству идентифицируемых пиков, и по их относительной интенсивности. Так, на образцах цементного камня наблюдаются пики, идентифицируемые как полосы комбинационного рассеяния карбонатных связей (278 см^{-1}), радикала SO_4^{2-} , этрингита (989 см^{-1}), связей $\text{Si}\text{--}\text{O}$ (1085 см^{-1}) [15] относительной интенсивностью 547; 365 и 806 соответственно. При исследовании зоны контакта цементного камня и микросфер в высокопрочном легком бетоне наблюдаются только два пика пониженной интенсивности (137 и 501, для четвертого и пятого пика соответственно), соответствующие валентным колебаниям связи $\text{Si}\text{--}\text{O}$. Внутренние деформации силикатов тетраэдрического типа ν_4 ($[\text{SiO}_4]$) порождают полосы в области $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ [16, 17], которые можно идентифицировать на спектрах, полученных для границы цементный камень–микросфера в составах наномодифицированного высокопрочного легкого бетона. Пики при 462 и 517 см^{-1} могут быть интерпретированы как соответствующие деформационным колебаниям и антисимметричным изгибам связи $\text{O}\text{--}\text{Si}\text{--}\text{O}$. При этом относительная интенсивность пиков составляет 649; 643; 141; 401 и 1239; высота пиков 1, 4 и 5 увеличивается на 15; 11 и 35 % соответственно. Это свидетельствует об увеличении количества кристаллических продуктов реакции на границе раздела фаз.

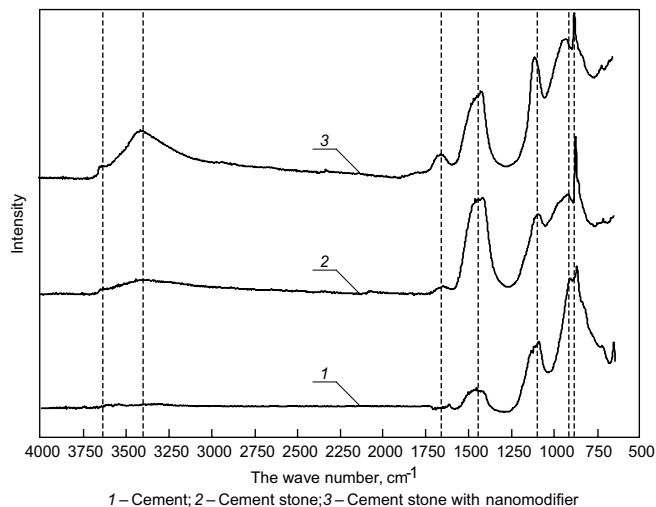


Рис. 3. ИК-спектры поглощения портландцемента, цементного камня базового состава и наномодифицированного состава

Fig. 3. IR-spectra of absorption portland cement, cement stone and cement stone with nanomodifier

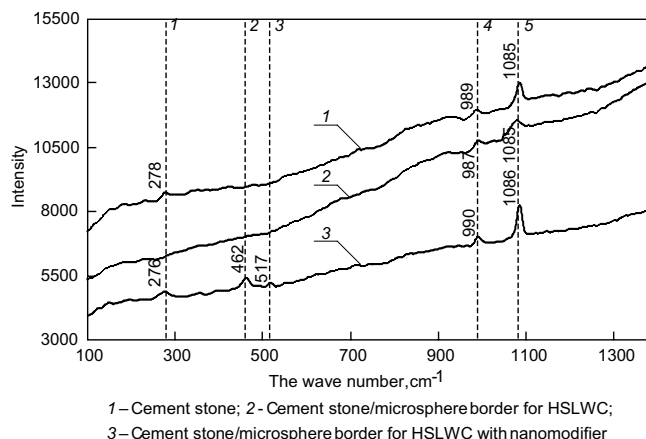


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния исследованных областей

Fig. 4. Raman-spectra of cement stone, interface of CS/MS in HSLWC and interface of CS/MS in HSLWC with nanomodifier

Thus, conducted studies have showed that application of complex nanomodifier BisNanoActivus rises quantity of active centers at the surface of dispersed phases. It allowing to expect increase in growth of hydration speed in portland cement and growth of hydrated calcium silicates at the interface cement stone – nanomodified microsphere.

Research have showed that application of nanotechnology allows to control the processes of structuring the interface cement stone – hollow microsphere due to nanomodification of surface of hollow filler with BisNanoActivus. Complex nanoscale modifier has activity to cement and products of hydration and it has strengthens boundary that increase the physic and mechanical characteristics of developed high-strength lightweight concretes.

Physical and technical properties. The studies dedicated to wettability of dispersed phases and surface morphology adsorptive porometry shows absence of extended porous structure of ceramic and glass microspheres, and increase of water consumption of high-strength lightweight concretes mixtures is due to microspheres surface roughness [18]. Potential for enhancement of microsphere usage efficiency consists in control over surface phenomena. For this control, it is advisable to apply both traditional ways – application of surfactants – and new approaches – for instance, application of nanomodifiers.

Research of operational properties shows that developed preparation technology of high-strength lightweight concretes allows to get material with increased characteris-

Таким образом, исследования, проведенные методами ДТА, ИК- и КР-спектроскопии, показали, что нанесение модификатора BisNanoActivus приводит к интенсификации гидратации цемента, образованию дополнительно количества гидросиликатов кальция, уплотнению и упрочнению цементного камня как в объеме, так и на границе раздела фаз цементный камень – наномодифицированная микросфера.

Физико-технические свойства.

Исследованию смачиваемости дисперсных фаз и морфологии поверхности методом адсорбционной порометрии показывают, что керамические и стеклянные микросферы не обладают развитой поровой структурой, а увеличение расхода воды в составах высокопрочных легких бетонов связано с шероховатостью поверхности микросфер [18]. Это закономерно приводит к снижению подвижности бетонных смесей. Очевидным решением указанной технологической проблемы является использование пластификаторов. В [18] показано, что эффективными пластификаторами для таких бетонов являются добавки на поликарбоксилатной основе.

Наномодифицированные высокопрочные легкие бетоны, оптимизация которых проведена с целью получения материала с максимальным качеством [19, 20], обладают показателями свойств, обеспечивающими им высокие конкурентные преимущества (см. таблицу).

Закключение. Оценка экономической эффективности с учетом области применения высокопрочных конструктивных легких бетонов [21] показывает, что высокие эксплуатационные характеристики обеспечивают возможность повышения эффективности строительства не менее чем на 30–35%, которая складывается из экономии ресурсов при строительстве (снижение расхода бетона и металлической арматуры), сокращения затрат на транспортные, монтажные и теплоизоляционные работы, повышения рациональности использования земель (увеличение этажности, увеличение пролетов, сокращение количества несущих элементов конструкции) и т. д.

Разработанные высокопрочные легкие бетоны существенно расширяют область применения легких бетонов. Их целесообразно использовать для изготовления конструкций при строительстве многоэтажных и высотных объектов, в жилищном и коммерческом строительстве, при возведении уникальных сооружений, а также при устройстве дорожных мостов и развязок.

Список литературы

1. Ming K.Y., Hilmi B.M., Bee C.A., Ming C.Y. Effects of heat treatment on oil palm shell coarse aggregates for high strength lightweight concrete // *Materials & Design*. 2014. Vol. 54. Pp. 702–707.
2. Bogas J.A., Gomes A. Compressive behavior and failure modes of structural lightweight aggregate concrete – Characterization and strength prediction // *Materials & Design*. 2013. Vol. 46. Pp. 832–84.

Основные свойства наномодифицированных высокопрочных легких бетонов

The main properties of the developed high-strength lightweight concrete

Показатель Property	Значение показателя Value
Подвижность по диаметру расплыва конуса, мм Slump cone spread, mm	Не менее 155 Not lower than 155
Средняя плотность, кг/м ³ Average density, kg/m ³ (lb/gal)	1300–1500 (10,8–12,5)
Общая пористость, % / Total porosity, % в том числе: закрытая / including : closed открытая / opened	33,4 31,9 1,5
Предел прочности при изгибе, МПа Bend strength, MPa (×10 ³ psi)	5–8 (725–1160)
Предел прочности при сжатии, МПа Compressive strength, MPa (×10 ³ psi)	40–70 (5,8–10,15)
Удельная прочность, МПа Specific strength, MPa (×10 ³ psi)	40–45 (5,8–6,53)
Коэффициент трещиностойкости	0,1–0,12
Коэффициент трещиностойкости по методу МИИТ	0,27–0,42
Модуль упругости, ГПа Modulus of elasticity, GPa (×10 ⁶ psi)	9,5–15,2 (1,38–2,2)
Коэффициент Пуассона Poisson's ratio	0,13–0,15
Водопоглощение по массе, % Water absorption, by weight %	1
Коэффициент водостойкости Water resistance	0,95
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°C) Heat-conduction coefficient, W/(m·°C)	0,48–0,7
Коэффициент температуропроводности, 10 ⁻⁷ м ² /с Temperature conductivity coefficient, 10 ⁻⁷ m ² /s	3,43–4,04
Удельная теплоемкость (при T=25°C), кДж/(кг·°C) Specific heat capacity T=25°C, kJ/(kg·°C)	1,08–1,17
Морозостойкость Freeze-thaw resistance	F300

tics (compared with traditional heavy concrete) [19, 20]. The main properties of the developed nanomodified high-strength lightweight concretes are presented in table.

Conclusion. Analysis of technical and economical efficiency by generalized criterion of quality [21] shows that the using of nanomodification technology for lightweight concrete increases the physical and technical properties. Economical efficiency of building is increased up to 30–35%. This is due to the saving resources (consumption reduction of concrete and metal fittings), reducing cost to transport, mounting and insulating, improving the rational use of lands, etc.

Technology of high-strength lightweight concrete expands the scope of application of lightweight concretes. The developed material can be used for construction of high-rise and special building.

References

1. Ming K.Y., Hilmi B.M., Bee C.A., Ming C.Y. Effects of heat treatment on oil palm shell coarse aggregates for high strength lightweight concrete. *Materials & Design*. 2014. Vol. 54. Pp. 702–707.
2. Bogas J.A., Gomes A. Compressive behavior and failure modes of structural lightweight aggregate concrete – Characterization and strength prediction. *Materials & Design*. 2013. Vol. 46. Pp. 832–841.

3. Орешкин Д.В., Беляев К.В., Семенов В.С., Кретова У.Е. Полые микросферы – эффективный наполнитель в строительные и тампонажные растворы // *Промышленное и гражданское строительство*. 2010. № 9. С. 50–51.
4. McBride S.P., Shukla A., Bose A. Processing and characterization of a lightweight concrete using cenospheres // *Journal of materials science*. 2002. Vol. 37. Pp. 4217–4225.
5. Баженов Ю.М., Королев Е.В. Нанотехнология и наномодифицирование в строительном материаловедении. Зарубежный и отечественный опыт // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2007. № 2. С. 17–22.
6. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Полые микросферы – эффективный наполнитель для высокопрочных легких бетонов // *Промышленное и гражданское строительство*. 2013. № 10. С. 80–83.
7. Королев Е.В., Гришина А.Н. Синтез и исследование наноразмерной добавки для повышения устойчивости пен на синтетических пенообразователях для пенобетонов // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 30–33.
8. Korolev E.V., Inozemtcev A.S. Preparation and research of the high-strength lightweight concrete based on hollow microspheres // *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 746. Pp. 285–288.
9. Тейлор Х. *Химия цемента*, М.: Мир. 1996. 560 с.
10. Уэндландт У. *Термические методы анализа*. М.: Мир, 1978. 527 с.
11. Lucia F.-C., Torrens-Martin D., Morales L.M., Sagra-rio M.-R. *Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials*, InTech. 2012. 510 p.
12. Плюснина И.И. *Инфракрасные спектры силикатов*. М.: МГУ, 1967. 192 с.
13. Лазарева А.Н. *Колесательные спектры и строение силикатов*. Л.: Наука, 1968. 123 с.
14. Коровкин М.В. *Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов*. Томск: Томский политехнический университет, 2012. 80 с.
15. Sagra-rio M.-R., Lucia F.-C. Raman Spectroscopy: Application to Cementitious Systems // *Construction and Building: Design, Materials, and Techniques. Instituto de Estructura de la Materia (CSIC)*, 2011. Pp. 233–244.
16. Machovic V., Kolar F., Prochazka P.P., Peskova S., Kuklik P. Raman Spectroscopy Study of Interfacial Transition Zone in Cement Composite Reinforced by PP/PE and Basalt Fibres // *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. 2006. Vol. 3. Iss. 3. Pp. 63–67.
17. Peskova S., Machovic V., Prochazka P.P. Raman Spectroscopy Structural Study of Fired Concrete // *Ceramics – Silikaty*. 2011. No. 55. Pp. 410–417.
18. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Особенности реологических свойств высокопрочных легких бетонов на полых микросферах // *Вестник МГСУ*. 2013. № 6. С. 100–108.
19. Баженов Ю.М., Гарькина И.А., Данилов А.М., Королев Е.В. *Системный анализ в строительном материаловедении: монография*. М.: МГСУ: Библиотека научных разработок и проектов, 2012. 152 с.
20. Королев Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2013. № 6. С. 60–64.
21. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Экономические предпосылки применения высокопрочных легких бетонов // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2012. № 5. С. 198–205.
3. Oreshkin D.V., Belyaev K.V., Semenov V.S., Kretova U.E. Hollow microspheres is effective filler in construction and plugging solutions. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2010. No. 9. Pp. 50–51 (in Russian).
4. McBride S.P., Shukla A., Bose A. Processing and characterization of a lightweight concrete using cenospheres. *Journal of materials science*. 2002. Vol. 37. Pp. 4217–4225.
5. Bazhenov Yu.M., Korolev E.V. Nanotechnology and nano-modification in building materials. Foreign and domestic experience. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2007. No. 2. Pp. 17–22 (in Russian).
6. Inozemtcev A.S., Korolev E.V. Hollow microspheres is an efficient filler for high-strength lightweight concrete. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2013. No. 10. Pp. 80–83 (in Russian).
7. Korolev E.V., Grishina A.N. Synthesis and study of nanoscale additive to enhance the foams stability with synthetic blowing agents for foam concrete. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 2. Pp. 30–33 (in Russian).
8. Korolev E.V., Inozemtcev A.S. Preparation and re-search of the high-strength lightweight concrete based on hollow microspheres. *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 746. Pp. 285–288.
9. Teylor Kh. *Khimiya tsementa [Chemistry of cement]*. M.: Mir. 1996. 560 p. (in Russian).
10. Uendlandt U. *Termicheskie metody analiza [Thermal methods of analysis]*. M.: Mir. 1978. 527 p. (in Russian).
11. Lucia F.-C., Torrens-Martin B., Morales L.M., Sagra-rio M.-R. *Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials*, InTech. 2012. 510 p.
12. Plyusnina I.I. *Infrakrasnye spektry silikatov [Infrared spectra of silicates]*. M.: MGU. 1967. 192 p. (in Russian).
13. Lazareva A.N. *Kolebatel'nye spektry i stroenie silikatov [Vibrational spectra and structure of silicates]*. L.: Nauka, 1968. 123 p. (in Russian).
14. Kоровкин M.V. *Infrakrasnye spektry silikatov [Infrared spectroscopy of carbonate minerals]*. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. 2012. 80 p. (in Russian).
15. Sagra-rio M.-R., Lucia F.-C. Raman Spectroscopy: Application to Cementitious Systems. *Construction and Building: Design, Materials, and Techniques. Instituto de Estructura de la Materia (CSIC)*. 2011. Pp. 233–244.
16. Machovic V., Kolar F., Prochazka P.P., Peskova S., Kuklik P. Raman Spectroscopy Study of Interfacial Transition Zone in Cement Composite Reinforced by PP/PE and Basalt Fibres. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. 2006. Vol. 3. Iss. 3. Pp. 63–67.
17. Peskova S., Machovic V., Prochazka P.P. Raman Spectroscopy Structural Study of Fired Concrete. *Ceramics – Silikaty*. 2011. No. 55. Pp. 410–417.
18. Inozemtcev A.S., Korolev E.V. Peculiar rheological properties of high-strength lightweight concretes having hollow microspheres. *Vestnik MGSU*. 2013. No. 6. Pp. 100–108 (in Russian).
19. Bazhenov Yu.M., Garkina I.A., Danilov A.M., Korolev E.V. *Sistemnyi analiz v stroitel'nom materialovedenii: monografiya [System analysis in building materials: monograph]*. M.: MGSU. 2012. 152 p. (in Russian).
20. Korolev E.V. Principle of implementation nanotechnology in building materials. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 6. Pp. 60–64 (in Russian).
21. Inozemtcev A.S., Korolev E.V. Economic prerequisites for applications of high-strength lightweight concrete. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Povolzh'ya*. 2012. No. 5. Pp. 198–205 (in Russian).

УДК 666.3/7

И.В. ЖЕРНОВСКИЙ, канд. геол.-мин. наук, М.С. ОСАДЧАЯ, инженер,
А.В. ЧЕРЕВАТОВА, д-р техн. наук, В.В. СТРОКОВА, д-р техн. наук

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

Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья¹

Рассматривается возможность получения алюмосиликатных наноструктурированных вяжущих геополимеризационного типа твердения на основе интрузивных пород кислого состава. Установлено, что при механохимической активации алюмосиликатного сырья в водной среде происходит формирование исходных реакционных компонентов для образования геополимерных вяжущих без внешней щелочной активации.

Ключевые слова: механоактивация, гранитный отсев, наноструктурированное вяжущее, геополимеризация, наноразмерная цеолитизация.

I.V. ZHERNOVSKY, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, M.S. OSADCHAYA, engineer,
A.V. CHEREVATOVA, Doctor of Technical Sciences, V.V. STROKOVA, Doctor of Technical Sciences,
The V.G. Shukhov Belgorod State Technological University (46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russian Federation)

Aluminum-Silicate Nano-Structured Binder on the Basis of Granite Raw Materials

The possibility of producing aluminum-silicate nano-structured binders of geo-polymerization hardening on the basis of felsic intrusive rocks is considered. It is established that in the course of mechano-chemical activation of aluminum-silicate raw materials in the aqueous medium the formation of initial reaction components for generating geo-polymeric binders without external alkaline activation takes place.

Keywords: mechanical activation, granite screening dust, nano-structured binder, aluminum-silicate gel, geo-polymerization, nano-size zeolitization.

Неоднократно декларируемая необходимость интенсификации утилизационной роли строительной индустрии, к сожалению, не находит должной реализации в мировой промышленной политике. Многомиллиардные массы отходов горнодобывающей, обогащательной и перерабатывающей отраслей, по образному высказыванию профессора В.И. Калашникова, «...олицетворяют самые величественные «чуда света» нашего цивилизованного общества, достигшего удивительного прогресса в области извлечения граммов ценных веществ из тонн руды, и бессилие и поражение науки, в том числе «науки строительного материаловедения», в преобразовании отходов горных пород в вяжущие вещества» [1].

Между тем вовлечение в производство колоссальных по объемам алюмосиликатных отходов горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности для производства вяжущих и материалов на их основе представляется актуальной задачей строительной отрасли. В особой степени это относится к разработке атермальных технологий создания новых типов силикатных и алюмосиликатных вяжущих², что, по мнению авторов, является одним из наиболее перспективных направлений поисковых исследований современного строительного материаловедения [2].

Теоретические и технологические предпосылки для создания вяжущих на основе щелочеактивированного алюмосиликатного минерального и техногенного сырья созданы трудами научных школ В.Д. Глуховского, Дж. Давидовича, В.И. Калашникова и др.

Разработанные в настоящее время подходы к синтезу геополимерных вяжущих основаны на щелочеактивированном растворении алюмосиликатного сырьевого компонента с последующим образованием наноразмерных кластеров алюмосиликатных полимеров, стабилизированных щелочными или щелочно-земельными ио-

нами. В процессе твердофазной эволюции геополимерных вяжущих эти кластеры трансформируются в цеолитоподобные новообразования.

В настоящее время реализовано два подхода к синтезу алюмосиликатных геополимерных вяжущих. Первый, традиционный подход (Дж. Давидович, В.Д. Глуховский), связан с выбором концентрации щелочного активатора исходя из молярного содержания глинозема в сырьевом компоненте и необходимости достижения достаточно высокого значения рН среды затворения для эффективного гидролиза алюмосиликатов [3]. Второй подход, успешно реализуемый научной школой В.И. Калашникова, использует невысокие концентрации щелочного активатора в сочетании с контактным способом (прессование) получения геополимерных композитов [4]. Следует отметить, что оба подхода игнорируют факт присутствия щелочных и щелочно-земельных элементов в сырьевом материале.

Между тем развитие современного строительного материаловедения предполагает широкое применение геомиметических технологий³ [5]. При этом особую актуальность приобретает использование представлений о преобразовании алюмосиликатного вещества земной коры в процессах гипергенеза для создания новых технологий строительного производства. В первую очередь к этому следует отнести процессы преобразования вещества с изменением структуры и химического состава породообразующих минералов при диспергации, в частности механохимическое выщелачивание алюмосиликатов при измельчении в жидкой среде [6]. Так, согласно В.И. Молчанову «экспериментальные данные по измельчению алюмосиликатов в различного типа растворах показали, что минералы теряют сначала щелочные, а затем щелочно-земельные элементы, последовательно превращаясь в минералы слюдистого ряда, в глинистые

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственное задание 3.4601.2011, программа стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.

² Под атермальным (низкотемпературным) синтезом неорганических вяжущих веществ следует понимать технологии, в которых отсутствуют этапы направленного высокотемпературного преобразования отдельных или всех сырьевых компонентов.

³ Геомиметические технологии — подход к созданию искусственных каменных материалов на основе имитирования процессов природного минерало- и петрогенезиса.

Проба*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	ППП	Сумма
0	69,2	15,7	3,35	3,14	0,89	0,09	2,06	4,29	0,75	99,47
1	70,6	15,7	3,33	2,6	0,49	0,03	2,01	4,06	0,7	99,52
2	66,8	16,2	4,69	3,05	1,24	0,11	2,21	3,75	1,14	99,19
3	67,4	15,6	4,82	3,13	1,33	0,1	2,25	4,01	0,62	99,26

Примечание. * Проба: 0 – нефракционированный гранитный отсев; 1 – фракция >1,25 мм; 2 – фракция <0,315 мм; 3 – фракция 1,25–0,315 мм.

минералы и, наконец, в простые гидратиро-ванные оксиды кремния, алюминия и железа. Каждая стадия превращения сопровождается соответствующим повышением свободной энергии (потенциала Гиббса). Конечная стадия отмечена максимальным значением аккумулированной энергии и самой высокой реакционной способностью» [7]. На этом основании можно сформулировать рабочую гипотезу исследования в виде предположения: при механохимической активации алюмосиликатного сырья в водной среде происходит формирование исходных реакционных компонентов для образования геополимерных вяжущих без внешней щелочной активации.

Для проверки выдвинутого положения в качестве исходного сырья для получения алюмосиликатного вяжущего была использована порода кислого состава в виде гранитного отсева Полтавского месторождения (Гереувский карьер, Украина).

Следует отметить, что до настоящего времени гранит в различных вяжущих композициях, в том числе и специального назначения, использовался в качестве добавки-заполнителя и не играл какой-либо важной функциональной роли в процессе структурообразования и твердения данных систем. В настоящее время утилизация отсевов дробления является одной из серьезных проблем предприятий, производящих щебень. По существующей технологии объемы отсева не могут быть сокращены, и в зависимости от того, какой фракции производится щебень, выход отсева может составлять до 40% от объема производимого товарного щебня, поэтому эффективное его использование или реализация является актуальной задачей.

Общий объем попутно производимых отсевов дробления гранитов в РФ составляет более 16,3 млн т/г. (по данным «МКА Бизнес Рейтинг»). Основной объем производства и поставок отсевов (суммарно около 57%)

приходится на Северо-Западный (Республика Карелия и Ленинградская обл.) и Центральный регионы (Воронежской обл.), 90% импортных поставок приходится на поставки отсева и гранитной крошки с Украины. Крупнейшим производителем отсевов дробления является ОАО «Павловскгранит» с долей в общем объеме производства 20%.

Предприятия-поставщики гранитного отсева предлагают на рынке преимущественно отсев фр. 0–5 мм, немыйтый, нефракционированный, что определяет его относительную дешевизну и широкое применение в дорожном строительстве.

Применение отсевов щебня в производстве бетонов, по мнению авторов [8], сдерживается анизотропной формой зерен и высоким содержанием пылевидных частиц (18–25%).

На отдельных предприятиях с помощью специализированных комплексов производится классификация отсевов по фракциям. Однако эта технология является весьма дорогостоящей и энергоемкой. В настоящее время перед специалистами в области строительного материаловедения ставится задача комплексного изучения отсевов дробления различных пород с целью широкого их применения в строительстве.

Химический состав образцов гранитного отсева был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на ARL 9900 X-ray WorkStation (Thermo Scientific) (таблица). Рентгеновские дифракционные спектры получены на дифрактометре ARL X'tra с использованием CuK 1,2-излучения.

Измерение удельной поверхности проводилось с помощью прибора SoftSorbi-II ver. 1.0, предназначенного для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве газа-адсорбата использовался азот.

Как следует из данных табл. 1, различные размерные фракции гранитного отсева характеризуются небольшими вариациями химического состава.

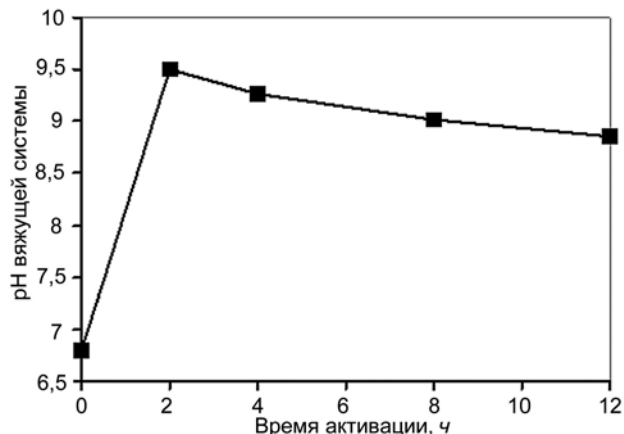


Рис. 1. Зависимость pH синтезируемой вяжущей системы от времени механоактивационного воздействия

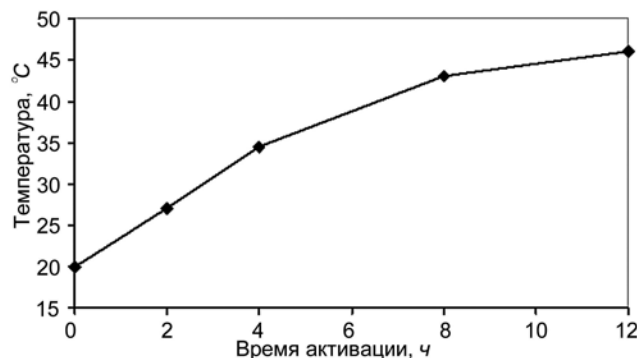


Рис. 2. Зависимость температуры синтезируемой вяжущей системы от времени механоактивационного воздействия

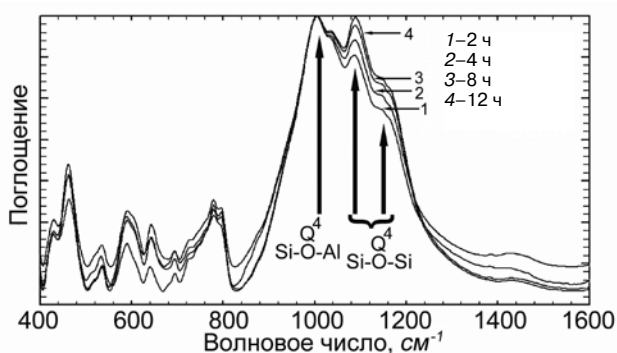


Рис. 3. Наложение нормированных профилей ИК-поглощения вяжущего с различным временем механоактивации

Количественный полнопрофильный РФА проводился с использованием программы DDM (ver.1.95c) [9]. В качестве структурных моделей были использованы данные ICSD⁴: α кварц SiO_2 (74529-ICSD); альбит ($\text{Na}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Al}_{1,26}\text{Si}_{2,74}\text{O}_8$ (34916-ICSD); анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (654-ICSD); роговая обманка $\text{Na}_{0,9}\text{K}_{0,4}\text{Ca}_{1,6}\text{Mg}_{2,8}\text{Fe}_{1,4}\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{2,4}\text{Si}_6\text{O}_{23}(\text{OH})$ (9661-ICSD) и биотит $\text{K}(\text{Fe}_{2,554}\text{Al}_{0,446})(\text{Al}_{1,55}\text{Si}_{2,45}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (95359-ICSD). Для определения концентрации аморфной фазы в качестве внутреннего стандарта использован анатаз TiO_2 (94566-ICSD) в концентрации 20 мас. %.

Минеральный состав гранита согласно результатам количественного РФА представлен композицией (мас. %): кварц – 35,9; альбит – 51,9; анортит – 3,9; роговая обманка – 3,3 и биотит – 3,9.

Вяжущее получали методом одностадийного механохимического синтеза в водной среде. Синтез проводился в течение 12 ч в 200-литровой лабораторной шаровой мельнице (тип: РМШ-200) с корундовой футеровкой.

В процессе помола осуществлялся поэтапный мониторинг основных технологических параметров (рН, температура, плотность, дисперсность), а также характера изменения структурных характеристик и химико-минералогического состава исследуемой вяжущей системы. Величина удельной поверхности синтезируемого вяжущего изменялась от 1500 м²/кг (2 ч помола) до 7300 м²/кг (12 ч помола).

В результате было получено вяжущее – минеральная суспензия, влажность которой составила 20,5%; относительная плотность 2080 кг/м³.

После получения вяжущего заливали в открытые формы образцов-балочек размером 16×4×4 см. Процесс твердения проходил в естественных условиях при температуре 22±2°С в течение 3 сут, после чего образцы вяжущего были высушены до постоянной массы при температуре 65°С в течение суток.

Определение прочностных характеристик – предела прочности при сжатии и растяжении при изгибе проводилось на гидравлическом прессе ПГМ 100 со средней скоростью нарастания нагрузки при испытании образцов: 10±5 кг/см² в сек.

По результатам испытаний пределы прочности образцов вяжущего составили: при сжатии 10,8–11,2 МПа и при изгибе 6,5–7 МПа.

Основным ключевым критерием качественной оценки получаемого вяжущего является повышение содержания в исследуемой системе аморфизованной алюмосиликатной составляющей, которая по результатам количественного РФА составила 25 мас. %.

Процесс выщелачивания полевых шпатов из гранитного сырья в ходе механохимической активации может

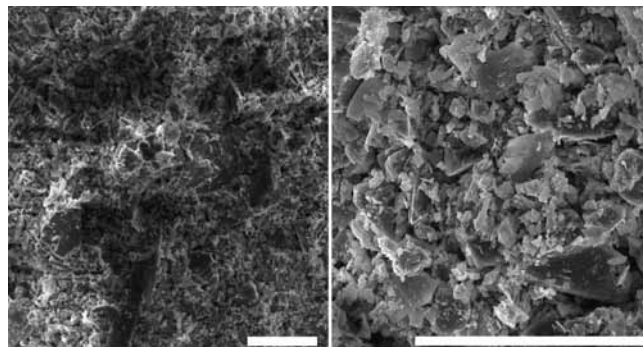


Рис. 4. Микроструктура образца затвердевшего гранитного вяжущего. Масштабный отрезок соответствует 20 микронам

быть охарактеризован зависимостью величины рН от времени механоактивации (рис. 1).

Уменьшение величины рН на этапе после 20% времени активации может свидетельствовать о начале процесса полимеризации алюмосиликатного коллоидного компонента вяжущего.

В процессе механохимического синтеза наблюдается рост температуры вяжущей системы, что вполне соответствует основным схемам получения наноструктурированных силикатных вяжущих (рис. 2).

Как правило, низкотемпературная полимеризация в системе $\text{MeO}-(\text{Al-Si})\text{O}_2$ приводит к образованию цеолитовых фаз. Следует отметить, что их фиксация является прямым доказательством геополимеризационных процессов. К сожалению, рентгенографически обнаружить их не удалось. Вероятно, из-за наноразмерной величины кристаллитов.

Поэтому была предпринята попытка обнаружить отличия ближнего порядка алюмосиликатной компоненты вяжущего в процессе активации методом ИК-спектроскопии.

На рис. 3 представлен результат наложения нормированных профилей поглощения ИК-спектров вяжущего при времени активации 2, 4, 8, и 12 ч. Отмечаемое увеличение интенсивности полос поглощения, относящихся к мостиковым связям Si-O-Si (Q_4) кварца, с учетом нормированности спектров к полосе поглощения Si-O-Al (Q_4) полевых шпатов можно интерпретировать как уменьшение их концентрации в кристаллической фазе, т. е. механохимическое растворение с образованием алюмосиликатного коллоидного геля.

Формирование в процессе синтеза вяжущего сингенетических по отношению к вяжущему наносистем (глобулы алюмосиликатного геля), приводящих к образованию эпигенетических наносистем (наноразмерная цеолитизация), формирующих прочностные свойства, позволяет классифицировать полученное вяжущее как наноструктурированное.

Образцы затвердевшего вяжущего характеризуются плотной упаковкой аллотиморфных частиц, сцементированных геополимерным материалом (рис. 4).

Изучение механизма твердения и эволюции твердофазных преобразований в вяжущих этого типа, а также разработка на их основе составов и технологии получения энергоэффективных строительных композитов, в том числе и специального назначения, являются предметом дальнейших исследований. Кроме того, отдельного внимания заслуживает учет вариативности минерального и элементного состава исходных пород, а также их структурно-текстурных особенностей на процессы синтеза и финальных характеристик алюмосиликатного наноструктурированного вяжущего.

⁴ ICSD — Inorganic Crystal Structure Database.

Список литературы

1. Калашников В.И. Перспективы развития геополлимерных вяжущих. *Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения. VIII академические чтения РААСН*. Самара, 20–24 сентября. 2004. С. 193–196.
2. Строкова В.В., Жерновский И.В. Некоторые актуальные вопросы междисциплинарного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» // *Вестник Центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук: сб. науч. ст. РААСН*. Воронеж: ВГАСУ. 2011. С. 99–105.
3. Davidovits J. Geopolymers – Inorganic polymeric new materials // *Journal of Thermal Analysis*. 1991. No. 37(8). Pp. 1633–1656.
4. Калашников В.И., Хвастунов В.Л., Макридин Н.И., Карташов А.А. Новые геополлимерные материалы из горных пород, активированные малыми добавками шлака и щелочей // *Строительные материалы*. 2006. № 6. С. 93–95.
5. Лесовик В.С. *Геоника. Предмет и задачи*. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова. 2012. 213 с.
6. Молчанов В.И., Селезнёва О.Г., Жирнов Е.Н. *Активация минералов при измельчении*. М.: Недра. 1988. 208 с.
7. Молчанов В.И., Параев В.В., Еганов Э.А. Механизм и химизм маргинального вулканизма. *Вулканизм и геодинамика: материалы III Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии*. Улан-Удэ. 5–8 сентября 2006. Т. 1. С. 46–50.
8. Артамонов В.А., Воробьев В.В., Свитов В.С. Опыт переработки отсеков дробления // *Строительные материалы*. № 6. 2003. С. 28–29.
9. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // *Journal of Applied Crystallography*. 2004. 37. Pp. 743–749.

References

1. Kalashnikov V.I. Perspektivy razvitiia geopolimernykh viazhushchikh [Prospects of development of the geopolymeric knitting]. *Sovremennoe sostoianie i*

- perspektiva razvitiia stroitel'nogo materialovedeniia. *Vos'mye akademicheskie chteniia RAASN [Current state and prospect of development of construction materials science. Eighth academic readings RAASN]*. Samara 20–24 september 2004. Pp. 193–196 (in Russian).
2. Strokov V.V., Zhernovskii I.V. Some topical issues of the interdisciplinary direction «Nanosystems in Construction Materials Science». *Vestnik Tsentral'nogo regional'nogo otdeleniia Rossiiskoi akademii arkhitektury i stroitel'nykh nauk: sb. nauch. st. RAASN [Messenger of the Central regional office of the Russian academy of architecture and construction sciences: collection of scientific articles of RAASN]*. Voronezh: VGASU. 2011. Pp. 99–105 (in Russian).
3. Davidovits J. Geopolymers – Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*. 1991. No. 8. Pp. 1633–1656.
4. Kalashnikov V.I., Khvastunov V.L., Makridin N.I., Kartashov A.A. New geopolymeric materials from the rocks, activated by small additives of slag and alkalis. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2006. No. 6. Pp. 93–95 (in Russian).
5. Lesovik V.S. *Geonika. Predmet i zadachi [Geonickname. Subject and tasks]*. Belgorod: BGTU. 2012. 213 p. (in Russian).
6. Molchanov V.I., Selezneva O.G., Zhirnov E.N. *Aktivatsiia mineralov pri izmel'chenii [Activation of minerals when crushing]*. M.: Nedra. 1988. 208 p. (in Russian).
7. Molchanov V.I., Paraev V.V., Eganov E.A. Mechanism and chemism of a marginal volcanism. *Vulkanizm i geodinamika: materialy III Vserossiiskogo simpoziuma po vulkanologii i paleovulkanologii [Volcanism and geodynamics: Materials III All-Russian Symposium on Volcanology and paleovolcanology]*. Ulan-Ude. 5–8 September 2006. Vol. 1. Pp. 46–50 (in Russian).
8. Artamonov V.A., Vorob'ev V.V., Svitov B.C. Experience of processing of eliminations of crushing. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2003. No. 6. Pp. 28–29 (in Russian).
9. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization. *Journal of Applied Crystallography*. 2004. No. 37. Pp. 743–749.

ЮБИЛЯРЫ ОТРАСЛИ

К 80-летию Шарка Матрасуловича Рахимбаева

7 февраля 2014 г. исполняется 80 лет доктору технических наук, профессору кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова Шарку Матрасуловичу Рахимбаеву.

Ш.М. Рахимбаев родился в г. Хива Хорезмской области Узбекистана. В 1958 г. окончил Среднеазиатский политехнический институт по специальности «Технология силикатов». В 1963 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Влияние гидротермальной обработки на сульфатостойкость портландцемента». В 1964–1980 гг. Ш.М. Рахимбаев заведовал лабораторией тампонажных цементов в системе Мингео УзССР. В 1974 г. защитил докторскую диссертацию по теме «Регулирование свойств тампонажных цементов». С 1975 по 1980 гг. он работал главным специалистом-координатором исследований Мингео СССР. по цементированию скважин. За период работы в этой отрасли им сформулированы принципы разработки и применения тампонажных материалов с заданными свойствами в зависимости от геолого-

технических условий, что позволило создать ряд составов, не уступающих лучшим зарубежным аналогам. Они нашли широкое применение в различных регионах страны.

С 1980 г. Ш.М. Рахимбаев работает в БГТУ им. В.Г.Шухова. В 1987–1990 гг. был заведующим кафедрой ПСК Белгородского технологического института строительных материалов, с 1990 г – профессор кафедры СМиК БГТУ им. В.Г.Шухова. В БГТУ он занимается применением теории переноса и термодинамики для расчета и анализа процессов помола, вязкого течения, твердения и коррозии строительных материалов, включая поробетоны. Под руководством Ш.М. Рахимбаева защищено 30 кандидатских и одна докторская диссертации по четырем специальностям. Им опубликовано более 300 статей, 5 монографий, получено 35 авторских свидетельств и патентов, половина которых внедрена в производство. **Редакция, редакционный совет, коллеги сердечно поздравляют Шарка Матрасуловича Рахимбаева с 80-летием и желают крепкого здоровья и многих лет творчески активной жизни.**

УДК 691.311

В.Б. ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ¹, канд. техн. наук, А.Ф. БУРЬЯНОВ², д-р техн. наук,
Т.Б. НОВИЧЕНКОВА¹, канд. техн. наук, Г.И. ЯКОВЛЕВ³, д-р техн. наук

¹ Тверской государственный технический университет (170023, Тверь, наб. Аф. Никитина, 22)

² Московский государственный строительный университет (129337, Москва, Ярославское ш., д. 26)

³ Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426096, УР, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

Модифицированные гипсовые материалы конденсационного твердения

Представлено исследование возможности регулирования процесса структурообразования систем конденсационного твердения на основе двухводного гипса путем оптимизации зернового состава и замены части гипса высокодисперсной минеральной добавкой. Приведены результаты исследования влияния добавки молотого мрамора на свойства композиционных материалов на основе бинарных сырьевых смесей, приготовленных из порошков дигидрата сульфата кальция разной степени измельчения. Применение минеральных добавок позволяет повысить прочность кристаллизационных структур на основе дигидрата сульфата кальция, а также энергоэффективность процесса получения изделий на его основе.

Ключевые слова: двухводный гипс, конденсационное твердение, композиционные материалы, бинарная смесь.

V.B. PETROPAVLOVSKAYA¹, Candidate of Technical Sciences; A.F. BURYANOV², Doctor of Technical Sciences;

T.B. NOVICHENKOVA¹, Candidate of Technical Sciences; G.I. YAKOVLEV³, Doctor of Technical Sciences

¹ The Tver State Technical University (22 Af. Nikitin, Tver, 170026, Russian Federation)

² The Moscow State University Of Civil Engineering (26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation)

³ The M.T. Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7 Studencheskaya street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

The modified gipsym materials of condensation solidification

The possibility of regulation of process of composition of by optimization of grain addition and replacement of part bonder by the high-dispersible mineral component was researched in this operation. Effect of research of the marble addition on conductance and a solubility of disperse systems are given. The binary raw mixes from powders of a dihydrate of sulfate calcium were prepared. Application of mineral addition allows to increase strength of crystallization structures on the basis of a dihydrate of sulfate of calcium. Also energy efficiency of process increases.

Keywords: sulfate calcium, high-dispersible mineral component, condensation hardening, composite materials, binary mix.

Структура гипсового камня конденсационного твердения, формирующаяся в системе двухводного гипса без стадии гидратации, имеет более плотную упаковку частиц по сравнению с гипсовым камнем гидратационного твердения, что объясняется применением нормированного зернового состава сырьевой смеси на основе бинарных смесей дигидрата сульфата кальция и технологии полусухого прессования [1]. Частичная замена тонкодисперсной составляющей сырьевой смеси дигидрата готовой высокодисперсной минеральной добавкой позволит в большей степени повысить энергетическую эффективность и снизить затраты на получение композиционных материалов и изделий.

Известно, что ультра- и нанодисперсные порошки при их введении в гипсовые и ангидритовые композиционные составы могут способствовать изменению размера и морфологии кристаллических новообразований и формированию упорядоченной, плотной и однородной структуры композиционного материала, что приводит к снижению дефектности структуры, пористости и увеличению площади контактов кристаллогидратов, обеспечивающих повышение физико-механических показателей гипсовых материалов [2].

Обеспечение высоких физико-механических характеристик эффективных гипсовых материалов и их долговечности при модификации ультра- и нанодисперсными добавками возможно за счет использования при осуществлении технологии их изготовления влияния природы, метода диспергации, способа введения и содержания ультра- и нанодисперсных модификаторов, а также вследствие повышения дисперсности кристаллогидратных новообразований, образующихся при кристаллизации гипсового камня [1].

Однако структурообразование композиционных материалов на основе двухводного гипса имеет свои особенности. Для образования кристаллизационных кон-

The structure of gypsum stone of condensation hardening is created in system of dihydrate without hydration stage. It has more the dense packing of particles, than a plaster. It can be explained with use of the arranged grain formulation of a raw mixture and technology of dry pressing [1]. Use ultra- and nanodispersible powders as a part of plaster and anhydrite compositions allows to change the size and morphology of crystalline new masses. The arranged, dense and similar structure of a composition material with small-sized crystals is created.

It results to lowering of defectivity of structure and porosity. Thus the surface of crystalline contacts of hydrates increases, physic-mechanical indexes of composition plaster materials raise [2].

To provide the raised physical-mechanical characteristics of materials and their longevity it is possible by their modification ultra- and nanodispersible components. But it is necessary carefully to select natural composition, a dispersion method, a method of introduction and the composition ultra- and nanodispersible modifiers. Then tightness of structure and the surface of contacts can increase. Strength of plaster matrix will increase in a composition material [3].

But process of formation of structure of composition materials on the basis of dihydrate is difficult.

Formation of crystallizational contacts by of condensation hardening of systems on the basis of dihydrate realize if to provide identity of “a construction material” and a substrate.

Therefore it is necessary to use as much as possible influence of the size, physical and chemical activity of particles dihydrate and addition in process of crystallization of composite [3, 4].

The gypsum or dolomitic powder, limestone, lime-tuf can be applied to increase of strength of gypsum structure, etc. [4].

But to receive components in the form of high-dispersible powders very labor-consuming and power wasteful technological operation. They shall have as a part of a particle ultra-

тактов в условиях конденсационного твердения систем на основе двухводного гипса необходимо соблюдение однородности «строительного материала» и подложки. Поэтому нужно исследовать возможность воздействия размера, физико-химической активности частиц вяжущего и добавок на процесс кристаллизации эффективного композита [3, 4].

В качестве добавок, упрочняющих структуру гипсового камня, в составе гипсовых дисперсных систем могут быть использованы: гипсовая или доломитовая мука, молотый известняк, известковый туф и др. [4]. Но необходимо учесть, что диспергация вышеперечисленных добавок до получения порошков необходимой тонины помола, имеющих в составе достаточное количество частиц ультра- и нанодисперсного размеров, – достаточно трудоемкая и энергозатратная технологическая операция, как было указано выше. Наибольший интерес с точки зрения эффективности представляют достаточно распространенные и утилизируемые в порошковом состоянии минеральные отходы и попутные продукты промышленного производства – дисперсные отходы пиления известняка, мрамора, микрокремнезем. Существенное повышение эксплуатационных свойств гипсовых материалов конденсационного твердения может быть достигнуто с проявлением синергии, возникающей при совместном воздействии ультра- и нанодисперсных добавок в сочетании с формированием фазовых контактов между частицами дигидрата сульфата кальция. В таких условиях возможно образование плотной структуры гипсового камня, включающего мелкокристаллические новообразования повышенной плотности, упрочненной междисперсными контактами [2]. Благодаря этому синтезируются связи на разных структурных уровнях дисперсной системы конденсационного твердения, что способствует в дальнейшем повышению прочности, водостойкости и долговечности затвердевшего композиционного гипсового материала.

В работе исследовалось влияние нанодисперсной техногенной карбонатной добавки на свойства структур конденсационного твердения на основе двухводного гипса.

В качестве основного компонента использовался гипсовый камень в виде отсевов и отходов Новомосковского месторождения (Тульская обл.). Качество природного гипсового сырья по химическому составу отвечает требованиям, предъявляемым к гипсовому камню 1-го и 2-го сортов, среднее содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в природном гипсовом камне составляет 88,78%. Исследования проводились с использованием бинарных сырьевых смесей двухводного гипса со средним размером частиц в составе порошков грубого и тонкого помола 4,18 и 2,8 мкм соответственно [4].

В качестве нанодисперсной добавки был использован отход молотого мрамора марки URALCARB 10 производства ООО «Белый мрамор» (Челябинская обл.) (ТУ-5716-002-56393945–2005). Содержание кристаллического карбоната кальция (CaCO_3) в составе нанодисперсной добавки 97%. Средний размер частиц в составе порошка 10 мкм. Согласно анализу гранулометрического состава карбонатная добавка характеризуется нормальным распределением и наличием частиц наноразмера, удельная поверхность порошка составляет 2100–2200 м²/кг. Содержание нанодисперсной добавки варьировали в пределах 18–22%. Выбор интервалов изменения факторов обусловлен результатами исследований, полученных ранее [3].

Зерновой состав порошков оценивали по результатам дисперсионного анализа с помощью лазерного анализатора типа Fritsch Particle Sizer Analysette 22. Среднюю плотность и прочность прессованных гипсовых образцов-цилиндров, полученных методом полусухого прессования на лабораторном гидравлическом

и нанодисперсного размера. Оно возможно использовать отходы или продукты промышленного производства – отходы известняка, мрамора, микрокремнезем.

Возможно повысить эксплуатационные свойства гипсовых материалов конденсационного твердения при применении синергического эффекта. Он возникает при использовании ультра- и нанодисперсных добавок и создается фазовый контакт между частицами дигидрата сульфата кальция [2].

В таких условиях гипс с плотной структурой может быть получен. Он включает кристаллы небольшого размера. Дальнейшие отношения на разных структурных уровнях затвердевшего гипса будут сформированы.

Прочность, сопротивление в воде и долговечность композиционного гипсового материала увеличатся.

Влияние ультра- и нанодисперсных компонентов на свойства структур конденсационного твердения на основе дигидрата было исследовано.

Гипс в виде отсева и отхода с Новоосковского месторождения (Тульская обл.) использовался. Химическое поведение гипса 1 и 2 сорта соответствует. Среднее содержание дигидрата в натуральном гипсе составляет 88,78%. Бинарные порошки дигидрата смешаны. Средний размер частиц в порошках 4,18 и 2,8 мкм [4]. URALCARB 10 – ультрадисперсная добавка. Это отход молотого мрамора (CaCO_3 – 97%). Он доставлен предприятием в Челябинской области (ТУ-5716-002-56393945–2005). Средний размер частиц при добавке мрамора 10 мкм, удельная поверхность порошка – 2100–2200 м²/кг. Количество добавки изменилось от 18 до 22%. Такой выбор в предыдущих исследованиях был обоснован [3]. Состав порошков по размерам частиц был исследован методом лазерного анализа. Для этого использовался анализатор Fritsch Particle Sizer Analysette 22. Гипсовые образцы-цилиндры прессованы на гидравлическом прессе. Затвердевание происходило в течение 14 дней. Средняя плотность и прочность образцов оценены в соответствии с ГОСТ. Особенности структуры прессованного агрегата были определены методом электронной микроскопии. Механические характеристики композитов монотонно повышаются, когда количество ультрадисперсной добавки увеличивается. Математическая модель была использована для исследования прочности модифицированного гипса. Она представлена на рис. 1. Зависимость прочности гипсовых композиций от содержания мрамора и воды имеет параболический вид. Она справедлива для исследованных композиций.

Если добавка составляет 18–20%, количество и площадь контактов увеличатся. Матрица гипса изменит структуру и плотность. Это положительно влияет на прочность композиционного материала. Если количество добавки превышает 20%, плотная структура модифицированного гипса ухудшится. Его пористость (рис. 2) увеличится. Количество очень мелких частиц дигидрата сульфата кальция и карбоната при добавке в дисперсную систему превышает оптимальное. Это приводит к снижению механических свойств композиционного материала. Процесс формирования структуры в гипсовой системе конденсационного твердения происходит под влиянием давления. Поэтому важно исследовать влияние количества воды в сырьевом материале.

Установлено, что количество воды влияет на прочность и плотность модифицированной структуры. Если содержание воды в сырьевом материале увеличивается до 0,06 (рис. 3), формовкость сырьевых образцов улучшается. Это происходит из-за того, что в композиционном материале образуются прослойки.

Увеличение содержания воды снижает физические и механические свойства материала. Воды для эффективного смешивания сырьевых компонентов недостаточно.

Для каждого состава композиционного материала необходимо определить оптимальное количество воды. Тогда прочность полученного материала достигнет максимального значения. Это объясняется пластичностью

прессе и выдержанных 7 сут, оценивали по ГОСТу. Структурные особенности прессованного композита оценивались методом электронной микроскопии.

Согласно проведенным исследованиям модифицированного композиционного материала отмечается, что с увеличением содержания нанодисперсной добавки мрамора происходит монотонное повышение механических характеристик композиционного материала (рис. 1–3).

Исследованиями прочности модифицированного гипсового камня установлено, что зависимость прочности гипсовых композиций от содержания молотого мрамора, как и от водотвердого отношения, носит параболический характер для всех исследованных составов (рис. 1).

В интервале содержания добавки от 18 до 20% прочность композиционного материала увеличивается, что объясняется, по-видимому, повышением количества кристаллизационных контактов и увеличением площади единичных контактов.

Это приводит к структурированию гипсовой матрицы и достигается максимальное уплотнение гипсового камня.

Дальнейшее увеличение содержания добавки до 22% способствует разуплотнению структуры модифицированного гипсового камня и повышению его пористости (рис. 2). Количество высокодисперсной фазы дисперсной системы, слагаемой из частиц дигидрата сульфата кальция и карбонатной добавки, превышает оптимальное значение, что и приводит к снижению механических свойств композиционного материала.

Ввиду того что одним из факторов, определяющих протекание процесса структурообразования в гипсовой системе конденсационного твердения, является давление, немаловажно исследование водосодержания сырьевой смеси. Установлено, что водотвердое отношение влияет на прочность и плотность модифицированной структуры. При увеличении водосодержания в системе до 0,06 (рис. 3) прессуемость порошковой сырьевой смеси улучшается за счет образования водных прослоек вокруг зерен композиционного материала, способствующих более плотной упаковке частиц. При этом происходит выдавливание в пустоты между крупной фазой пластичной тонкодисперсной фазы.

Дальнейшее увеличение водотвердого отношения снижает физико-механические характеристики материала. Это, возможно, объясняется избыточным количеством воды, которое приводит к недоуплотнению сырьевой смеси.

Определенному гранулометрическому составу смеси соответствует определенное водотвердое отношение, при котором прочность получаемого материала достигает максимального значения вследствие пластифицирующего действия воды. Оптимальное (по пластифицирующему действию) количество воды определяется толщиной гидратной оболочки и величиной поверхности композиционной сырьевой смеси. Оптимальное водотвердое отношение для модифицированного состава гипсовой сырьевой смеси по показателям прочности и структурных характеристик составляет 0,06.

Также установлено, что добавка оказывает не только механическое, но и физико-химическое воздействие на формирование структуры материала.

Участие карбонатной нанодобавки в структурообразовании подтверждается исследованиями по растворимости. Установлено ее влияние на электропроводность и растворимость дисперсной системы на основе двуводного гипса (рис. 4).

Увеличение количества ионов кальция в системе конденсационного твердения будет способствовать активизации процесса структурообразования, а кристаллизующееся вещество будет обладать большей прочностью [4].

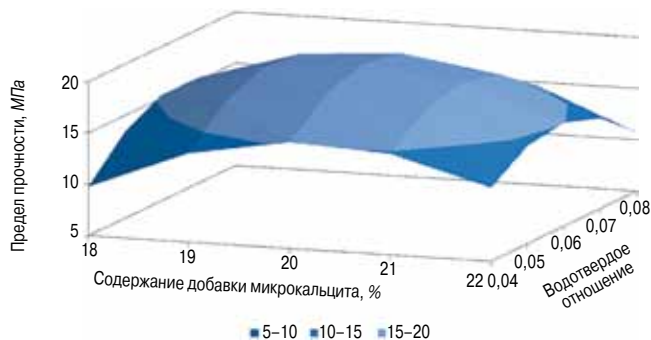


Рис. 1. Зависимость прочности модифицированного камня конденсационного твердения на основе двуводного гипса в возрасте 7 сут от содержания нанодисперсной добавки и водотвердого отношения

Fig. 1. Dependence of strength of gypsum condensation hardening on the basis of a dihydrate from contents of the addition and water (7 days of solidification)

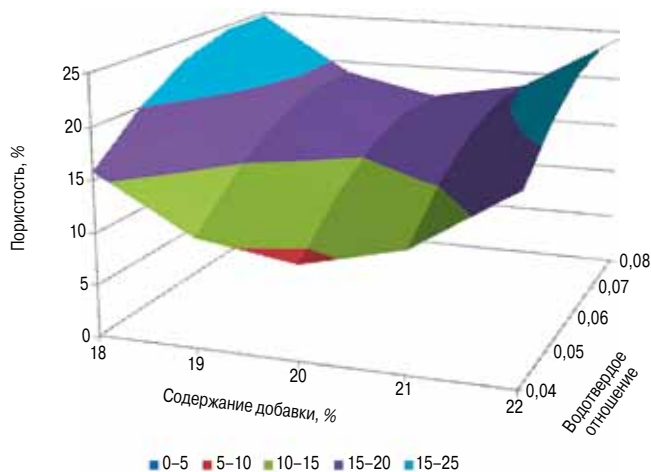


Рис. 2. Зависимость пористости модифицированного камня конденсационного твердения на основе двуводного гипса от содержания нанодисперсной добавки и водотвердого отношения

Fig. 2. Dependence of porosity of the modified gypsum of condensation hardening on the basis of a dihydrate from contents of the ultra-dispersible addition and water

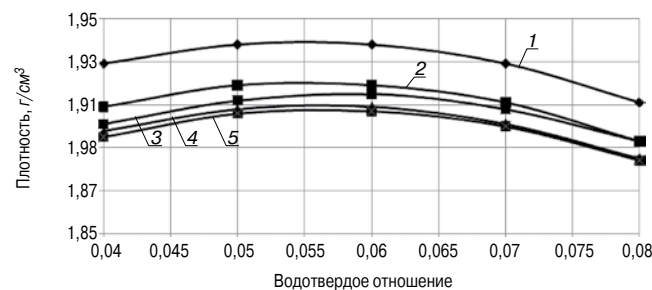


Рис. 3. Изменение плотности модифицированного камня конденсационного твердения на основе двуводного гипса от водотвердого отношения при различном процентном содержании нанодисперсной добавки мрамора: 1 – 18%; 2 – 19%; 3 – 20%; 4 – 21%; 5 – 22%

Fig. 3. Change of density of the modified structure of condensation hardening on the basis of a dihydrate from the content of water in case of different quantity of the ultra-dispersible marble addition: 1 – 18%; 2 – 19%; 3 – 20%; 4 – 21%; 5 – 22%

ing effect of water. The optimum amount of water is defined by thickness of a hydrate envelope and value of a surface of a composition raw compound. The optimum content of water for the modified composition of a gypsum raw compound on strength and density makes 0,06.

Ultrafillers participate in process of formation of structure and define mechanical, physical and chemical conditions of hardening of system. Participation of a carbonate nanoaddi-

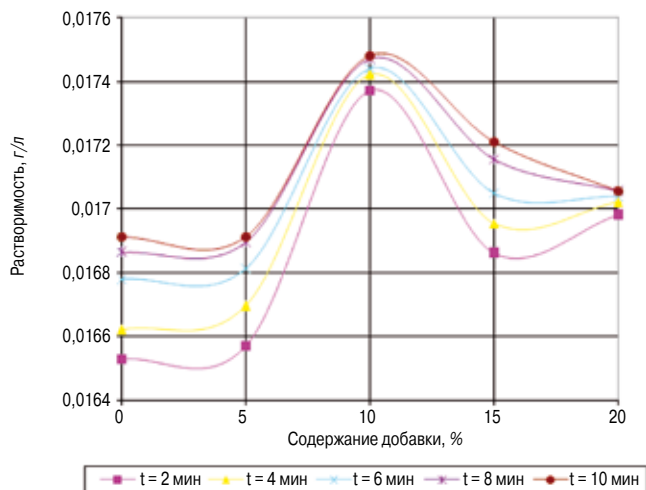


Рис. 4. Зависимость растворимости дисперсной системы двуводного гипса от содержания карбонатной нанодобавки

Fig. 4. Dependence of solubility of a disperse system of dihydrate on the maintenance of a carbonate nanoaddition

Оптимизация гранулометрического состава смеси в сочетании с введением в состав вяжущего нанонаполнителей, участвующих в процессе структурообразования и определяющих не только механические, но и физико-химические аспекты твердения системы, позволяет получать упрочненную структуру гипсового камня.

Происходит изменение морфологии кристаллизационных контактов, структура отличается большей упорядоченностью, характерной для дигидрата (рис. 5).

Таким образом, анализ проведенных исследований показывает, что при подборе вида модификатора для структур конденсационного твердения необходимо выбирать добавки, имеющие с гипсом общий ион Ca^{2+} . Оптимальное содержание наноразмерной добавки молотого мрамора исходя из физико-химических аспектов получения эффективного гипсового материала составляет 20%. Оптимальное водосодержание для исследованных модифицированных составов 0,06. Композиционный гипсовый материал оптимального состава имеет в среднем плотность 1900 кг/м^3 и прочность при сжатии в возрасте 7 сут – 20 МПа.

Регулирование свойств гипсовых композиций конденсационного твердения путем модификации их состава позволит обеспечить повышение физико-технических свойств гипсовых материалов и изделий на их основе.

Список литературы

1. 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 строительных композитов на основе сульфата кальция* / Монография / Под общ. ред. А.Ф. Бурьянова. М.: Де Нова, 2012. 196 с.
2. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Маева И.С., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Мачюлайтис Р. Модификация ангидритовых композиций многослойными углеродными нанотрубками // *Строительные материалы*. 2010. № 7. С. 25–27.
3. Бурьянов А.Ф., Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б. Повышение энергоэффективности минеральных вяжущих веществ // *Сухие строительные смеси*. 2010. № 1. С. 14–16.
4. Белов В.В., Петропавловская В.Б., Кедрова Н.Г. Структурообразующая роль добавки микрокальцита в дисперсных системах на основе двуводного гипса // *Вестник Центрального регионального отделения РААСН*. 2010. Вып. 14. Т. 2. С. 3–9.

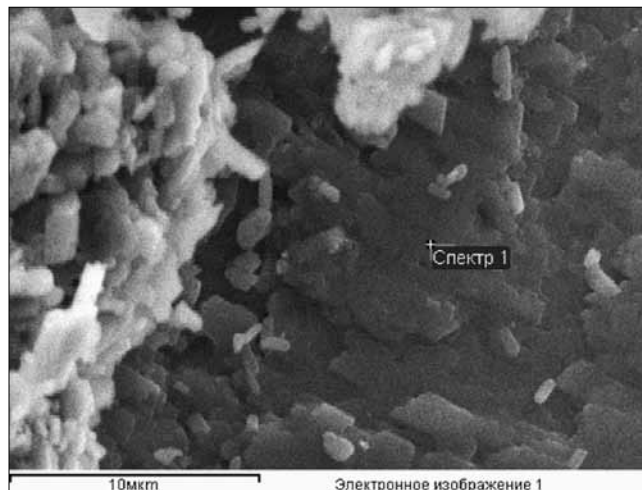


Рис. 5. Микроструктура модифицированного гипсового камня конденсационного твердения

Fig. 5. Microstructure of the modified gypsum of condensation hardening

tion in structurization is confirmed by researches on solubility. Its influence on an conductivity and solubility of a disperse system on the basis of dihydrate (fig. 4) is established.

Their use as a part of composite and the optimized grain-size mixture allow to receive stronger structure of gypsum. There is a change of morphology of crystallizational contacts. The structure of gypsum differs bigger orderliness, it is characteristic for a dihydrate in the nature (fig. 5). The quantity of contacts in the pressed system of the normalized grain-size composition increases. It creates structure of high strength.

The increase in quantity of ions of calcium in system of condensation hardening will promote activation of process of structurization, and the crystallizing substance will possess larger strength [4].

So the analysis of the conducted researches shows that at selection of a type of the modifier for structures of condensation hardening it is necessary to choose the additives having with gypsum the overall ion of Ca^{2+} .

Optimum content of marble ground nanoadditive (in view of physical and chemical aspects) makes 20%. The composition gypsum material has density of 1900 kg/m^3 and a compressive strength at the age of 7 days of 20 МПа.

Regulation of properties of gypsum compositions of condensation hardening (by modification of structure) will allow to provide increase of physics and technology properties of plaster materials and products on their basis.

References

1. Belov V.V., Buryanov A.F., Jakovlev G.I., Fisher H.-B., Petropavlovskaya V.B., Maeva I.S., Novichenkova T.B. *Modification of structure and properties of structural composites on the basis of sulfate calcium*. Monograph., Edited by A. Buryanov, M.: De Nova, 2012. 196 p. (in Russian).
2. Jakovlev G.I., Pervushin G.N., Maeva I.S., Korzenko A., Buryanov A.F., Machjulajtis R. Modification of anhydrite compositions by multilayer carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2010. No. 7. Pp. 25–27 (in Russian).
3. Buryanov A.F., Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B. Increase of energy efficiency of mineral bonder. *Dry structural blends*. 2010. No. 1. Pp. 14–16 (in Russian).
4. Belov V.V., Petropavlovskaya V.B., Kedrova N.G. Role of an additive of a microcalcite in disperse systems on the basis of dehydrate. *Vestnik Central regional office RAACN: periodical scientific edition*. 2010. Release 14. Vol. 2. Pp. 3–9 (in Russian).

УДК 666.913.2

А.Р. ГАИТОВА¹, инженер, И.И. АХМАДУЛИНА¹, инженер, Т.В. ПЕЧЕНКИНА¹, канд. техн. наук;
А.Н. ПУДОВКИН², канд. техн. наук; И.В. НЕДОСЕКО¹, д-р техн. наук

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет (450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1)

² Кумертауский филиал Оренбургского государственного университета (453300, Республика Башкортостан, г. Кумертау, 2-й пер. Советский, 3Б)

Наноструктурные аспекты гидратации и твердения гипсовых и гипсошлаковых композиций на основе двуводного гипса

Предложен механизм твердения бинарных систем на основе дигидрата и полигидрата сульфата кальция. Выявлены условия, при которых возникает возможность создания кристаллизационных контактов между частицами дигидрата сульфата кальция. Установлено, что для образования кристаллического сростка между частицами двуводного гипса необходимо расстояние не более трех размеров молекул сульфата кальция. Приведены аналитические зависимости, описывающие процессы растворения исходных и образования новых фаз. Изучена кинетика процесса гидратации данных систем в зависимости от процентного содержания составляющих компонентов. Дано объяснение их повышенной прочности и водостойкости по сравнению с коагуляционными гипсовыми системами. Рассмотрен механизм структурообразования гипсоцементных и гипсошлаковых композиций с повышенным содержанием двуводного гипса в их составе. Показано, что повышенная водостойкость композиций на гипсошлаковой основе обусловлена образованием этtringита на ранних стадиях гидратации, а также гидросиликатов кальция низкой и средней основности на более поздних стадиях твердения. Приведены составы и показатели прочности и водостойкости образцов вибропрессованных композиций на основе двуводного гипса.

Ключевые слова: дигидрат, полугидрат, двуводный гипс, сульфатно-шлаковое вяжущее, силикат кальция.

A.R. GAITOVA¹, engineer, I.I. AHMADULINA¹, engineer, T.V. PECHENKINA¹, Candidate of Technical Sciences,

A.N. PUDOVKIN², Candidate of Technical Sciences, I.V. NEDOSEKO¹, Doctor of Technical Sciences

¹ The Ufa State Petroleum Technical University (1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Bashkortostan, Russian Federation)

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

Nanostructural aspects of hydration and hardening gypsum and slag gypsum compositions on based plaster dihydrate

The mechanism of hardening of binary systems based on polyhydrate dehydrate and calcium sulfate. The conditions under which there is the possibility of establishing contacts between particles crystallization of calcium sulfate dehydrate. Found that the formation of crystalline concretion between particles of gypsum dehydrate necessary distance is not more than three dimensions of the molecules of calcium sulfate. Upon hydration of the combined system consisting of hemihydrates and calcium sulfate dehydrate, possibly significant increase in the distance between the particles dehydrate gypsum to the size of tens and even hundreds of times higher than the intermolecular dimensions. Mechanism of structure combined systems is fouling particles dehydrate gypsum crystals formed by the hydration of the original binder based on calcium sulfate hemihydrates. Analytical dependences describing the processes of dissolution and the initial formation of new phases. The kinetics of the hydration process of these systems depending on the percentage of constituents. An explanation for their increased strength and water resistance, as compared with coagulation plaster systems. The mechanism of structure formation and gypsum cement gypsum and slag compositions with a high content of gypsum dehydrate in their composition. It is shown that the increased water resistance compositions gypsum and slag basis due to the formation of ettringite- three-sulfat hydrosulfoaluminat form calcium in the early stages of hydration, as well as hydro calcium low and medium basicity in the later stages of hardening. Shows the compositions and performance strength and water resistance vibro pressed samples of compositions based on plaster dehydrate. Using X-ray diffraction and electron microscopy the nanostructure and chemical composition of samples hardened stone and gypsum and slag basis.

Keywords: nanostructure, hydration, hardening, dehydrate, hemihydrate, gypsum dehydrate, molding composition, crystallisation, dissolution, sulphate binder slag, calcium silicate, calcium gidrosulfoaluminat.

Увеличение масштабов и темпов жилищного строительства, особенно объектов малой и средней этажности, невозможно без расширения производства гипсовых строительных материалов различного назначения. Несмотря на то что за последние годы произошли значительные изменения в развитии производственной базы гипсовой промышленности Российской Федерации, в частности многократно возросло производство сухих гипсовых смесей различного назначения, гипсокартона и пазогребневых перегородочных плит, изготовление наиболее массовых и востребованных стеновых изделий на гипсовой основе остается ничтожно малым. В основном это связано с тем, что используемые до настоящего времени технологии производства стеновых и перегородочных изделий и применяемое оборудование, как правило на литьевой основе, существенно устарели и не отвечают требованиям сегодняшнего дня как по производительности, так и по себестоимости выпускаемой продукции. Например, в производстве мелкоштучных бетонных и силикатных стеновых изделий в последние десятилетия успешно используется высокопроизводительное прессовое и вибропрессовое оборудование отече-

Increase the scale and pace of housing construction, especially small and medium objects storeys, is impossible without expanding the production of gypsum building materials for various purposes. Despite the fact that in recent years there have been significant changes in the development of the production base of gypsum industry in the Russian Federation, in particular repeatedly increased production of dry plaster for various purposes, drywall and gypsum partition partition plates, making the most widespread and popular wall gypsum-based products remains negligible. This is mainly due to the fact that used to date production technology and partition wall products and equipment used (usually on the basis of the injection) is significantly outdated and do not meet today's requirements, both in performance and in the cost of production. For example, in the production of small concrete wall and silicate products in recent decades has been successfully used high- pressing and vibropress equipment of domestic and foreign production, which not only provides high-performance production lines, but also, more importantly, can significantly reduce the specific consumption of binders (cement or lime) per unit of product, and accordingly, to ensure low cost and high competitiveness of products manufactured. Moreover, the cost of wall prod-

ственного и зарубежного производства, которое не только обеспечивает высокую производительность технологических линий, но и позволяет значительно снизить удельный расход вяжущего (цемента или извести) на единицу продукции и соответственно гарантировать низкую стоимость и высокую конкурентоспособность производимых изделий. Себестоимость стеновых изделий в большей степени определяется не ценой используемого вяжущего (в настоящее время рыночная стоимость гипсового вяжущего наиболее распространенных марок уже ниже цемента и извести), а его удельным расходом на единицу объема выпускаемой продукции.

Поэтому представляется рациональным с практической точки зрения использовать подобные технологии для массового производства гипсовых стеновых и перегородочных изделий, однако из-за недостаточного внимания к проблемам производства гипсовых изделий, как и всего малоэтажного строительства, в 1970–1990-е гг. вопросы структурообразования и твердения прессованных гипсовых изделий, естественно, остались недостаточно изученными.

Наиболее эффективно с целью снижения удельного расхода гипсового вяжущего как самого дорогостоящего компонента использовать сырьевые смеси на бинарной или многокомпонентной основе с повышенным содержанием в их составе безобжигового двуводного гипса, причем в зависимости от особенностей технологии производства и характеристик выпускаемых изделий можно использовать как стандартное β -полуводное гипсовое вяжущее с короткими сроками схватывания, так и медленнотвердеющие композиционные вяжущие на гипсошлаковой или гипсоцементной основе. Современные представления о механизме твердения композиций на основе двуводного гипса, берущие начало в работах П.А. Ребиндера, развивались в последние десятилетия А.Ф. Полаком, В.В. Бабковым, В.Б. Ратиновым, М.М. Сычевым, А.В. Волженским, И.М. Ляшкевичем и др. Теоретические разработки и выполненные экспериментальные исследования показали, что возникновение кристаллизационной структуры может происходить при выполнении следующих условий. Во-первых, частицы дисперсной фазы должны находиться на достаточно малом расстоянии h_k , при котором возможно образование кристаллизационных контактов между ними (рис. 1, а). Во-вторых, концентрация растворенного вещества в дисперсионной среде должна быть больше растворимости гидрата, т. е. система должна быть метастабильной. Причем чем выше степень пересыщения раствора, тем большее расстояние может быть между срастающимися частицами гидрата, при котором возможно образование кристаллизационной структуры. Расстояние между частицами h_k , обеспечивающее формирование кристаллизационных контактов, по А.Ф. Полаку [1], может определяться следующей формулой:

$$h_k = 0,5\delta \left[\frac{\ln \alpha}{\ln \alpha^*} + \sqrt{\left(\frac{\ln \alpha}{\ln \alpha^*}\right)^2 + \frac{4\phi}{kT} \cdot \frac{(1-\chi)}{\ln \alpha^*}} \right], \quad (1)$$

где δ_0 – межмолекулярное расстояние; α – степень пересыщения раствора ($\alpha=c/c_\infty$); α^* – степень пересыщения, при которой возможно возникновение двумерных зародышей роста ($\alpha^* \sim 1,5$); $\phi=2\delta^2 \cdot \sigma$ – энергия отрыва одной молекулы с поверхности; χ – коэффициент

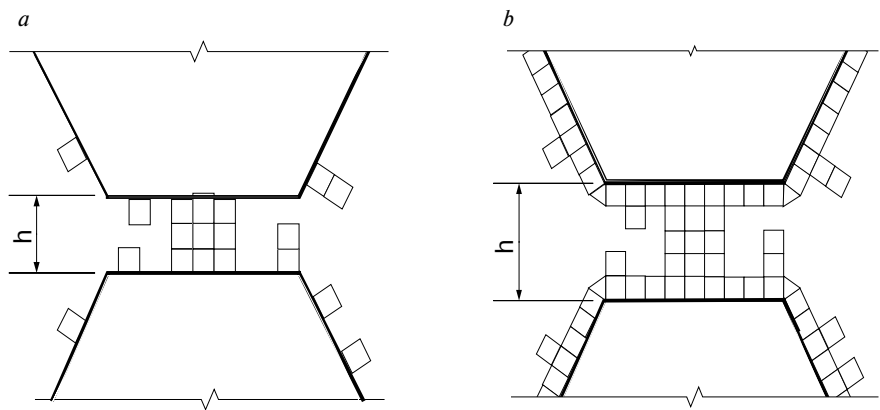


Рис. 1. Механизм срастания кристаллов при: а – $h \leq 3\delta_0$; б – $h > 3\delta_0$.
Fig. 1. Mechanism of accretion of crystals at: а – $h \leq 3\delta_0$; б – $h > 3\delta_0$.

ucts, which unlike the finishing materials and products is largely determined not at the cost of binder used (currently, the market value of gypsum binder most common brands are already lower cement and lime), and its specific consumption per unit of volume of production, which for the gypsum produced by injection means and partition wall units, substantially (more than twice) than for the analogous wall of concrete products and silicate. Therefore, it seems rational from a practical standpoint, the use of such technology for the mass production of gypsum wall and partition products, however, due to insufficient attention to the problems of production of gypsum products (as well as all low-rise building) in 70 – 90th years, issues of structure and hardening compressed natural gypsum products remains understudied. Most effectively to reduce specific fuel gypsum binder, as the most expensive component, use of raw mixture on the basis of a binary or multicomponent with a high content in their composition chemically bonded gypsum dehydrate, and, depending on the characteristics of the production technology and characteristics of products can be used as standard β -semi-aquatic gypsum binder with short setting and slowly hardening composite knitting on gypsum and slag or gypsum cement foundations. Modern views on the mechanism of hardening of compositions based on plaster dehydrate, originating in the works Rebinder P.A. have evolved in recent decades Polak A.F. works, Babkov V.V., Ratinov V.B., Sychev M.M., Volzhenskogo A.V., Lyashkevicha I.M. etc. Theoretical work and experimental studies carried out have shown that the occurrence of crystallisation can occur under the following conditions. First, the dispersed phase must be sufficiently small distance h_k at which crystallization can form contacts between them (Fig. 1, a). Second, the solute concentration in the dispersing medium must be greater than the solubility of hydrate, ie, the system must be metastable. And the higher the degree of supersaturation of the solution, the greater the distance can be between inosulating hydrate particles, which may be formed during crystallisation. Distance between the particles h_k providing formation of crystallization contacts Polak A.F. [1], can be determined by the following formula:

$$h_k = 0,5\delta \left[\frac{\ln \alpha}{\ln \alpha^*} + \sqrt{\left(\frac{\ln \alpha}{\ln \alpha^*}\right)^2 + \frac{4\phi}{kT} \cdot \frac{(1-\chi)}{\ln \alpha^*}} \right], \quad (1)$$

where δ_0 – intermolecular distance; α – the degree of supersaturation of the solution ($\alpha=c/c_\infty$); α^* – the degree of supersaturation, which may occur when two-dimensional nucleation growth ($\alpha^* \sim 1,5$); $\phi=2\delta^2 \cdot \sigma$ – the separation energy of a single molecule from the surface; χ – coefficient of physical and chemical heterogeneity, the introduction Polak A.F. affinity for forming nucleation characteristics and the substrate. magnitude χ varies from 0 to 2. Value $\chi=0$

физико-химической неоднородности, введенный А.Ф. Полаком для характеристики сродства образующихся зародышей и подложки. Величина χ изменяется в пределах от 0 до 2. Значение $\chi=0$ соответствует идентичности новообразования и подложки. При $\chi=2$ между зародышем и подложкой никаких связей не возникает и физико-химическая неоднородность достигает своего максимального значения.

Обычными технологическими приемами, в частности литьевым способом, сблизить частицы дигидрата гипса до требуемого расстояния практически невозможно, поэтому разрабатываются специальные способы формования таких систем, в частности была разработана технология получения облицовочных плит из двуводного гипса путем прессования суспензий с одновременным отводом воды [2, 3]. Дальнейшие исследования позволили успешно применить данный технологический прием для получения изделий из фосфогипса, причем без предварительной переработки его в вяжущее. Однако практическое внедрение такого способа получения изделий сдерживается путем необходимостью удаления из прессуемой композиции излишней воды, применения специальных сложных форм с фильтрующим устройством и необходимыми приспособлениями с последующей утилизацией утилизацией образующихся отходов (фильтрат, содержащий мельчайшие частицы гипса; сменный фильтрующий материал).

При прессовании полусухих смесей, целиком состоящих из дигидрата сульфата кальция, сблизить частицы двуводного гипса на расстояние, необходимое для образования кристаллизационной структуры, не удается, что обусловлено низким водотвердым отношением смеси и относительно низким давлением прессования. При очень высоких уровнях прессующего давления, например в технологиях гиперпрессования, выполнить данное условие возможно [4], однако из-за сложности процесса и очень высокой стоимости оборудования данные технологии редко применяются для массового производства гипсовых изделий. Следовательно, для таких систем более рационально повысить степень пересыщения жидкой фазы относительно двуводного гипса, т. е. выполнить второе условие возникновения кристаллизационной структуры, что можно достичь введением в систему некоторого количества вяжущего, в частности полуводного гипса.

Рассмотрим механизм твердения бинарной композиции, твердая фаза которой состоит из двуводного (ДГ) и полуводного (ПГ) гипса. При затворении водой ПГ начинает интенсивно растворяться и в системе быстро создается необходимая степень пересыщения относительно ДГ. В данной комбинированной гипсовой системе наиболее эффективной подложкой может служить поверхность частиц двуводного гипса (χ близко к 0), что обуславливает возможность образования большого количества двумерных зародышей гидрата на поверхности частиц ДГ. Вследствие этого процесса происходит обрастание исходных кристаллов ДГ, что приводит к уменьшению расстояния между ними (рис. 1, б). При уменьшении зазора между частицами до критического размера ($h \sim 3\delta_0$) возникают контакты срастания и образуется пространственная кристаллизационная структура. Однако данная пространственная структура может и не возникнуть, если начальное расстояние между частицами ДГ слишком велико, например исходная смесь недостаточно уплотнена или количества вяжущего (ПГ) недостаточно, для того чтобы при его гидратации зазор между кристаллами ДГ уменьшился до критического.

После окончания процесса гидратации ПГ наступает вторая стадия твердения системы. К этому мо-

corresponds to the identity of neoplasms and the substrate. When $\chi=2$ between the embryo and the substrate no connections there and physico-chemical heterogeneity reaches its maximum value. Conventional techniques, in particular by injection method to bring together the particles of gypsum dehydrate to the desired distance is practically impossible, however developed special molding methods such systems, in particular, the technology for production of tiles from the gypsum dehydrate slurry by molding with simultaneous draining of [2, 3]. Further studies have successfully apply this technological method for producing articles of fosofgypsum, without prior processing it in a binder. However, the practical implementation of such a process for producing products is restrained difficulties associated with the necessity of removing excess water compressible composition, in particular, using special molds with complex filtering device and the necessary adaptations and disposal of generated wastes (the filtrate containing fine particles of gypsum; replaceable filter material). During extrusion of moist mixtures consisting entirely of calcium sulfate dehydrate gypsum dehydrate particles reconcile the distance necessary for the formation of crystal structures can not, due to the low ratio solid water mixture and relatively low pressure molding. At very high levels of pressing pressure (for example in technology «hyper») to comply with this condition is possible in principle, but because of the complexity of the process and the very high cost of the equipment, these technologies have not yet applied for mass production [4]. Consequently, for such systems more efficiently to increase the degree of supersaturation of the liquid phase with respect to gypsum dehydrate, ie fulfill the second condition of crystal structure that can be achieved by introducing into the system a certain amount of binder, in particular plaster of paris. Consider the mechanism of hardening of the binary composition, the solid phase which consists of dehydrate (DW) and hemihydrates (GHG) gypsum. When mixed with water becomes heavily GHG dissolve quickly in the system creates the necessary degree of supersaturation with respect to the DW. This combined system of gypsum most effective substrate surface can serve as dehydrate gypsum particles (χ close to 0), which makes possible the formation of a large number of two-dimensional nucleation on the surface of hydrate particles DW. Due to this process, the starting crystals DW fouling that reduces the distance between them (Fig. 1, b). When reducing the gap between the particles to a critical size ($h \sim 3\delta_0$) arise contacts accretion and formed the spatial structure of the crystallization. However, the spatial structure and can not occur if the initial distance between the particles is too large DW, e.g. the original mixture, or insufficiently compacted amount of binder (PG) is not sufficient to ensure that when the gap between the crystals of hydration DW decreased to critical.

After the process of hydration of GHG comes the second stage hardening system. At this point of time formed the primary spatial structure possessing some initial strength. The system also has a particle source DW unrelated in structure. Since pretreatment of DG not exposed, the particles have different sizes of a broad spectrum, from large to very small. In the presence of a liquid phase particles finer fractions, according G. Hullet, V. Ostvald and [5], are less stable than large. They will gradually dissolve and larger particles grow at the expense of reducing the concentration of the finer fractions. There is a gradual hardening of the existing primary structure and the appearance of additional crystallization contacts between unrelated dehydrate particles. Unlike forming a primary structure which occurs within the first hours of hardening, the second step of the process may occur slowly over several months or years, depending on temperature and humidity conditions of the curing system. The very process of hardening plaster combined system and its kinetics (Schukarev A.N. using known formula and mechanism of

менту времени формировалась первичная пространственная структура, обладающая некоторой начальной прочностью. В системе также имеются частицы исходного ДГ, не связанные в структуру. Поскольку предварительной обработке исходный ДГ не подвергался, частицы имеют различные размеры достаточно широкого спектра, от крупных до очень мелких. В присутствии жидкой фазы частицы более тонких фракций, согласно Г. Хьюлетту и В. Оствальду [5], менее устойчивы, чем крупной. Они будут постепенно растворяться, а крупные частицы расти за счет уменьшения концентрации более мелких фракций. Происходит постепенное упрочнение существующей первичной структуры и возникновение дополнительных кристаллизационных контактов между несвязанными частицами дигидрата. В отличие от формирования первичной структуры, которая возникает в первые часы твердения, вторая стадия процесса может протекать медленно в течение нескольких месяцев или лет, в зависимости от температурно-влажностных условий твердения системы. Сам процесс твердения комбинированной гипсовой системы и его кинетика (с использованием известной формулы А.Н. Шукарева и механизма растворения и роста частиц по Г. Хьюлетту) могут быть описаны следующим образом [5]:

$$-dz = K_z E_z S_z z_0 (z/z_0)^{2/3} (c_z - c) dt; \quad (2)$$

$$dy = K_y E_y S_y y_0 (y/y_0)^{2/3} (c - c_y) dt; \quad (3)$$

$$-dx = K_x E_x S_x x_0 (x/x_0)^{2/3} (c_x - c) dt. \quad (4)$$

где x, y, z – текущее содержание двуводного гипса мелкой (x) и крупной (y) фракций, полуводного гипса (z), г/см³; K_x, K_y, K_z – константы скоростей процессов, см/с; c_x, c_y, c_z – концентрации раствора на поверхности фаз, г/см³; S_x, S_y, S_z – исходные удельные поверхности фаз, см²/г; x_0, y_0, z_0 – исходное содержание двуводного (x_0, y_0) и полуводного гипса (z_0) в начале процесса, г/см³; $E_i (i=x, y, z) = \exp[A_i(1 - Q_0/Q)]$ – фактор, отражающий влияние температуры на скорость процессов в системе, кДж/моль; A_x, A_y, A_z – значения безразмерной энергии активации процессов растворения и роста; Q_0, Q – условная и фактическая температура системы, К; t – время, с.

Из уравнений следует, что скорость процессов растворения и роста элементов рассматриваемой системы зависит от исходных концентраций вяжущего и дигидрата, их удельной поверхности, констант скорости процесса и градиента концентрации раствора на поверхности частиц и в объеме раствора. Таким образом, при прочих равных условиях процесс твердения характеризуется изменением концентрации дигидрата сульфата кальция в объеме раствора. Кривая изменения его концентрации в объеме раствора с учетом описанного механизма растворения частиц показана на рис. 2.

После затворения вяжущего водой концентрация вещества в растворе быстро возрастает до значения, при котором возможно образование устойчивых зародышей новой фазы. Данная концентрация поддерживается в течение определенного момента времени растворением новых порций вяжущего. После полного растворения вяжущего концентрация по мере гидратации снижается и приближается к значению растворимости гидрата при данной температуре, а процесс гидратации завершается. Так как растворимость частиц ДГ зависит и от его удельной поверхности и растворимость тонкой фракции ДГ может достигать высоких значений (в зависимости от размера частиц

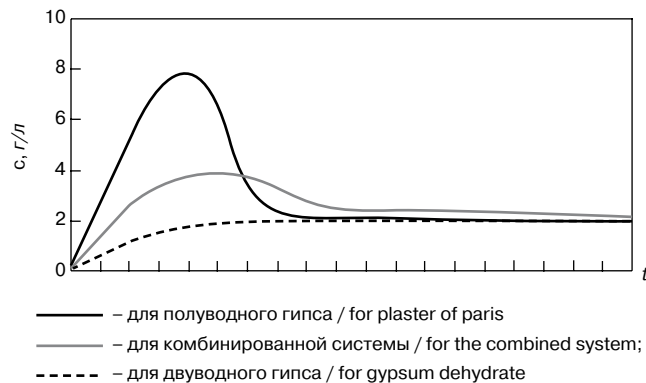


Рис. 2. Кинетика изменения концентрации CaSO₄ в растворе твердеющей системы

Fig. 2. Kinetics of changes in the concentration in CaSO₄ solution hardening system

dissolution and growth Hulett G. particle) can be described as follows [5]:

$$-dz = K_z E_z S_z z_0 (z/z_0)^{2/3} (c_z - c) dt, \quad (2)$$

$$dy = K_y E_y S_y y_0 (y/y_0)^{2/3} (c - c_y) dt, \quad (3)$$

$$-dx = K_x E_x S_x x_0 (x/x_0)^{2/3} (c_x - c) dt. \quad (4)$$

where x, y, z – the current contents of gypsum dehydrate shallow: (x) and major (y) fractions, plaster of paris (z), g/sm³; K_x, K_y, K_z – the rate constant, sm/s; c_x, c_y, c_z – concentration of the solution phases on the surface, g/sm³; S_x, S_y, S_z – initial specific surfaces of phases, sm²/g; x_0, y_0, z_0 – original content dehydrate (x_0, y_0) gypsum hemihydrate (z_0) at the beginning of the process, g/sm³; $E_i (i=x, y, z) = \exp[A_i(1 - Q_0/Q)]$ – factor reflecting the effect of temperature on the speed of the processes in the system, kJ/mol; A_x, A_y, A_z – dimensionless values of the activation energy of dissolution and growth; Q_0, Q – notional and the actual temperature of the system, K; t – time, s.

From the equations it follows that the rate of dissolution and growth elements of the system depends on the initial concentrations and the dehydrate of the binder, of a specific surface, the rate constants of the process and the concentration gradient of the solution on the particle surface and in the bulk solution. Thus, ceteris paribus the curing process is characterized by a change in the concentration of calcium sulfate dehydrate in the bulk solution. Variation of the concentration in the bulk solution in view of the described mechanism of dissolution of the particles is shown in Fig. 2.

After mixing the binder with water concentration in the solution increases rapidly to a value at which the formation of stable nuclei of the new phase. This concentration is maintained for a certain time by dissolving the new portions of the binder. After complete dissolution of the binder concentration on the extent of hydration decreases and approaches the value of solubility of hydrate at this temperature, and hydration process is completed. Since the solubility of the particles DW depends on its specific surface and the solubility of the fine fraction of the DW can reach high values (depending on the particle size $c_x = k(a_x) \cdot c_y$), simultaneously with the hydration process can proceed crystallization of the fine fraction of the DW. After the process of hydration of gypsum binder crystallization processes may continue for a long time [6, 7].

Composite structures on a mixed basis, using gypsum dehydrate and gypsum cement putstsolanovyh, gypsum and lime, sulfate and slag and binders, under certain conditions, such as the establishment of a system hardening required minimum distance for the approach of the particles (by applying compaction pressure) with sufficient solid water and astrigent and respect, providing the necessary the dissolution of the initial phases, in our view can be just as clean and plaster system

$c_x = k(a_x) \cdot c_y$), одновременно с процессом гидратации может протекать процесс перекристаллизации тонкой фракции ДГ. После окончания процесса гидратации гипсового вяжущего перекристаллизационные процессы могут продолжаться в течение длительного времени [6, 7].

Композиционные материалы на смешанной основе с использованием двуводного гипса и гипсоцементнопуццолановых, гипсоизвестково-шлаковых и сульфатно-шлаковых вяжущих при определенных условиях, таких как установление в твердеющей системе требуемого минимального расстояния для сближения частиц (за счет приложения давления прессования), при водотвердом и водовязущем отношении, обеспечивающем необходимую степень растворения исходных фаз, на наш взгляд могут быть, так же как и чисто гипсовые системы, достаточно прочными и даже более долговечными, прежде всего за счет более низкой растворимости силикатных фаз, образующихся в процессе гидратации, входящих в состав вяжущих клинкерных минералов.

Из названных вяжущих для данных систем наибольший интерес представляет сульфатношлаковое вяжущее, которое в оптимальной пропорции (при максимальной марочности, соответствующей М300–М400) состоит из следующих компонентов: двуводный гипс – 15–20%; молотый доменный гранулированный шлак – 75–80%; портландцемент – 4–6% или известь – 2–3%. Данное вяжущее уже содержит двуводный гипс, который является не инертной фазой, а полезным структурообразующим компонентом, обеспечивающим прирост прочности на ранних сроках твердения за счет образования трехсульфатной формы гидросульфалюмината кальция (этtringита), поэтому вполне логично будет увеличить в композиции содержание двуводного гипса (как самого дешевого компонента), а содержание более дорогостоящих клинкерных фаз соответственно уменьшить. При определенных условиях, обеспечивающих понижение водовязущего отношения за счет использования технологий полусухого прессования или виброформования, данные структуры будут обладать достаточной прочностью и водостойкостью; к тому же отпадает потребность в использовании дорогостоящих заполнителей (фракционированного песка, гравия, щебня) для производства гипсобетонов на их основе, так как стоимость самой вяжущей композиции существенно ниже стоимости заполнителей.

Для практического подтверждения выдвинутых теоретических положений были изготовлены серии вибропрессованных образцов. Первый состав включал 80% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипсовая мелочь – отход производства Сандинского гипсового завода, дисперсность по $S_{уд} \approx 1100 \text{ см}^2/\text{г}$) и 20% $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (гипсовое вяжущее марки Г-5-Б-II Сандинского гипсового завода; второй состав содержал также 80% гипсовой мелочи ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 20% шлакопортландцемента М300 ЗАО «Строительные материалы» (г. Стерлитамак), содержащий $\approx 70\%$ доменного граншлака Магнитогорского металлургического комбината и $\approx 30\%$ портландцементного клинкера. Образцы-кубы $70 \times 70 \times 70 \text{ мм}$ изготавливались в обоих случаях способом вибропрессования ($V/B=0,65$). Испытания показали, что максимальная прочность образцов, несмотря на пониженное содержание вяжущего в составе композиций, достаточно высокая (для образца состава I на гипсовой основе $R_1=120 \text{ кгс/см}^2$, для состава II – $R_2=115 \text{ кгс/см}^2$) и соответствует маркам получаемого гипсобетона более М100. Следует особо отметить относительно высокую водостойкость данных композиций (для гипсовых образцов коэффициент размягчения $K_p=0,35$, для гип-

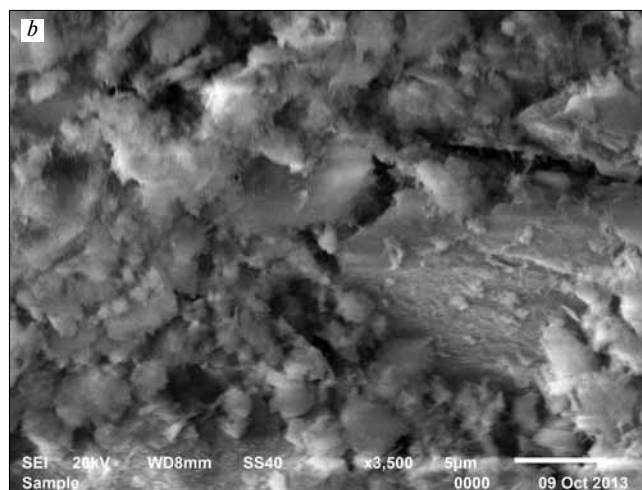
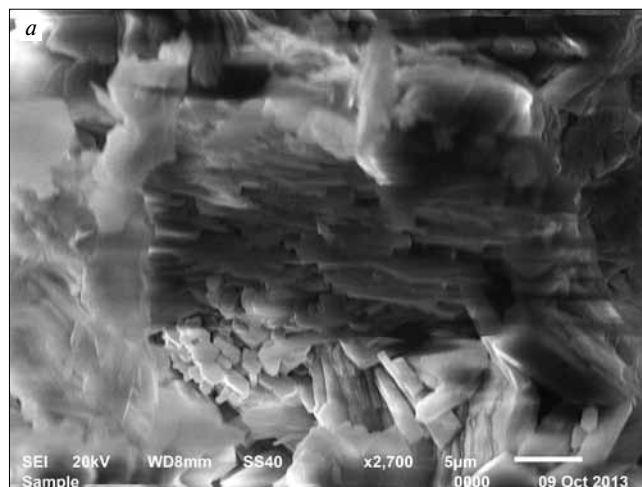


Рис. 3. Микроструктура образцов затвердевшего камня на: а – гипсовой основе (состав I); б – гипсошлаковой (состав II)

Fig. 3. The microstructure of samples hardened stone gypsum – part I (a) and gypsum and slag – part II (b) basis

strong enough and even more durable, primarily due to the lower solubility of silicate phases formed during the hydration process, members of the binders, clinker minerals. Of these binders for these systems of greatest interest sulfate and slag astringent, which in optimal proportions (maximum vintage corresponding M300–M400) consists of the following components: gypsum dehydrate – 15–20% ground granulated blast-furnace slag – 75–80%; Portland – 4–6% lime or – 3,2%. Since this binder already contains in its composition dehydrate gypsum, which is not an inert phase and useful structure- component providing gain strength in the early stages of hardening due to the formation of calcium three sulfate form hydrosulfoaluminata (ettringite), then it would be logical to increase the content of the composition dehydrate gypsum (as lowest part) and the more expensive the content of clinker phases, respectively decrease. Under certain conditions, provides a reduced water binder relations by making use of dry pressing or vibromolding data structures will be of sufficient strength and water resistance, and, besides, there is no need for expensive fillers (fractionated sand, gravel and crushed stone) for the production of gypsum concrete on data binding, since the cost of the cement composition is substantially lower cost fillers. For practical confirmation of the theoretical propositions put forward were made vibropressed series of samples, the first part included 80% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (plaster detail – production waste Sandinsky gypsum plant, dispersion on specific surface $1100 \text{ sm}^2/\text{g}$) and 20% $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (gypsum binder brand G-5-B-II Sandinsky gypsum plant, g. Kumertau, Bashkor-tostan), second composition also contained 80%

сошлаковых $K_p=0,58$), более чем на две трети состоящих из двухводного гипса.

Анализ структуры, затвердевших образцов камня на композиционной гипсовой и гипсошлаковой основах, выполненный с использованием рентгенофазового анализа и электронной микроскопии (рис. 3), подтвердил правильность выдвинутых предположений. Структура вибропрессованного образца на гипсовой основе практически полностью состоит из дигидрата сульфата кальция (за исключением незначительного количества примесей, содержащихся в природном гипсовом сырье) и ее прочность будет определяться кристаллизационными контактами между частицами двухводного гипса. Для образца на гипсошлаковой основе его физико-механические характеристики будут в большей степени определяться не прочностью кристаллической структуры двухводного гипса, а вкладом основных структурообразующих фаз, в частности этрингита, на ранних стадиях гидратации, а также гидросиликатов кальция различной степени основности на более поздних стадиях твердения.

В настоящее время возможно и целесообразно существенное увеличение выпуска гипсовых стеновых изделий либо на основе природного сырья, либо гипсосодержащих отходов промышленности [7], так как гипсобетоны, изготовленные из безобжигового двухводного гипса с незначительным содержанием гипсового или сульфатно-шлакового вяжущего по разработанной технологии, имеют невысокую среднюю плотность и более чем достаточную прочность для применения их в малоэтажном строительстве при возведении самонесущих стен и перегородок [8], причем при защите гипсовых изделий от увлажнения их также можно применять и в конструкциях наружных стен.

Список литературы

1. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. *Твердение минеральных вяжущих веществ*. Уфа: Башкнигоиздат, 1990. 215 с.
2. Полак А.Ф., Бабков В.В., Капитонов С.М., Анваров Р.А. Структурообразование и прочность водовяжущих комбинированных гипсовых систем // *Известия вузов. Строительство и архитектура*. 1991. № 8. С. 60–64.
3. Eipeltauer E., Banik G. Adsorbiertes Wasser und auergewöhnliche Hydrate in Gipsplastern und dadurch belingte Fehler in Phasenanalysen // *Tonindustrie Zeitung*. 1975. No. 10. B. 99.
4. Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б., Полеонова Ю.Ю., Бурьянов А.Ф. Модифицированные гипсовые безобжиговые композиты // *Строительные материалы*. 2013. № 5. С. 76–79.
5. Hullet G. *Physical chemistry*. 1901. B. 37. 385 p.
6. Мирсаев Р.Н., Бабков В.В., Недосеко И.В., Юнусова С.С., Ахмадулина И.И., Шаяхметов У.Ш. Структурообразование и твердение прессованных композиций на основе дигидрата сульфата кальция // *Строительные материалы*. 2009. № 6. С. 6–9.
7. Мирсаев Р.Н., Бабков В.В., Юнусова С.С., Недосеко И.В. *Фосфогипсовые отходы химической промышленности в производстве стеновых изделий*. М.: Химия, 2004. 173 с.
8. Мирсаев Р.Н., Бабков В.В., Недосеко И.В., Печенкина Т.В. Опыт производства и эксплуатации гипсовых стеновых изделий // *Строительные материалы*. 2008. № 3. С. 78–81.

gypsum fines ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 20% blast-furnace cement M300 CJSC «Construction Materials» (Sterlitamak) (containing in its composition $\approx 70\%$ of BF Granulated slag Magnitogorsk Metallurgical Combine, and $\approx 30\%$ of Portland cement clinker). Samples cubes $70 \times 70 \times 70$ mm were made in both cases with the way vibropressed water binding ratio equal to 0,65. Tests have shown that the maximum strength of the samples, despite the low binder content in the compositions, high enough (for a sample of gypsum-based I $R_1=120$ kgs/sm² for composition II $R_2=115$ kgs/sm²) and corresponds to marks obtained gypsum concrete over M100. It should be emphasized sufficiently high water resistance of these compositions (for gypsum samples softening factor 0,35 for gypsum and slag 0,58) more than two-thirds consisting of gypsum dehydrate. Analysis of the structure, solidified samples of stone and plaster on compositional gypsum and slag foundations made using X-ray diffraction and electron microscopy (Fig. 3) confirmed the correctness of the assumptions. If the structure of the sample vibropressed gypsum based almost entirely composed of calcium sulfate dehydrate (except for a minor amount of impurities contained in the raw natural gypsum) and the strength of its structure will be determined by crystallization contacts between particles of gypsum dehydrate, the sample on the basis of its physical gypsum and slag – mechanical properties will be largely determined not by the strength of the crystal structure of gypsum dehydrate and basic structure- phase contribution, particularly in the early stages of ettringite hydration, as well as varying degrees of calcium hydro basicity in the later stages of hardening. It is now possible and appropriate substantial increase in output or plaster wall products based on natural raw materials or gypsum-containing waste products [7], as gypsum concrete made from chemically bonded dehydrate gypsum with minor gypsum or cement sulfate and slag on technology developed have low average density and more than sufficient strength for their use in low-rise buildings in the construction of self-supporting walls and partitions [8], and in the protection of gypsum products from moisture and can also be applied in the construction of exterior walls.

References

1. Polak A.F., Babkov V.V., Andreev E.P. *Hardening mineral binders*. Ufa: Bashkniogoizdat, 1990. 215 p. (in Russian).
2. Polak A.F., Babkov V.V., Kapitonov S.M., Anvarov R.A. Pattern formation and strength combined water binding plaster systems. *Izvestiya vuzov. Construction and architecture*. 1991. № 8. Pp. 60–64 (in Russian).
3. Eipeltauer E., Banik G. Adsorbiertes Wasser und auergewöhnliche Hydrate in Gipsplastern und dadurch belingte Fehler in Phasenanalysen. *Tonindustrie Zeitung*. 1975. No. 10. B. 99.
4. Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B., Poleonova J.J., Burianov A.F. Unburned modified gypsum composites. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 5. Pp. 76–79 (in Russian).
5. Hullet G. *Physical chemistry*. 1901. B. 37. 385 p.
6. Mirsaev R.N., Babkov V.V., Nedoseko I.V., Yunusova S.S., Ahmadulina I.I., Shayakhmetov U.Sh. Pattern formation and hardening pressurized compositions based on calcium sulfate dihydrate. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2009. No. 6. Pp. 6–9 (in Russian).
7. Mirsaev R.N., Babkov V.V., Yunusov S.S., Nedoseko I.V. *Fosfogipsovye otkhody khimicheskoi promyshlennosti v proizvodstve stenykh izdelii [Phosphogypsum waste chemical industry in the production of wall products]*. M.: Himiya. 2004. 173 p. (in Russian).
8. Mirsaev R.N., Babkov V.V., Nedoseko I.V., Pechenkina T.V. Experience in the production and operation of gypsum wall products. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2008. No. 3. Pp. 78–81 (in Russian).