

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

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ® № 1-2

Основан в 1955 г. (709-710) январь-февраль 2014 г.

Главный редактор:

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

Редакционный совет:

РЕСИН В.И.,
 председатель, д-р эконом. наук,
 профессор (Москва)

БАРИНОВА Л.С.,
 канд. хим. наук, вице-президент
 Российского союза строителей (Москва)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Доклады VI Международной конференции «Нанотехнологии в строительстве», 22-24 марта, Каир / Reports of the VI International conference «Nanotechnologies in construction», 22-24 March, Cairo

Г.И. ЯКОВЛЕВ, Г.Н. ПЕРВУШИН, Я. КЕРЕНЕ, И.С. ПОЛЯНСКИХ, И.А. ПУДОВ, Д.Р. ХАЗЕЕВ, С.А. СЕНЬКОВ Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения	3
G.I. YAKOVLEV, G.N. PERVUSHIN, Ja. KERIENE, I.S. POLIYANSKICH, I.A. PUDOV, D.R. CHAZEEV, S.A. SENKOV Complex additive based on carbon nanotubes and silica fume for modifying autoclaved aerated gas silicate	
Г.И. ЯКОВЛЕВ, А.И. ПОЛИТАЕВА, А.В. ШАЙБАДУЛЛИНА, А.Ф. ГОРДИНА, Т.А. АБАЛТУСОВА, Г.Д. ФЕДОРОВА Устойчивость водных дисперсий многослойных углеродных нанотрубок	8
G.I. YAKOVLEV, A.I. POLITAEVA, A.V. SHAIBADULLINA, A.F. GORDINA, T.A. ABALTUSOVA, G.D. FEDOROVA Stability of aqueous dispersions of multi-walled carbon nanotubes	
И.А. СТАРОВОЙТОВА, В.Г. ХОЗИН, А.А. КОРЖЕНКО, Р.А. ХАЛИКОВА, Е.С. ЗЫКОВА Структурообразование в органо-неорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок	12
I.A. STAROVOITOVA, V.G. KHOZIN, A.A. KORZHENKO, R.A. KHALIKOVA, E.S. ZYKOVA Structure formation in organic-inorganic multiwall carbon nanotubes modified binders	
Д. ЭБЕРХАРДШТАЙНЕР, О. ЛАХАЙН Исследования наноиденторами бетона, модифицированного углеродными нанотрубками	21
J. EBERHARDSTEINER, O. LAHAYNE Nano-Tests on Concrete Samples with and without Nanotubes	
Г.Н. АЛЕКСАНДРОВ, Г.Д. ФЕДОРОВА Микроскопическое исследование дисперсии многослойных углеродных нанотрубок	25
G.N. ALEKSANDROV, G.D. FEDOROVA Microscopic research of multiwalled carbon nanotubes dispersion	
А.С. ИНОЗЕМЦЕВ, Е.В. КОРОЛЕВ Структурообразование и свойства конструкционных высокопрочных легких бетонов с применением наномодификатора BisNanoActivus	33
A.S. INOZEMTCEV, E.V. KOROLEV Structuring and properties of the structural high-strength lightweight concretes with nanomodifier BisNanoActivus	
И.В. ЖЕРНОВСКИЙ, М.С. ОСАДЧАЯ, А.В. ЧЕРЕВАТОВА, В.В. СТРОКОВА Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья	38
I.V. ZHERNOVSKY, M.S. OSADCHAYA, A.V. CHEREVATOVA, V.V. STROKOVA Aluminum-Silicate Nano-Structured Binder on the Basis of Granite Raw Materials	
В.Б. ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ, А.Ф. БУРЬЯНОВ, Т.Б. НОВИЧЕНКОВА, Г.И. ЯКОВЛЕВ Модифицированные гипсовые материалы конденсационного твердения	42
V.B. PETROPAVLOVSKAYA, A.F. BURYANOV, T.B. NOVICHENKOVA, G.I. YAKOVLEV The modified gipsym materials of condensation solidification	
А.Р. ГАИТОВА, И.И. АХМАДУЛИНА, Т.В. ПЕЧЕНКИНА, А.Н. ПУДОВКИН, И.В. НЕДОСЕКО Наноструктурные аспекты гидратации и твердения гипсовых и гипсошлаковых композиций на основе двухводного гипса	46
A.R.GAITOVA, I.I. AHMADULINA, T.V. PECHENKINA, A.N. PUDOVKIN, I.V. NEDOSEKO Nanostructural aspects of hydration and hardening gypsum ang slag gypsum compositions on based plaster dihydrate	
Юбилеры отрасли / Persons of the industry whose jubilees are celebrated	
А.В. БЕЛЯКОВ К 80-летию кафедр силикатного профиля РХТУ им. Д.И. Менделеева	52
A.V. BELYAKOV To the 80th Anniversary of Departments of Silicate Specialization of MUCTR	
Информация / Information	
Выставка ВАТИМАТ-2013 объединила ведущие выставочные экспозиции с INTERCLIMA+ELEC и IDEO BAIN и выиграла/Exhibition ВАТИМАТ-2013	58
Деловая поездка российских керамиков во Францию / Russian business ceramists to France	60

Editor-in-chief

YUMASHEVA E.,
chemical process engineer,
Honorary Builder of Russia

Editorial Board

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

BARINOVA L.,
Candidate of Chemical Sciences, Vice-
President of the Russian Union of Builders
(Moscow)

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

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

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

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

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

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

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

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

KRIVENKO P.,
Doctor of Technical Sciences,
Professor (Ukraine, Kiev)

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

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

PICHUGIN A.,
Doctor of Technical Sciences,
Professor (Novosibirsk)

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

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

KHELMI Sh. S.,
Candidate of Technical Sciences (Egypt)

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

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

SHLEGEL I.,
Candidate of Technical Sciences,
ООО «INTA-Stroy» (Omsk)

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

Материалы для дорожного строительства / Materials for road construction

А.В. КОРОЧКИН
Сдвигоустойчивость асфальтобетонных слоев жесткой дорожной одежды..... 65

A.V. KOROSHKIN
Steadiness of Asphalt Concrete Layers of Rigid Road Pavement against Displacement

М.А. ВЫСОЦКАЯ, Д.К. КУЗНЕЦОВ, Д.Е. БАРАБАШ
Особенности структурообразования битумо-минеральных композиций
с применением пористого сырья 68

M.A. VYSOTSKAYA, D.K. KUZNETSOV, D.E. BARABASH
Peculiarities of Structure Formation of Bitumen-Mineral Compositions with the Use of Porous Raw Materials

Ю.Г. БОРИСЕНКО, М.Ч. ИОНОВ, С.О. КАЗАРЯН, Е.В. ГОРДИЕНКО
Щебеночно-мастичные асфальтобетоны, модифицированные высокодисперсными
отсевами дробления керамзита и перлита 72

Yu.G. BORISENKO, M.Ch. IONOV, S.O. KAZARYAN, E.V. GORDIENKO
Crushed Stone-Mastic Asphalt Concretes Modified with Highly Dispersed Siftings of Claydite and Perlite Crushing

В.В. БАБКОВ, Р.Ш. ДИСТАНОВ, В.А. ИВЛЕВ, И.Б. СТРУГОВЕЦ, М.Э. НЕСТЕРЕНКО
Применение арочных сталефибробетонных малопролетных строений
в конструкциях засыпных мостов и возможности их усиления 75

V.V. BABKOV, R.Sh. DISTANOV, V.A. IVLEV, I.B. STRUGOVETS, M.E. NESTERENKO
The Use of Arched Steel Fiber Reinforced Concrete Short-Span Structures in the Construction
of Earthfill Bridges and Available Reinforcement Options

А.А. СТРУКОВ, А.В. КОЧЕТКОВ, С.Ю. АНДРОНОВ
Применение ферментного стабилизатора «Дорзин» в дорожном строительстве 80

A.A. STRUKOV, A.V. KOCHETKOV, S.Yu. ANDRONOV
The Use of Ferment Stabilizer "Dorzin" in Road Construction

Технологии и оборудование / Technologies and equipment

В.Г. КУЗНЕЦОВ, Т.Н. НОВИКОВА, И.П. КУЗНЕЦОВ, Е.В. КОЧЕТОВ
Повышение эффективности использования горно-транспортного и технологического
оборудования предприятий цветной металлургии на увлажненных липких материалах. . . 84

V.G. KUZNETSOV, T.N. NOVIKOVA, I.P. KUZNETSOV, E.V. KOCHETOV
Enhancement of Efficiency of Using Mountain-Transport and Technological Equipment
of Non-Ferrous Metallurgy Enterprises on Wetted Sticky Materials

А.П. ЗУБЕХИН, Н.Д. ЯЦЕНКО
Теоретические основы инновационных технологий строительной керамики. 88

A.P. ZUBEKHIN, N.D. YATSENKO
Theoretical bases of innovative technologies of construction ceramics

Материалы и конструкции / Materials and structures

О.В. КАЗЬМИНА, М.А. ДУШКИНА, В.И. ВЕРЕЩАГИН, С.Н. ВОЛЛАНД
Использование дисперсных отсевов строительных песков для получения
пеностеклокристаллических материалов 93

O.V. KAZ'MINA, M.A. DUSHKINA, V.I. VERESHCHAGIN, S.N. WOLLAND
Use of dispersive screenings of mortar sands for obtaining foamglass-crystal materials

И.Я. ГНИП, С.И. ВАЙТКУС
Деформируемость минераловатных плит при длительном сжатии 98

I.Ya. GNIPP, S.I. WAYTKUS
Deformability of Mineral Wool Slabs Under Long-Time Compression

Е.М. ЧЕРНЫШОВ, Г.С. СЛАВЧЕВА
Управление эксплуатационной деформируемостью и трещиностойкостью
макропористых (ячеистых) бетонов. Часть 1. Контекст проблемы и вопросы теории 105

E.M. CHERNYSHOV, G.S. SLAVCHEVA
Control over Operational Deformability and Crack Resistance of Macro-porous (Cellular) Concretes:
Context of Problem and Issues of Theory

Е.С. ГЛАГОЛЕВ, Р.В. ЛЕСОВИК, С.В. КЛЮЕВ, В.А. БОГУСЕВИЧ
Деформативные свойства мелкозернистого бетона. 113

E.S. GLAGOLEV, R.V. LESOVIK, S.V. KLYUEV, V.A. BOGUSEVICH
Deformation Properties of Fine-Grained Concrete

Р.Х. МУХАМЕТРАХИМОВ, В.С. ИЗOTOB
Особенности процесса гидратации модифицированного смешанного вяжущего
для фиброцементных плит 116

R.Kh. MUKHAMETRAKHIMOV, V.S. IZOTOV
Peculiarities of Hydration Process of a Modified Mixed Binder for Fiber-Cement Slabs

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.

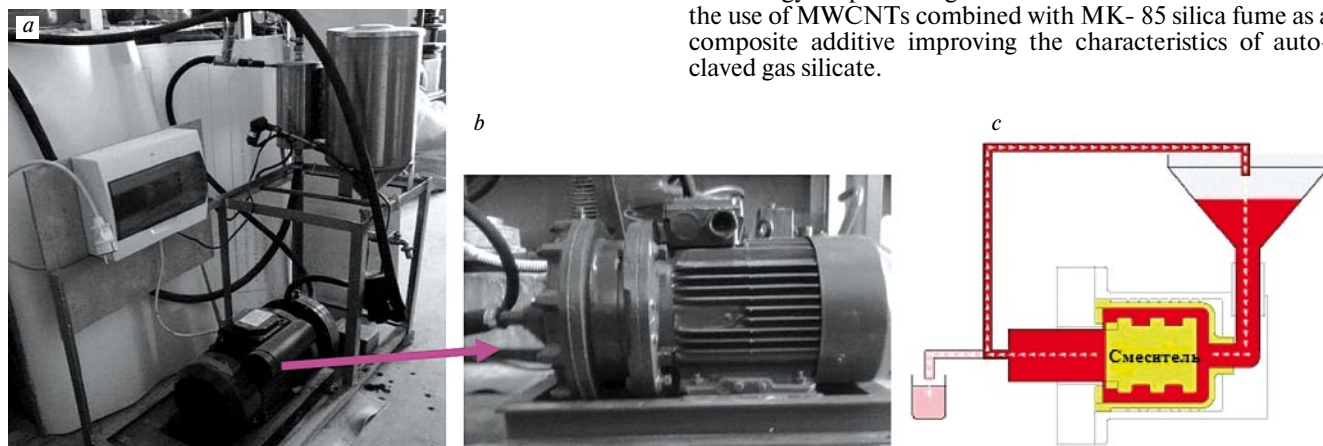


Рис. 1. а – общий вид установки для диспергирования МУНТ; б – вихревой теплогенератор «ВТГ 2,2 кВт» компании ООО «ВТГ-Сервис»; в – схематическое изображение применяемого циркуляционного метода диспергирования

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

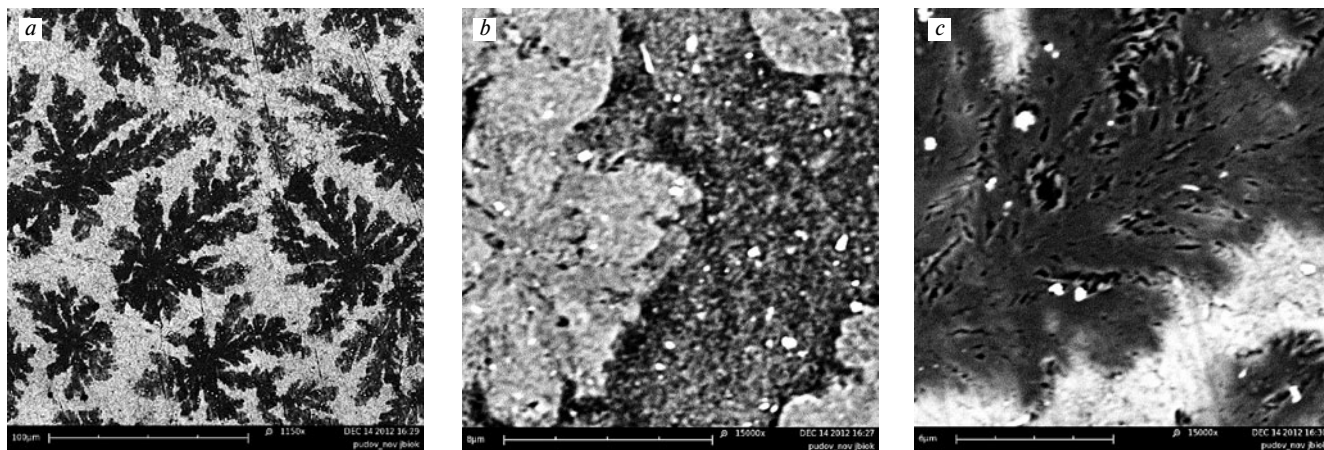


Рис. 2. Микроструктура дисперсии многослойных углеродных нанотрубок при различных увеличениях и степени диспергации: *a* – общий вид дисперсии при 1150-кратном увеличении; *b* – оптимальная дисперсия по степени диспергации; *c* – признаки начальной коагуляции дисперсии при увеличении времени обработки

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 влияющие 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

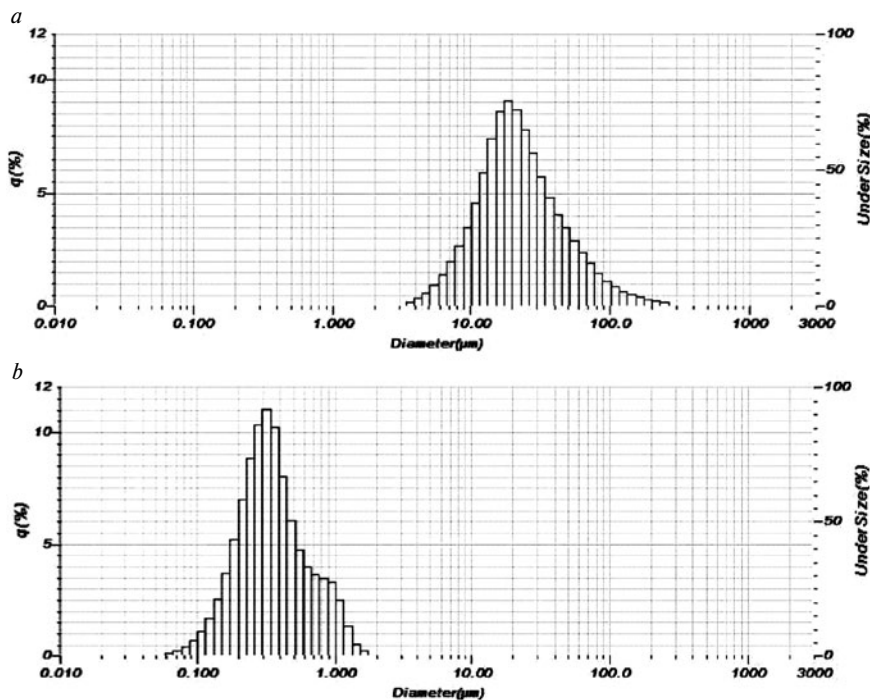


Рис. 3. Анализ дисперсности микрокремнезема: а – без ультразвуковой обработки, б – после ультразвуковой диспергации в течение 6 мин

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

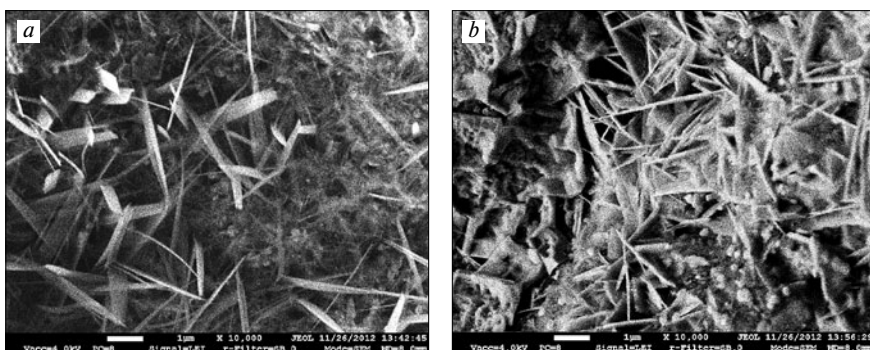


Рис. 4. Микроструктура межпорочных перегородок газосиликата: а – контрольный состав; б – газосиликат, модифицированный комплексной добавкой на основе МУНТ и МК-85

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

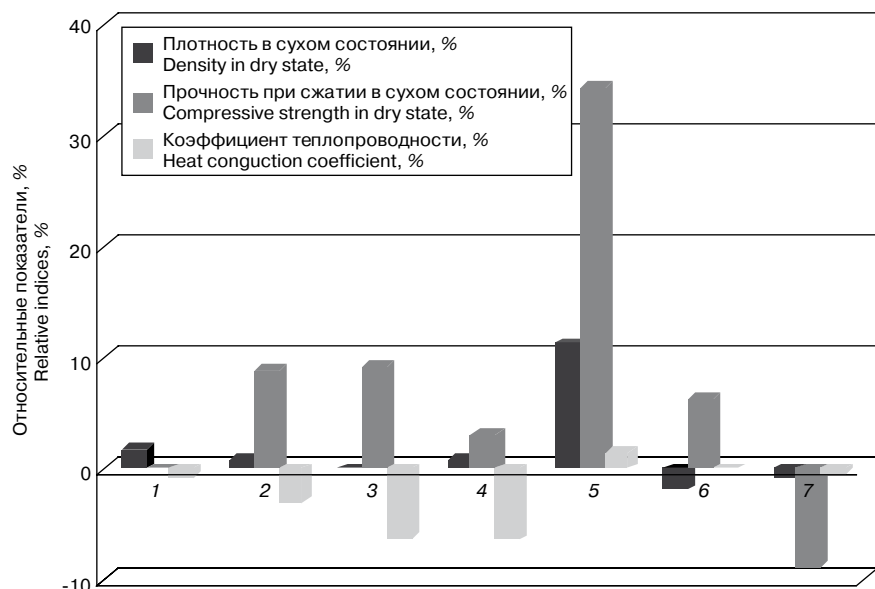


Рис. 5. Зависимость физико-механических показателей газосиликата от содержания пасты (в % от массы цемента): 1 – 5% микрокремнезема от массы ПЦ; 2 – 0,0005% пасты; 3 – 0,001% пасты; 4 – 0,001% пасты и 5% микрокремнезема от массы ПЦ; 5 – 0,005% пасты; 6 – 0,005% пасты и 5% микрокремнезема от массы ПЦ,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

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

Реклама

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

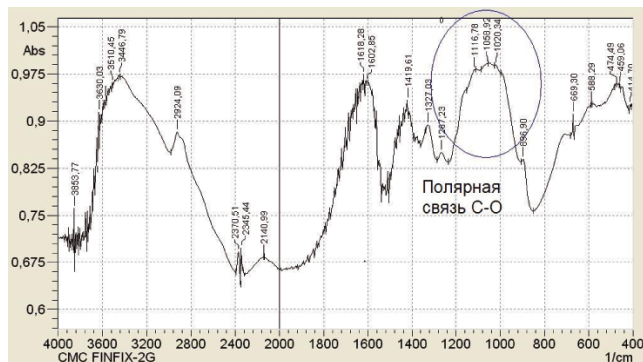


Рис. 1. ИК-спектр поглощения карбоксиметилцеллюлозы
Fig. 1. IR-spectrum of absorption of carboxymethyl cellulose

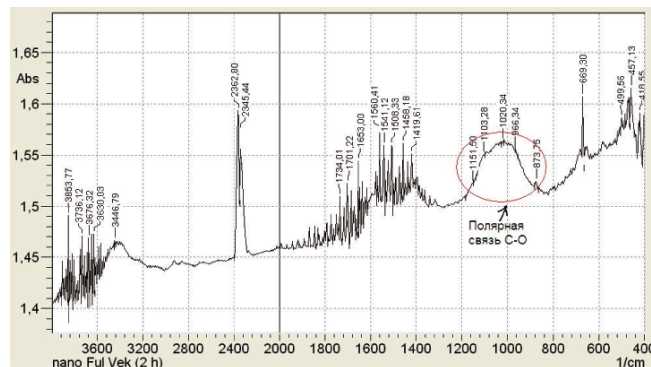


Рис. 2. ИК-спектр суспензии, обработанной в течение 2 ч
Fig. 2. IR-spectrum of suspension being treated for 2 hours

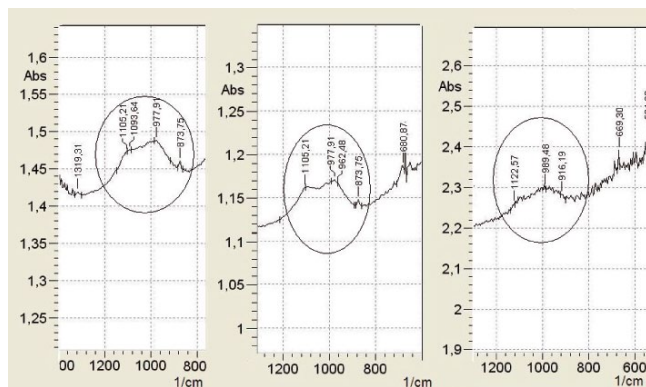


Рис. 3. ИК-спектры суспензий, обработанных в течение 4, 6, 8 ч в интервале 925–1225 cm^{-1}
 Fig. 3. IR spectrum of suspensions being treated for 4, 6, 8 hours in the considered interval

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-соляватный 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 cm^{-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 cm^{-1} , соответствующая колебанию полярной связи С–О в простом эфире (рис. 2). Это связано с тем, что адсорбционно-соляватный слой сохранен на поверхности МУНТ, поэтому колебания в этом интервале спектра дают молекулы карбоксиметилцеллюлозы.

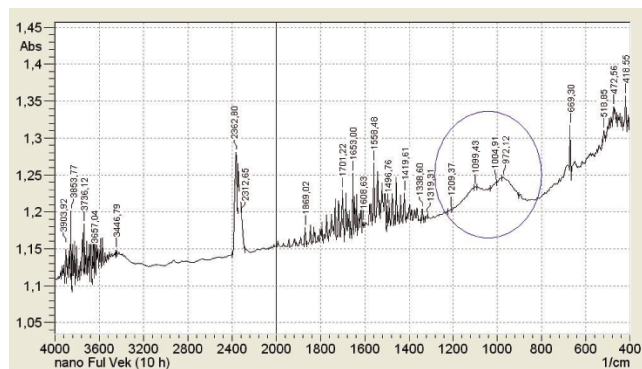


Рис. 4. ИК-спектр суспензии, обработанной в течение 10 ч
 Fig. 4. IR spectrum of suspension being treated for 10 hours

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].

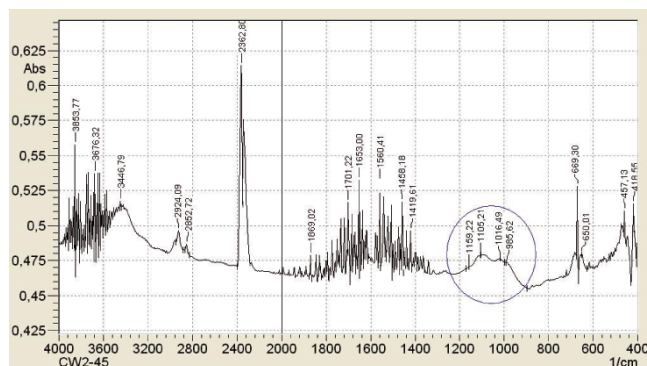


Рис. 5. ИК-спектр МУНТ Masterbatch CW 2-45 (слева направо)
 Fig. 5. IR spectrum of Masterbatch CW 2-45 MWCNTs (from left to right)

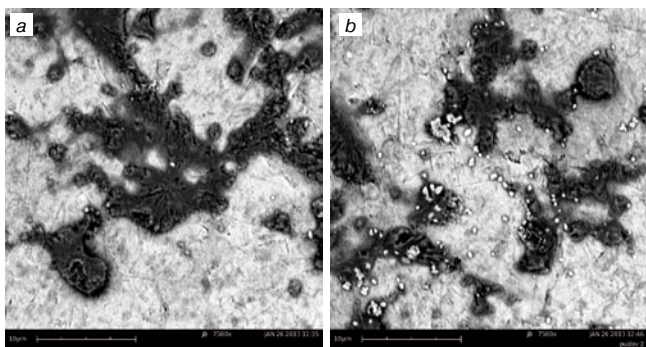


Рис. 6. Микроструктура суспензий при 7500-кратном увеличении, приготовляемых в течение: а – 2 ч, б – 4 ч
 Fig. 6. Suspension microstructure at 7500-time magnification being prepared for: a – two hours, b – four hours

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-

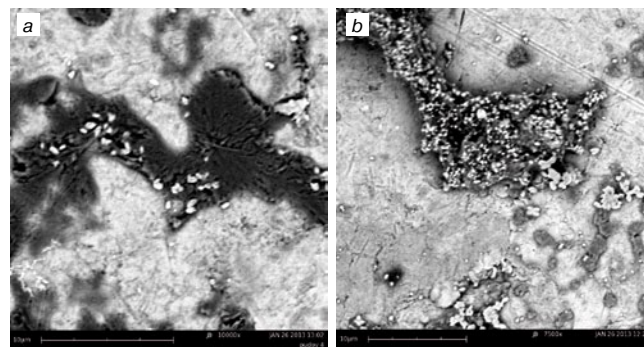


Рис. 7. Микроструктура суспензий при 7500-кратном увеличении, приготовляемых в течение: а – 8 ч; б – 10 ч
 Fig. 7. Microstructure of suspension at 7500-time magnification being prepared for: a – eight hours; b – ten hours

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.

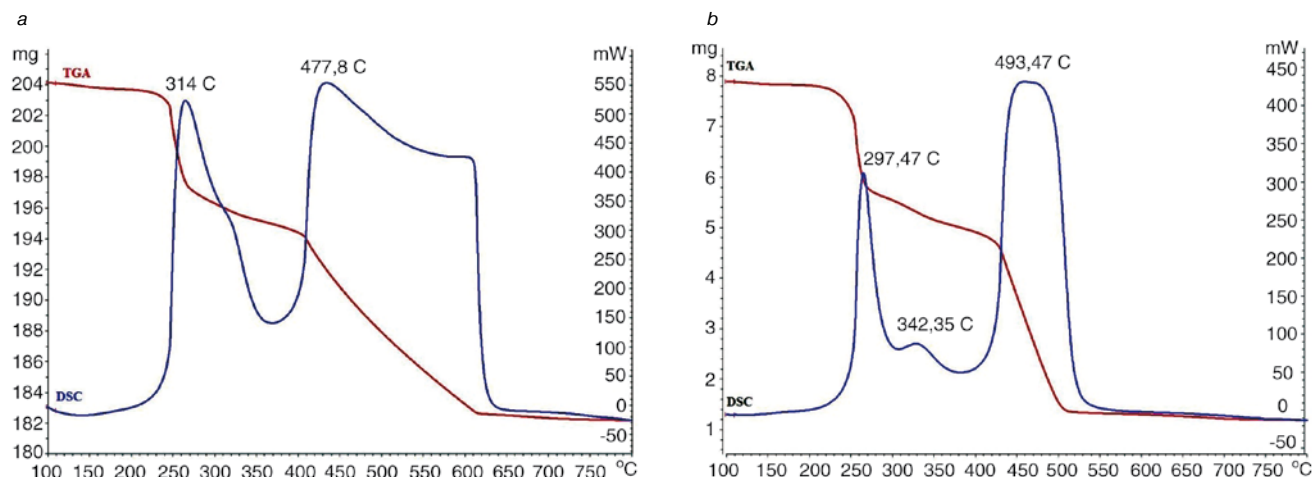


Рис. 8. Кривая ДТА суспензии, обработанной в смесителе в течение: а – 2 ч; б – 6 ч
 Fig. 8. DTA curve of suspension being treated in mixer: a – for 2 hours; b – for 6 hours

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-walled 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 anhydrate 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. STAROVOITOVA¹, 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)) изучаются как перспективные модификаторы (особенно, углеродные нанотрубки (УНТ)) 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 значительную 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 увеличивает модуль упругости эпоксидных композитов на 17% и увеличивает 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 микроскопы выявили образование структуры с меньшим количеством дефектов и микротрещин 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 микронным 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 cm⁻¹.

Reaction path was observed by integrated band intensity changes 2272 cm⁻¹ responsible for isocyanate group oscillation. Integrated band intensity in range of 1568–1623 cm⁻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-

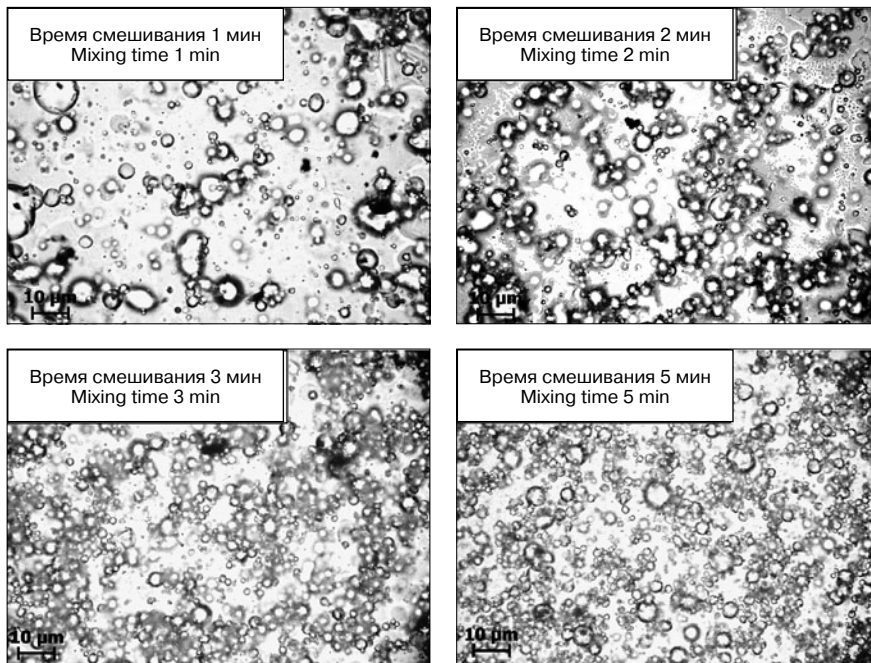


Рис. 1. Микрофотографии эмульсий, полученных при разном времени смешивания
Fig. 1. Micrograph of emulsions prepared with different mixing time

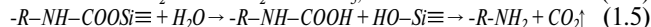
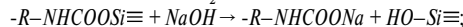
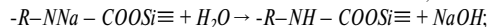
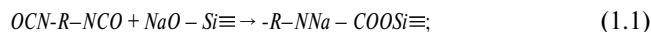
Thus, average particle size is 1,7–1,8 μm , 80% of disperse phase particles are of the size up to 2,0 μm , and about 20% of particles fall within the size range from 2,0 up to 5,0 μm . In case of CNT binder modification with CW2-45 (added to polysilicate of sodium) and with CS1-25 (premixed with ED-20) 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.

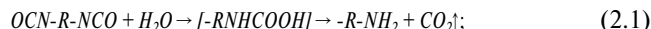
Thus, modifying composites with CNT, cellulose glycolic acid and some other organic compounds provide forming of more finely divided stable emulsions inclining to monodispersity.

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

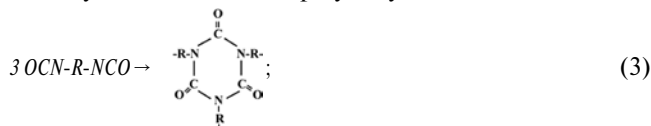


Таблица 1
Table 1

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	

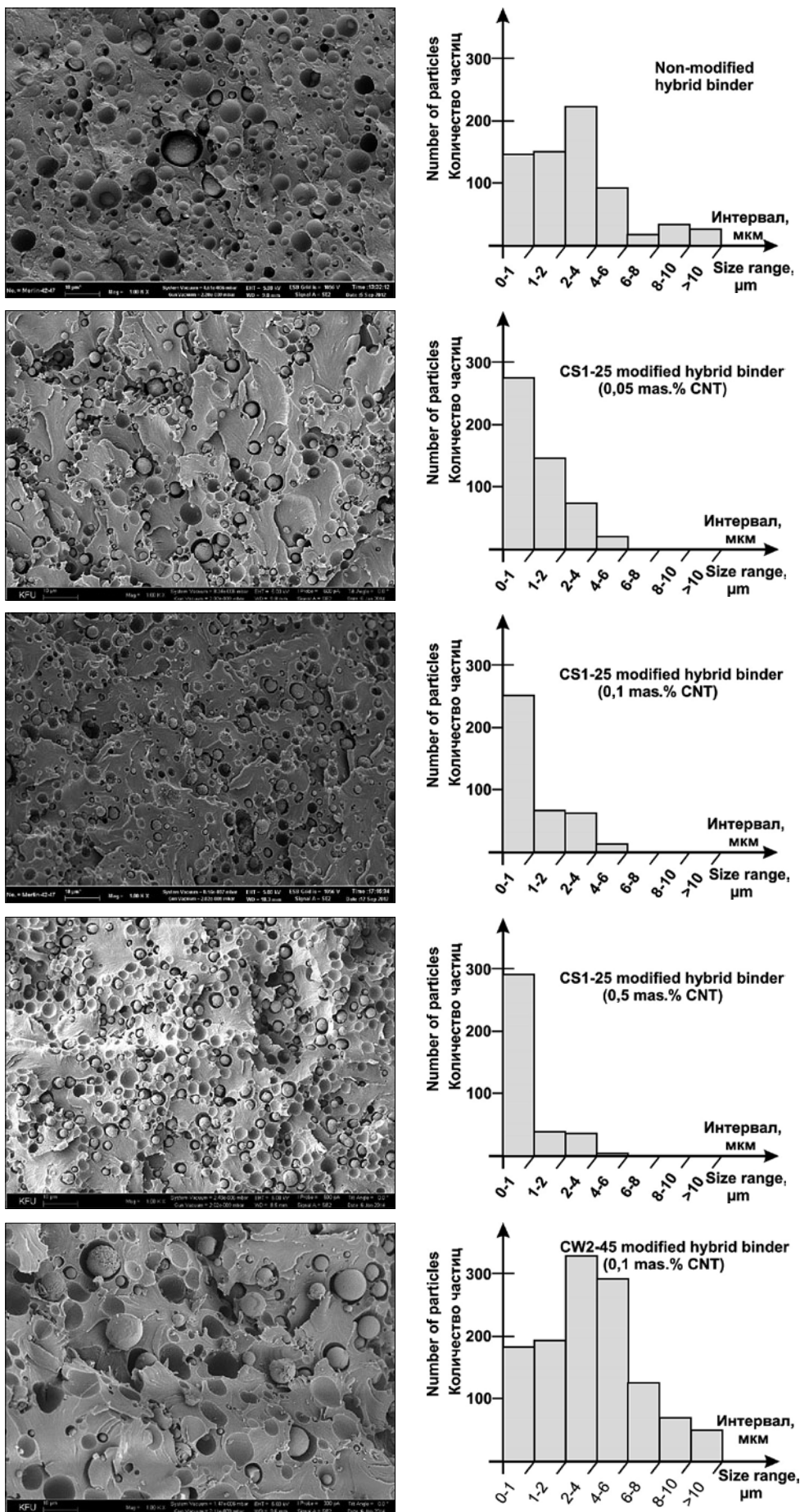


Рис. 2. Микрофотографии связующих и гистограммы распределения частиц дисперсной фазы
 Fig. 2. Micrograph of binders and histograms of dispersion phase particles distribution

Таблица 2
Table 2

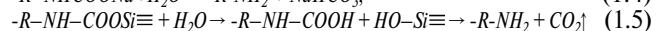
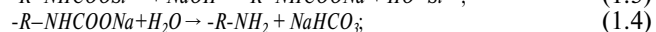
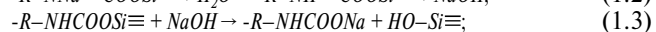
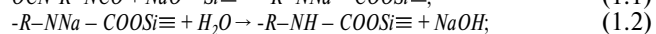
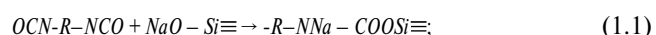
Степень конверсии -NCO-групп и состав органических продуктов реакций
Conversion degree of -NCO-groups and organic reaction products content

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

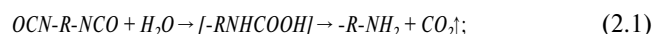
лее тонкодисперсных стабильных эмульсий, стремящихся к монодисперсности.

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

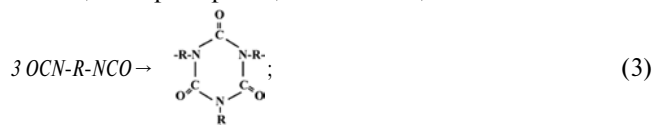
– уретанообразование [13]:



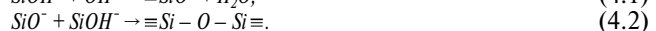
– мочевинообразование:



– 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 О, 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 полисилката 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

- 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.
- Огрель Л.Ю., Строчкова В.В., Ли Яхо, Джан Баоде. Управление структурообразованием олигомеров и полимерных композитов неорганическими наномодифи-

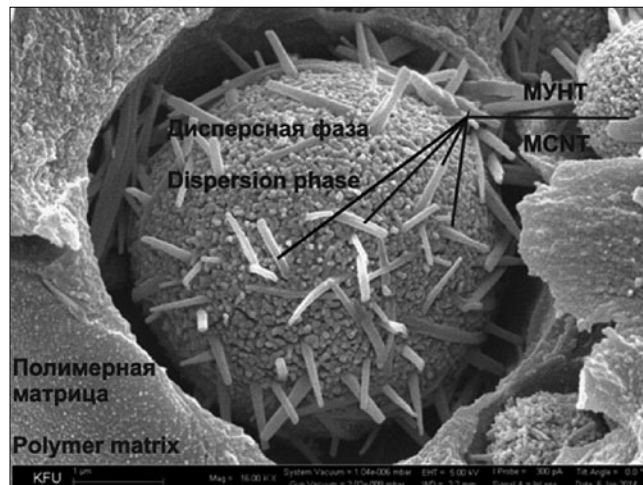


Рис. 3. Микрофотография модифицированного связующего (0,1 мас. % УНТ), увеличение 16000x

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

- 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. Т. 1. Pp. 410–412 (in Russian).
- Ogrgel 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).
- 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.

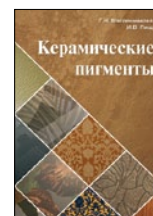
- каторами // *Мат-лы науч. тр. III Воскресенских чтений «Полимеры в строительстве»*. Казань, 2009. С. 73–76.
3. Wang C. *Polymers containing fullerene or carbon structures* / C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1079–1141.
 4. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко 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., Булушева 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., Булушева 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).

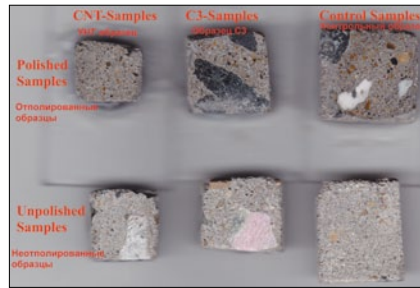


Рис. 1. Исследуемые образцы бетона
Fig. 1. Concrete samples

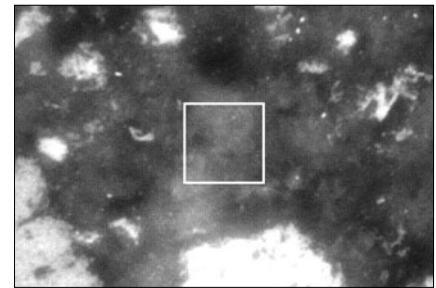


Рис. 3. Снимок исследуемого участка под микроскопом
Fig. 3. Microscope snapshot of the test area

Наноиндентирование

С целью определения модуля упругости отполированные 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 10a и 10b) и с шагом 5 мкм (для серии исследований 5a и 5b).

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

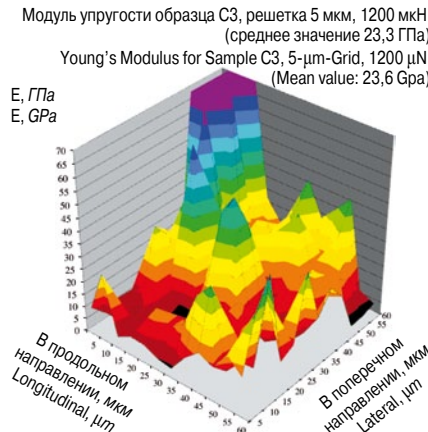


Рис. 2. Модуль упругости образца С3 для решетки 12×12 (шаг решетки 5 мкм)
Fig. 2. Young's modulus for 12×12 5-μm grid

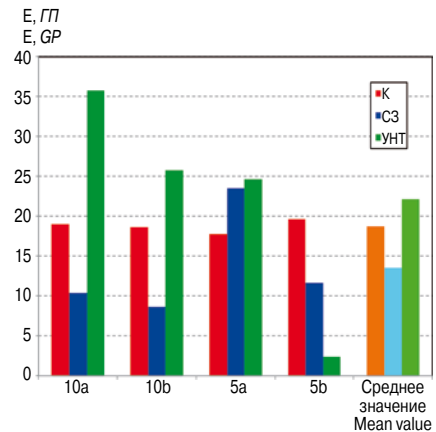


Рис. 4. Среднее значение приведенного модуля упругости
Fig. 4. Mean value for (reduced) Young's modulus

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: 10a и 10b (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

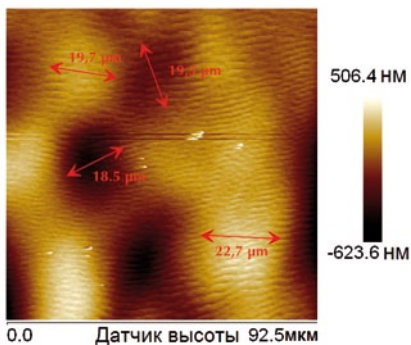


Рис. 5. Рельеф отполированного образца УНТ, положение 1
Fig. 5. Polished CNT-sample, position 1, height graphic

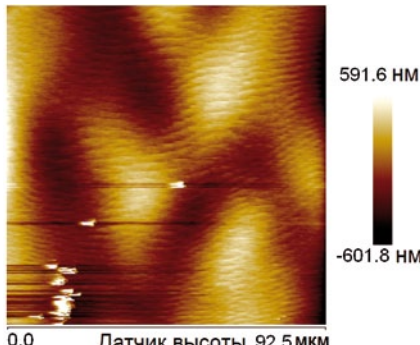


Рис. 6. Рельеф отполированного образца УНТ, положение 2
Fig. 6. Polished CNT-sample, position 2, height graphic

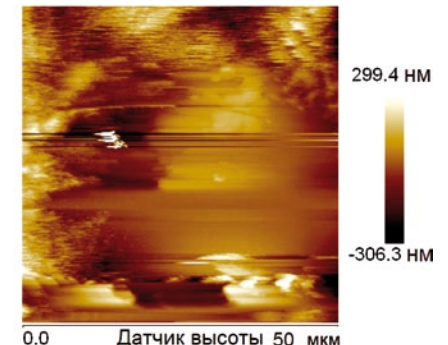


Рис. 7. Рельеф отполированного контрольного образца
Fig. 7. Polished control sample, height graphic

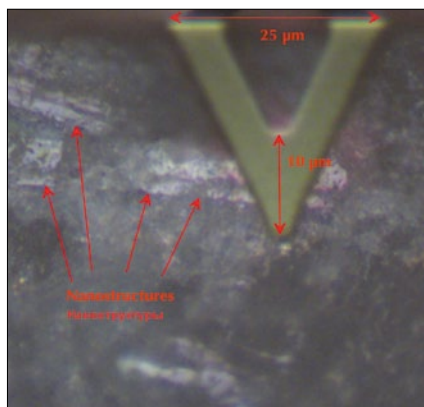


Рис. 8. Оптическое изображение неполированного образца С3. V-образная структура в верхней части рисунка – это кантилевер, на котором установлен наконечник, сканирующий поверхность

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

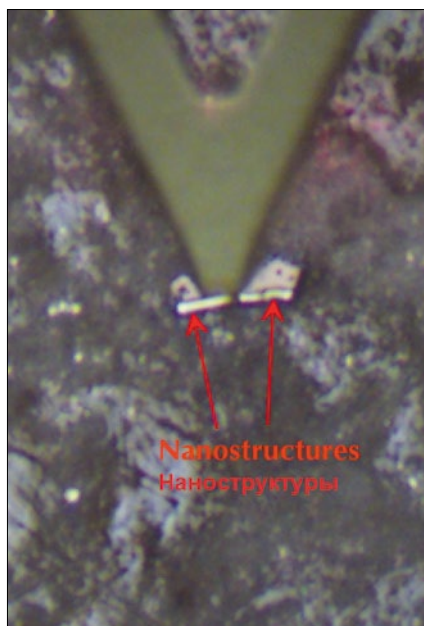


Рис. 11. Оптическое изображение неполированного образца С3

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

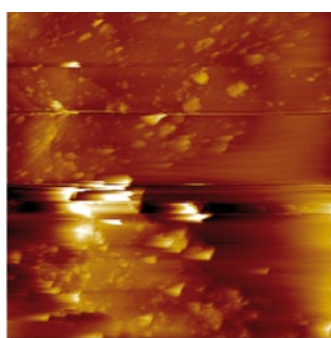


Рис. 9. Рельеф неполированного образца С3
Fig. 9. Unpolished C3-sample, height graphic

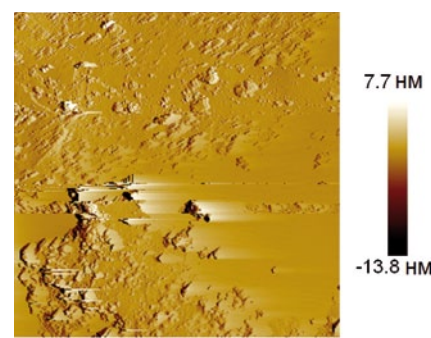


Рис. 10. Амплитуда неполированного образца С3
Fig. 10. Unpolished C3-sample, amplitude

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.

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.

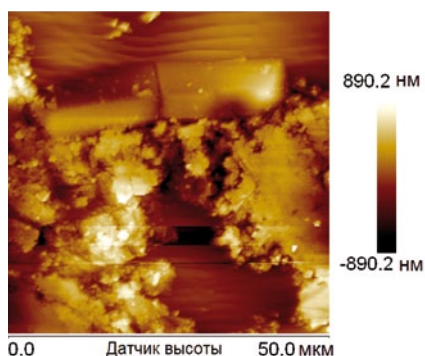


Рис. 12. Рельеф неполированного образца С3
Fig. 12. Unpolished C3-sample, height graphic

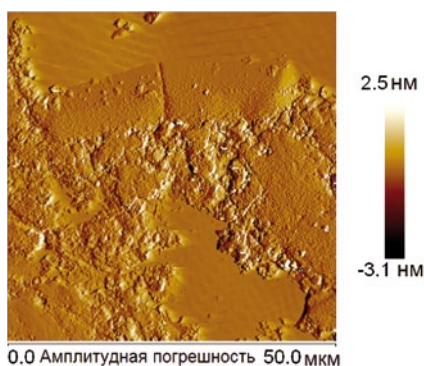


Рис. 13. Амплитуда неполированного образца С3
Fig. 13. Unpolished C3-Sample, Amplitude

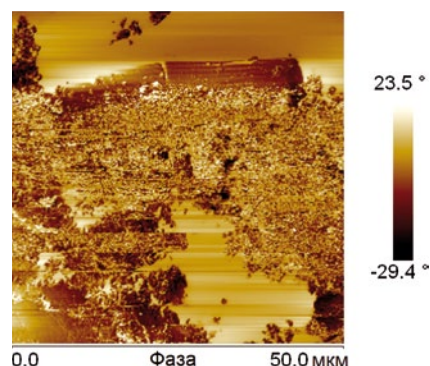


Рис. 14. Неполированный образец С3, фаза
Fig. 14. Unpolished C3-Sample, Phase

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.

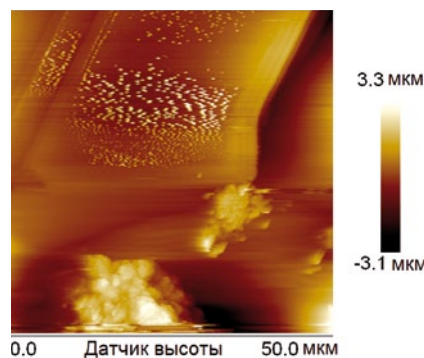


Рис. 15. Рельеф неполированного образца УНТ
Fig. 15. Unpolished CNT-Sample, Height Graphic

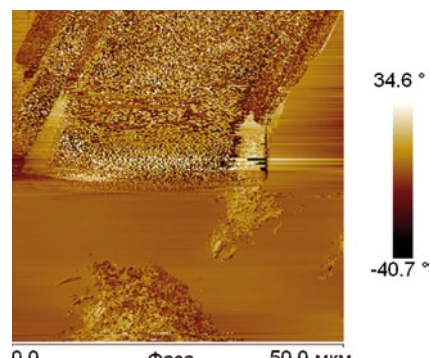


Рис. 16. Неполированный образец УНТ, фаза
Fig. 16. Unpolished CNT-Sample, Phase

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

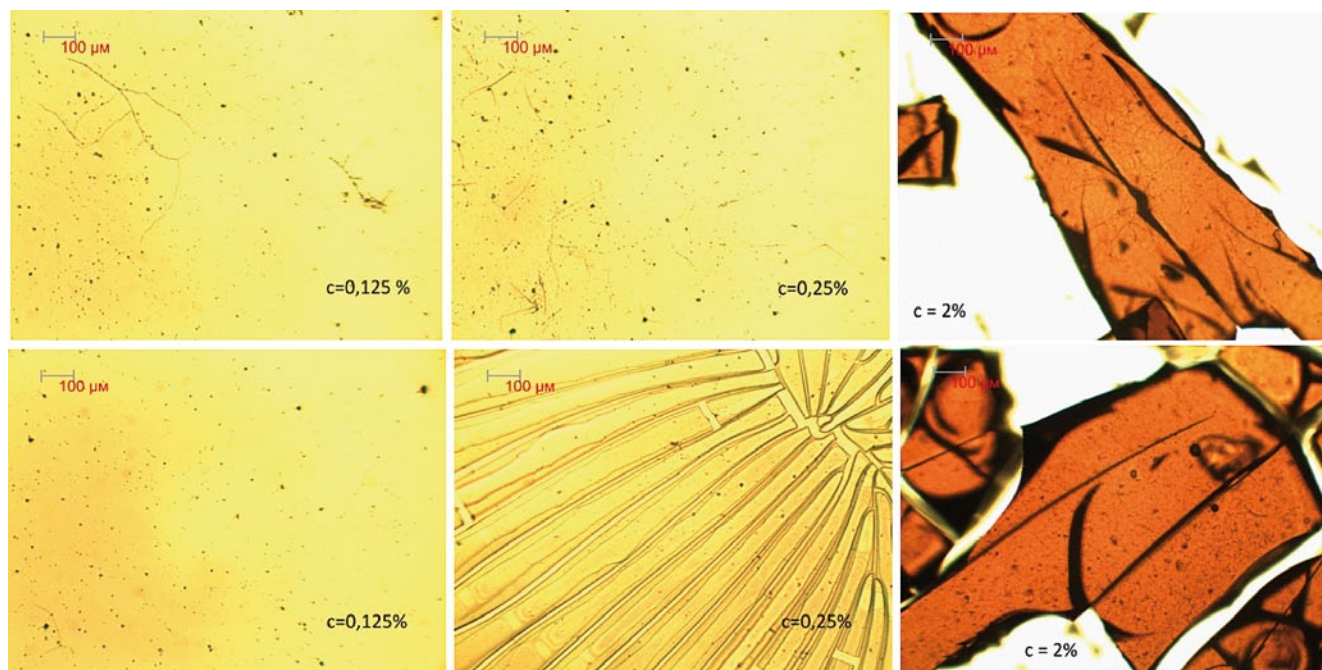


Рис. 2. Суспензия МУНТ в проходящем свете (трещины появились при высыхании суспензии): верхний ряд – до действия ультразвука; нижний ряд – после обработки ультразвуком

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

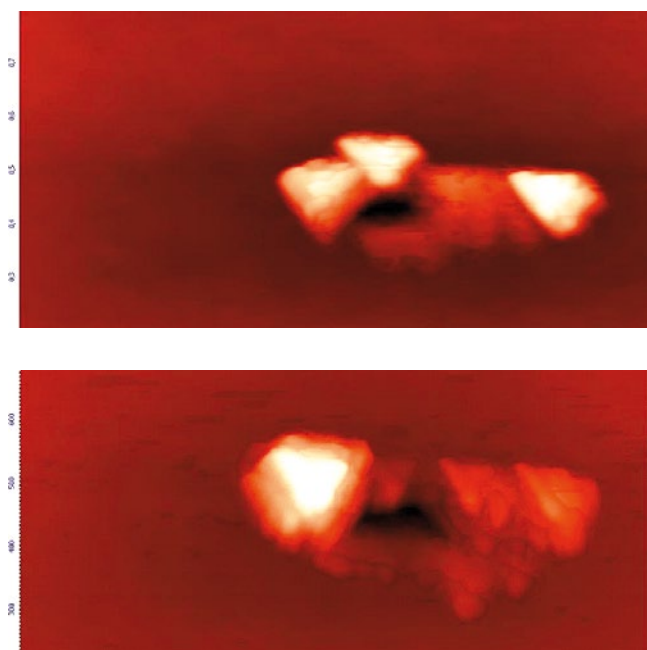
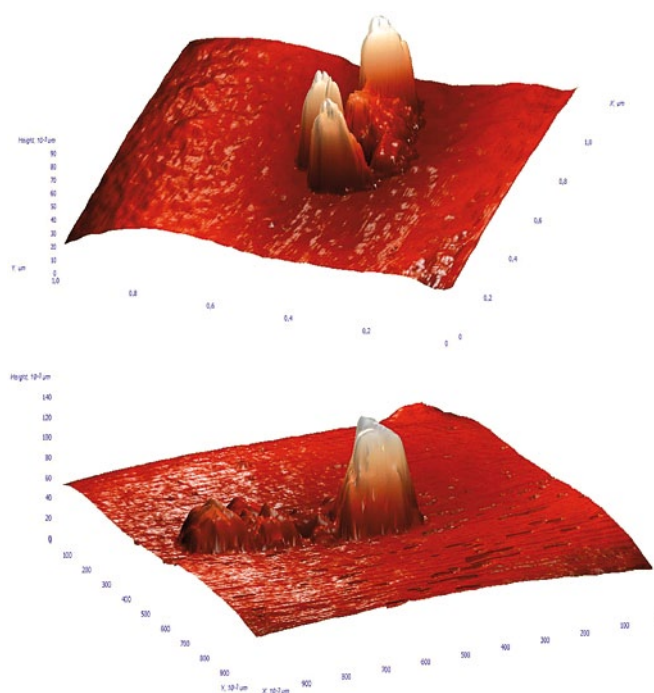


Рис. 3. АСМ-снимки клубков нанотрубок до воздействия ультразвука (слева 2D представление, справа 3D представление)

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



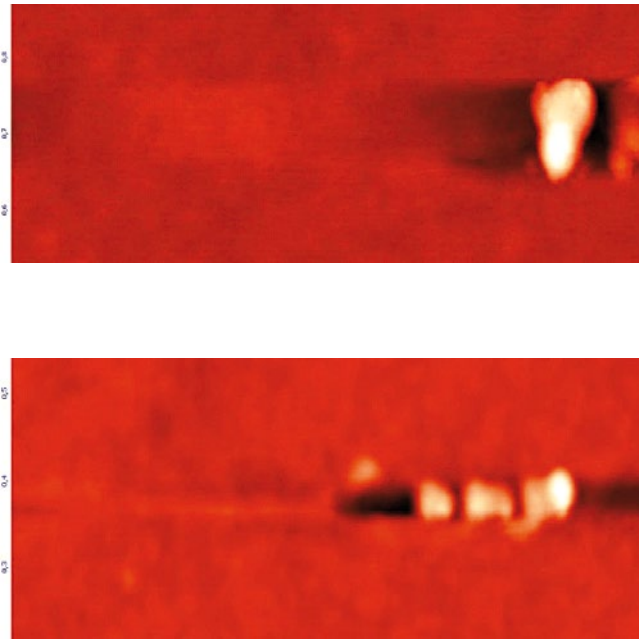


Рис. 4. АСМ-снимки клубков нанотрубок после действия ультразвука (слева 2D-представление, справа 3D-представление)

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

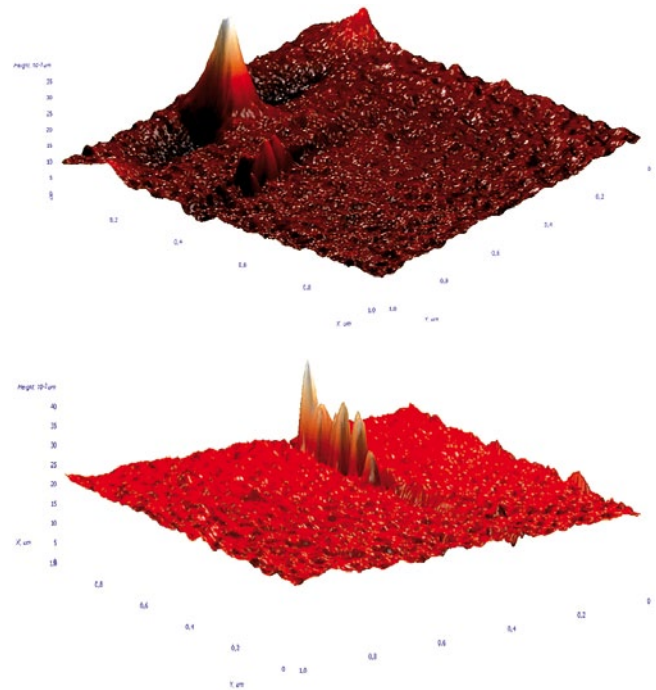
Были приготовлены пленки из суспензии на покровном стекле для измерения размеров клубков нанотрубок до и после воздействия ультразвука. АСМ-снимки наноклубков МУНТ получены на атомно-силовом микроскопе Solver Next 011 (рис. 3, 4). Как видно из рис. 3, в дисперсии МУНТ без обработки ультразвуком диаметр 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 годичного 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.

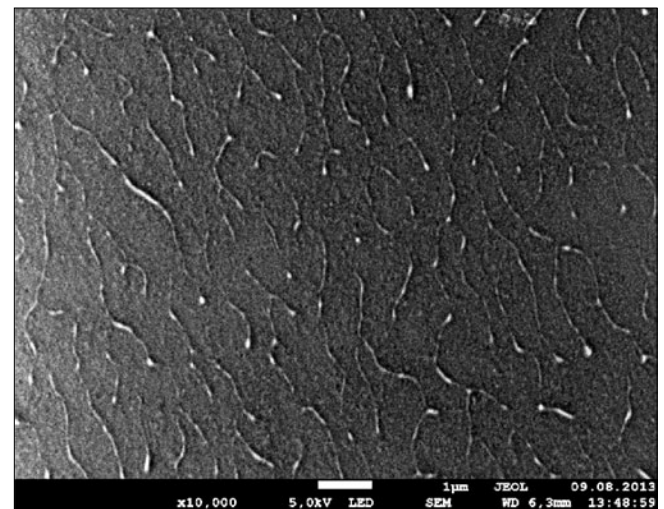


Рис. 5. СЭМ-снимок 2% суспензии МУНТ

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

Официальный
информационный партнер:

НЕДВИЖИМОСТЬ
РИА ЭКСПОЦЕНТР

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, Yaroslavlshosse, 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.

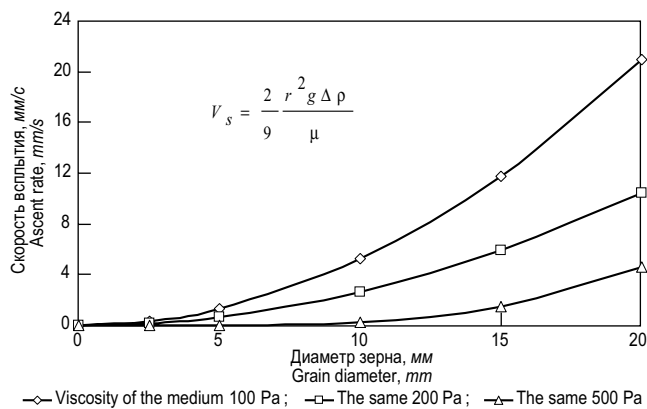


Рис. 1. Влияние размера частиц и вязкости среды на скорость всплывания
Fig. 1. Influence of particle size and viscosity of medium to ascent rate

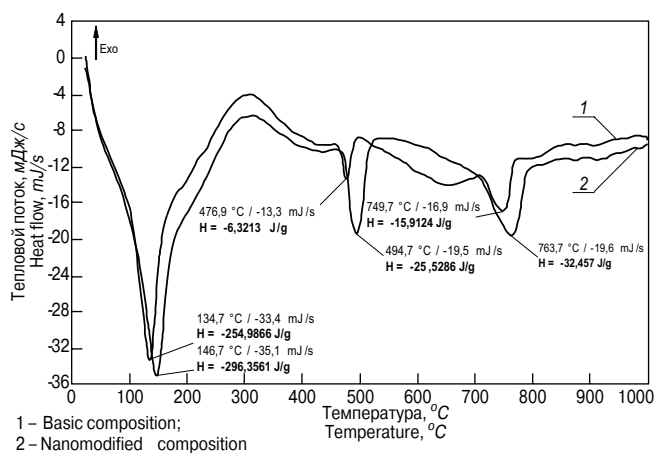


Рис. 2. Термограмма ДТА цементного камня
Fig. 2. DTA Thermogram of cement stone

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}), SO_4^{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 v_4 ($[SiO_4]$) 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 симметричному и асимметричному колебаниям связей Si-O-Si и Si-O (а также связей Si-O-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, — 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 Si-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 Si-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 O-Si-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.

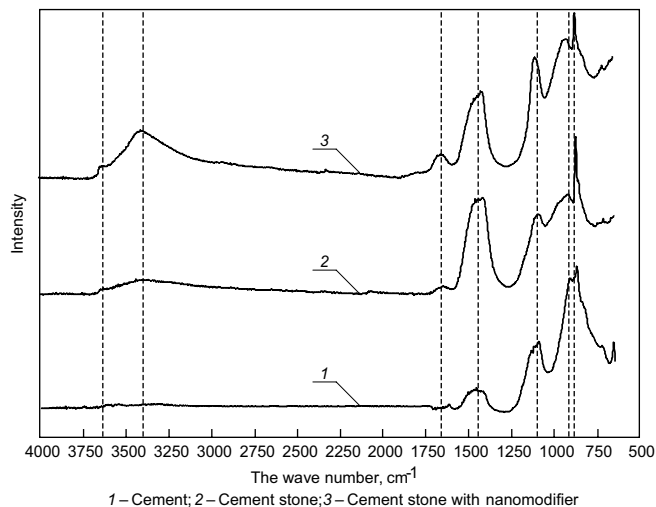


Рис. 3. ИК-спектры поглощения портландцемента, цементного камня базового состава и наномодифицированного состава

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

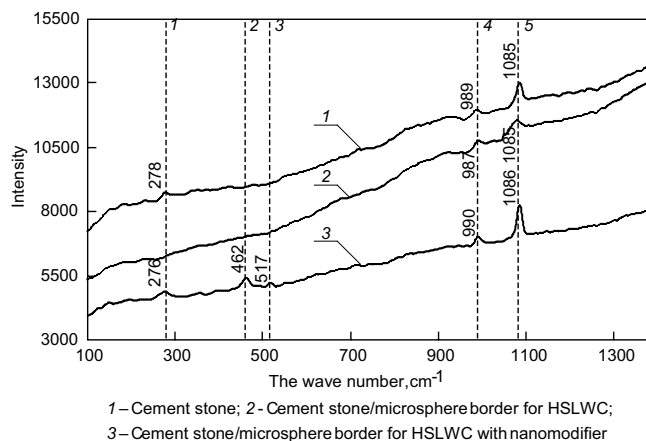


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния исследованных областей

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 поликарбонатной 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).

Заключение. 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 BG TU 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.

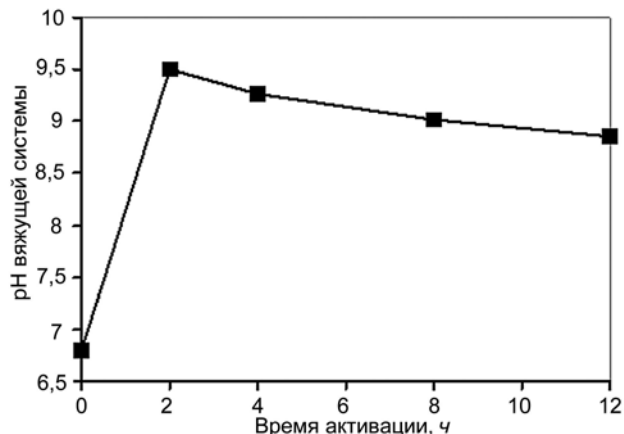


Рис. 1. Зависимость pH синтезируемой вяжущей системы от времени механоактивационного воздействия

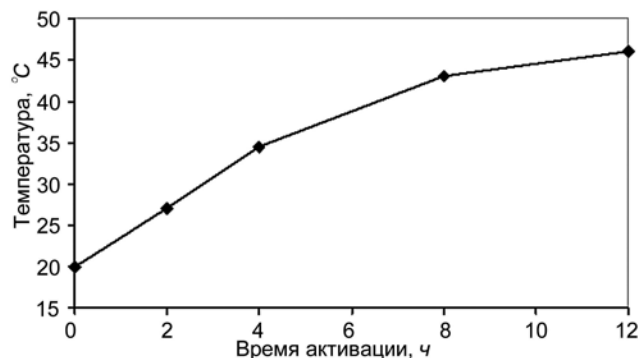


Рис. 2. Зависимость температуры синтезируемой вяжущей системы от времени механоактивационного воздействия

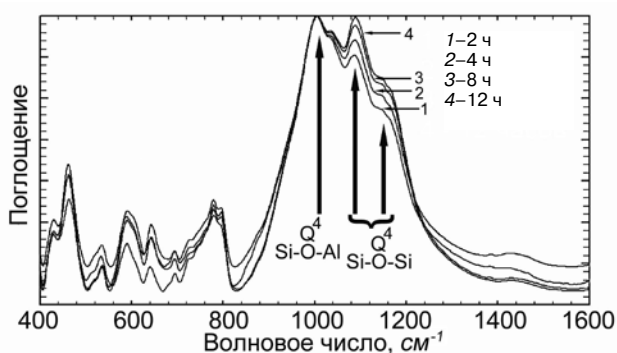


Рис. 3. Наложение нормированных профилей ИК-поглощения вяжущего с различным временем механоактивации

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

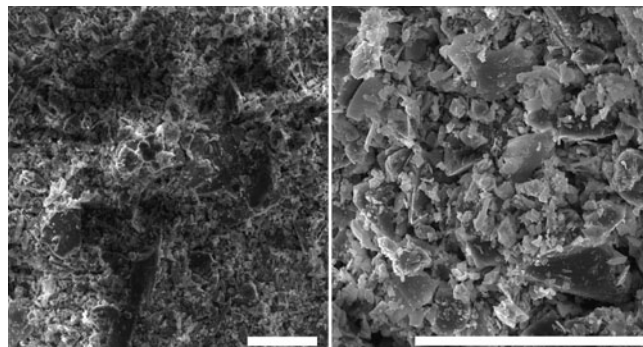


Рис. 4. Микроструктура образца затвердевшего гранитного вяжущего. Масштабный отрезок соответствует 20 микронам

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 отсеков 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 за счет 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, водостойкость и долговечность композиционного гипсового материала увеличатся.

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

Гипс в виде отсеков и отходов Новомосковского месторождения (Тульская обл.). 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 отходы молотого мрамора (CaCO_3 — 97%). Они доставлены 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 определен в результате дисперсионного анализа. Для анализа использовался лазерный 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 композиционного материала монотонно повышаются при увеличении количества ультрадисперсной добавки. Математическая модель была использована для определения прочности модифицированного гипса. Зависимость прочности композиционных систем от содержания мрамора и воды имеет параболический характер. Это справедливо для исследованных систем.

При добавке 18–20% количество и площадь контактов увеличиваются. Матрица гипса меняет структуру и плотность. Это положительно влияет на прочность материала. При увеличении добавки более 20% плотная структура модифицированного гипса ухудшается. Его пористость (рис. 2) увеличивается. Количество очень мелких частиц дигидрата сульфата кальция и карбоната при дисперсировании превышает оптимальное. Это приводит к снижению механических свойств материала. Процесс формирования структуры в гипсовой системе конденсационного твердения происходит под влиянием давления. Поэтому важно исследовать влияние количества воды в сырьевом материале.

Известно, что количество воды влияет на прочность и плотность модифицированной структуры. Если содержание воды в сырьевом материале увеличивается до 0,06 (рис. 3), обрабатываемость сырьевым материалом улучшается. Это происходит из-за того, что в композиционном материале будут образованы прослойки.

Увеличение содержания воды снижает физические и механические свойства материала. Воды для эффективного дисперсирования сырьевых материалов недостаточно.

Для каждого состава композиции 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].

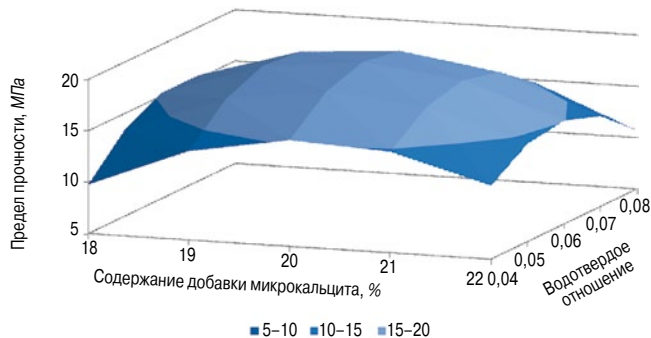


Рис. 1. Зависимость прочности модифицированного камня конденсационного твердения на основе двуводного гипса в возрасте 7 сут от содержания нанодисперсной добавки и водотвердого отношения

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)

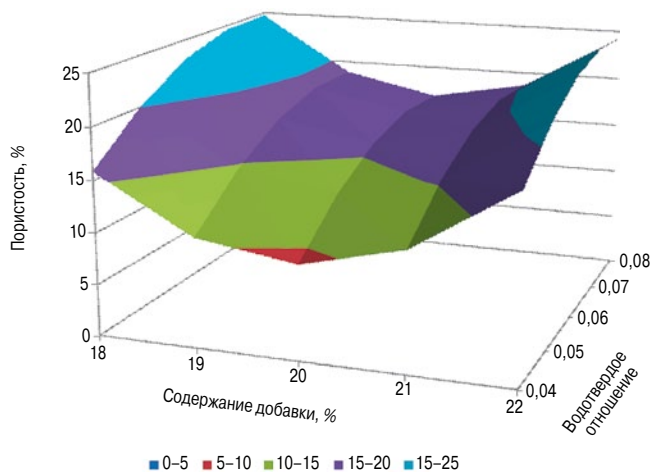


Рис. 2. Зависимость пористости модифицированного камня конденсационного твердения на основе двуводного гипса от содержания нанодисперсной добавки и водотвердого отношения

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

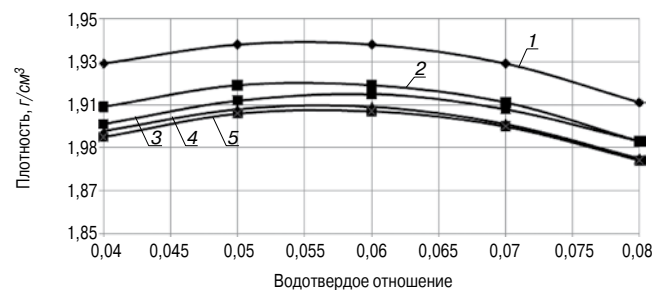


Рис. 3. Изменение плотности модифицированного камня конденсационного твердения на основе двуводного гипса от водотвердого отношения при различном процентном содержании нанодисперсной добавки мрамора: 1 – 18%; 2 – 19%; 3 – 20%; 4 – 21%; 5 – 22%

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-

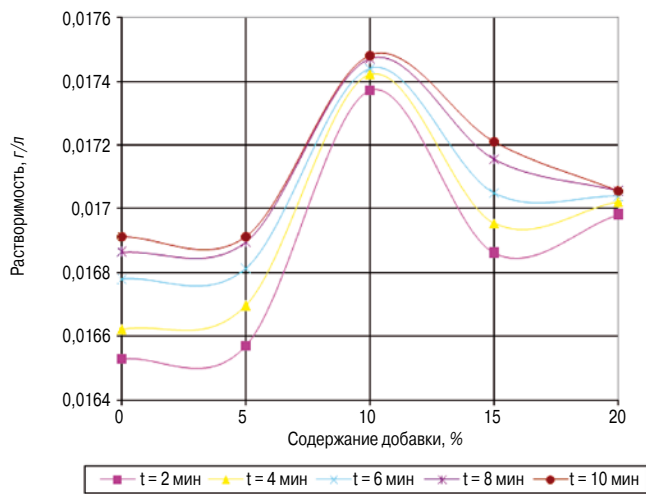


Рис. 4. Зависимость растворимости дисперсной системы двуводного гипса от содержания карбонатной нанодобавки

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., Первушин 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.

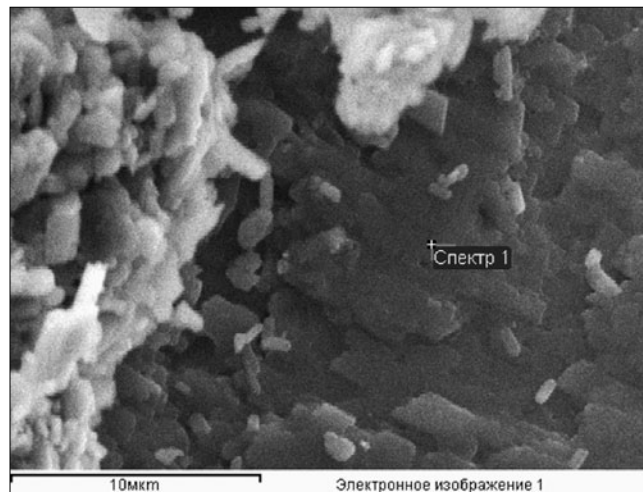


Рис. 5. Микроструктура модифицированного гипсового камня конденсационного твердения

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 кг/м^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 двудного 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 гипшошлаковой или гипсоцементной основе. Современные представления о механизме твердения композиций на основе двудного 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

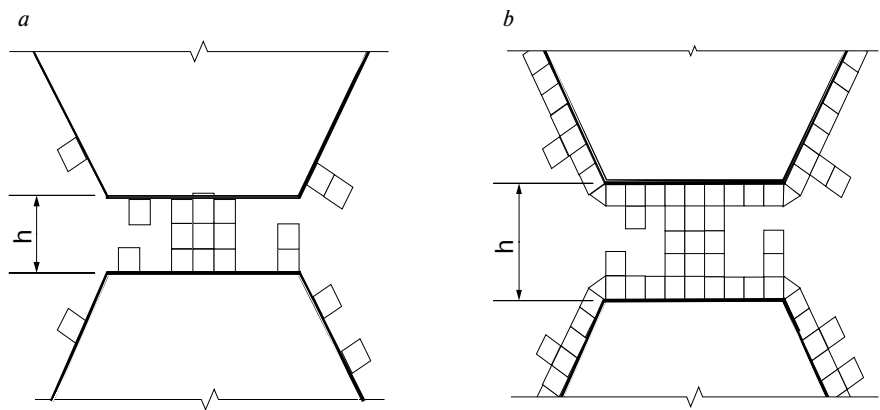


Рис. 1. Механизм срастания кристаллов при: а – $h \leq 3\delta_0$; б – $h > 3\delta_0$.
Fig. 1. Mechanism of accretion of crystals at: а – $h \leq 3\delta_0$; б – $h > 3\delta_0$.

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 двухводного 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 двухводного 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 двухводного 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 двухводного (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 двухводного 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

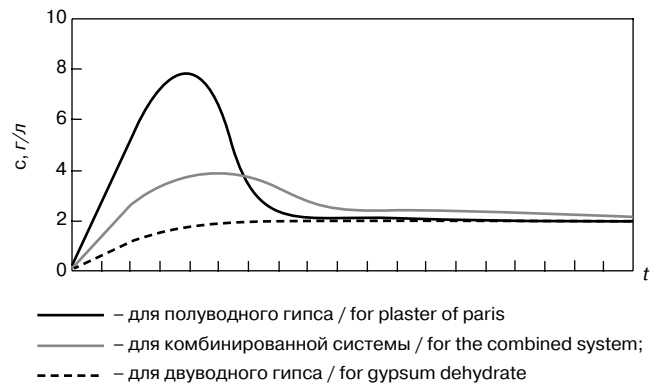


Рис. 2. Кинетика изменения концентрации CaSO₄ в растворе твердеющей системы

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 двухводного 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: двухводный гипс – 15–20%; молотый доменный гранулированный шлак – 75–80%; портландцемент – 4–6% или известь – 2–3%. Данное вяжущее уже содержит двухводный 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 двухводного 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 ($V/V=0,65$). 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-

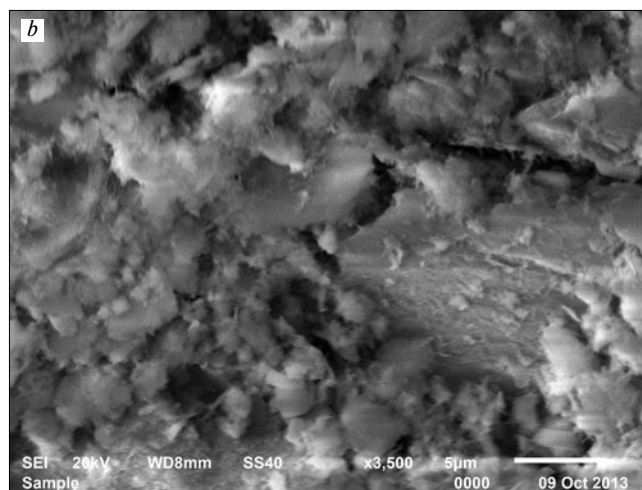
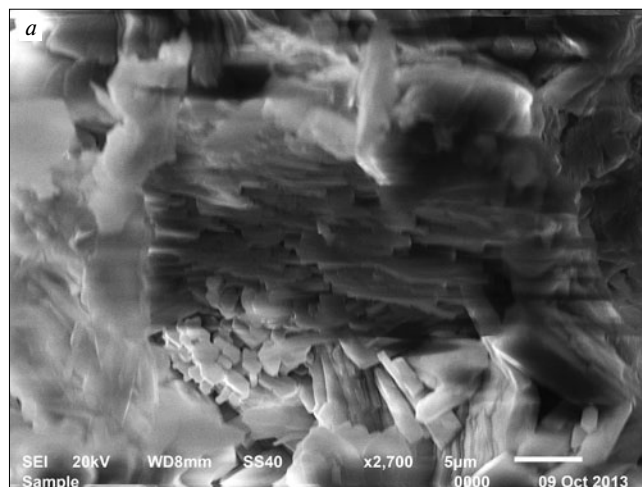


Рис. 3. Микроструктура образцов затвердевшего камня на: а – гипсовой основе (состав I); б – гипсошлаковой (состав II)

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).

УДК 378:666(93/94)

А.В. БЕЛЯКОВ, д-р техн. наук

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, Россия)

К 80-летию кафедр силикатного профиля РХТУ им. Д.И. Менделеева

Представлена история создания и становления кафедр силикатного факультета, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, которые готовят специалистов в области технологии стекла, керамики, вяжущих материалов. Показаны современные научные направления, разрабатываемые кафедрами.

Ключевые слова: РХТУ им. Д.И. Менделеева, силикатный факультет, кафедра керамики, кафедра стекла, кафедра вяжущих материалов, дипломная работа, производственная практика.

A.V. BELYAKOV, Doctor of Technical Sciences,

The D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (20 Geroev Panfilovcev, Moscow, 125480, Russian Federation)

To the 80th Anniversary of Departments of Silicate Specialization of MUCTR

The history of creation and formation of departments of the silicate faculty of the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia which train specialists in the field of technology of glass, ceramics and binding materials is presented. Modern research areas developed by departments are shown.

Keywords: MUCTR, silicate faculty, department of ceramics, department of glass, department of binding materials, diploma thesis, work practice.

В декабре 2013 г. кафедры факультета химической технологии силикатов отметили 80-летие.

23 мая 1898 г. на Миусской площади Москвы состоялась закладка зданий Московского промышленно-го училища (МПУ). Строительство было завершено в 1902 г., а освящение и открытие нового учебного заведения состоялось 24 февраля 1903 г. В 1918 г. на базе училища был создан Московский химический техникум, которому в 1919 г. было присвоено имя Д.И. Менделеева. Уже в МПУ велась подготовка силикатчиков, в частности специалистов-техников в области керамики для фарфоровой промышленности. В 1920 г. техникум был преобразован в Московский практический химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева (МПХТИ). В нем на неорганическом факультете была создана кафедра технологии силикатов, которая начала готовить инженеров-технологов по специальности «технологии силикатов», т. е. по технологии стекла, керамики и вяжущих материалов. Руководил кафедрой профессор Б.С. Швецов, который по совместительству возглавлял подготовку силикатчиков в МВТУ.

В 1930 г. кафедру технологии силикатов перевели во вновь организуемый специализированный вуз – Московский институт силикатов и строительных материалов [1].

В декабре 1933 г. в связи с реорганизацией сети высших учебных заведений кафедры технологического факультета Московского института силикатов и строительных материалов перевели в состав Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. На факультете химической технологии силикатов были организованы кафедры общей технологии силикатов (заведующий профессор Борис Сергеевич Швецов), химической технологии стекла (заведующий профессор Исаак Ильич Китайгородский), химической технологии керамики (заведующий профессор Егор Иванович Орлов), химической технологии вяжущих веществ (заведующий профессор Владимир Николаевич Юнг) и кабинет минералогии (заведующий профессор Николай Николаевич Смирнов).

МХТИ им. Д.И. Менделеева формировали как головной вуз в области химической технологии, стремясь собрать в нем лучших ученых-химиков со всей страны.



И.Я. Гузман (слева) и В.Л. Балкевич – ветераны Великой Отечественной войны, они многие годы работали на кафедре керамики



Практика на одном из самых инновационных предприятий отрасли «НЭВЗ-СОЮЗ» (Новосибирск, 2013 г.)



И.И. Китайгородский с разработкой кафедры стекла – микролитом



В.В. Путин и П.Д. Саркисов (10 октября 2003 г. П.Д. Саркисову вручен орден «За заслуги перед отечеством» 4-й степени)



Профессор Т. Комацу (Технологический университет Нагаока, Япония) выступает с лекцией на кафедре стекла. 2012 г.



Гран-при Международного форума по интеллектуальной собственности «Exporpriority-2011» за лучший инновационный экспонат «Стеклянные микросферы для ядерной медицины»



Студенты трудятся над дипломными работами

Поэтому уже в первые годы своего существования факультет химической технологии силикатов и его кафедры становятся ведущими в стране в области подготовки специалистов силикатного профиля.

С 1933 по 1941 г. кафедры факультета выпустили 652 инженера-технолога для силикатной промышленности.

В годы Великой Отечественной войны многие выпускники и воспитанники факультета ушли на фронт. Выпускнику факультета Алексею Федоровичу Воронову было присвоено звание Героя Советского Союза. Лидия Петровна Морозова, Иосиф Яковлевич Гузман, Виктор Львович Балкевич, Сергей Иннокентьевич Сильвестрович, Рафаил Яковлевич Попильский и другие сражались на фронте и награждены орденами и медалями. Не прекращалась в годы войны учебная и научная работа на кафедрах. В октябре – ноябре 1941 г. МХТИ им. Д. И. Менделеева был эвакуирован в г. Коканд Узбекской ССР. В сжатые сроки организованы были учебные занятия на факультете и проведение ряда научно-исследовательских работ.

В марте 1942 г. в Москве был открыт филиал института, в котором на силикатном факультете работали две кафедры – технологии керамики и огнеупоров (заведующий профессор Дмитрий Николаевич Полубояринов, он же выполнял обязанности декана факультета) и технологии вяжущих веществ (заведующий профессор Владимир Николаевич Юнг). В марте 1943 г. силикатный факультет вернулся в Москву.

В разные годы кафедрами факультета заведовали: *кафедрой общей технологии силикатов* – Борис Сергеевич Швецов, Михаил Алесксандрович Матвеев, Петр Петрович Будников, Тигран Никитович Кешишян; Маргарита Васильевна Артамонова, Лев Михайлович Сулименко (с 2010 г. – Александр Иванович Захаров); *кафедрой стекла* – Исаак Ильич Китайгородский, Георгий Георгиевич Сентюрин, Николай Михеевич Павлушкин, Павел Джибраелович Саркисов (с 2012 г. – Владимир Николаевич Сигаев); *кафедрой керамики и огнеупоров* – Егор Иванович Орлов, Григорий Николаевич Дудеров, Дмитрий Николаевич Полубояринов, Александр Артемьевич Майер, Анатолий Сергеевич Власов (с 2008 г. – Алексей Васильевич Беляков); *кафедрой*



Научная работа – неотъемлемая часть учебного процесса



В разные годы кафедрой вяжущих материалов заведовали (слева направо) Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев, В.М. Колбасов, А.П. Осокин



Студенты кафедры вяжущих материалов – активные участники научной работы



Производственная практика на заводе «Лафарж цемент»

вяжущих материалов – Владимир Николаевич Юнг, Юрий Михайлович Бутт, Александр Семенович Пантелеев, Владимир Васильевич Тимашев, Валентин Михайлович Колбасов, Тамара Васильевна Кузнецова, Александр Павлович Осокин (с 2007 г. – Сергей Павлович Сивков).

Значительный вклад в развитие факультета и кафедр, в совершенствование учебной и научно-исследовательской работы внесли преподаватели и научные сотрудники; имена многих из них широко известны не только среди силикатчиков в нашей стране, но и за рубежом. Профессор Степан Герасимович Туманов читал лекции на факультете, работая одновременно научным руководителем Дулевского красочного завода. По просьбе работников завода его именем названа улица в г. Ликино-Дулево. Имя П.П. Будникова присвоено Всесоюзному научно-исследовательскому институту строительных материалов. Ученые факультета и его выпускники являются основателями многих научных школ. За выдающиеся работы в разных областях химии и технологии силикатов звания лауреатов Ленинской и Государственной премий были удостоены П.П. Будников, И.И. Китайгородский, Н.М. Павлушкин, В.Н. Юнг, М.С. Негинский, П.Д. Саркисов, Т.В. Кузнецова, А.С. Власов. Трое ученых-силикатчиков были избраны в состав АН СССР – члены-корреспонденты АН СССР П.П. Будников, Е.И. Орлов, В.В. Тимашев. П.Д. Саркисов стал первым в истории академиком РАН с базовым образованием по технологии силикатов.

На факультете всегда уделялось большое внимание повышению квалификации преподавателей и научных сотрудников. За 80 лет существования воспитанниками кафедр защищено около 500 кандидатских и 62 докторские диссертации.

На факультете химической технологии силикатов подготовлено около 5700 инженеров в области химии и технологии силикатов, в том числе 417 инженеров и 56 кандидатов наук для многих стран Европы, Африки, Азии и Америки. Большинство выпускников факультета достойно трудятся в различных отраслях народного хозяйства, в сфере промышленности и науки. Среди них лауреаты Ленинской и Государственной премий, заслуженные деятели науки и техники, орденосносцы. Многие научно-исследовательские институты, заводы, производственные объединения, государственные учреждения возглавляют выпускники факультета, а также руководят и входят в состав редакций основных журналов по силикатным специальностям. Они сохраняют тесную связь с факультетом и кафедрами, принимают участие в работе государственных экзаменационных комиссий, диссертационного совета факультета.

С 1995 г. на факультете работал высший колледж «Технический дизайн изделий из силикатных материалов», преобразованный в 2011 г. в научно-образовательный центр под таким же названием. Руководит им заведующий кафедрой ОТС А.И. Захаров. Выпускники колледжа – технологи с художественной подготовкой умеют изготавливать красивые и технологичные конкурентоспособные изделия из стекла, керамики и вяжущих материалов с использованием современных компьютерных программ и технологий декорирования. На учебно-методической базе высшего колледжа с 2011 г. открыто новое для РХТУ направление – технология художественной обработки материалов.

В мае 2007 г. на базе факультета химической технологии силикатов создан Институт высокотемпературных материалов и технологий (ИВМТ), что позволило объединить



Посвящение в студенты – давняя добрая традиция силикатного факультета

усилия кафедр для решения современных задач, стоящих перед российской высшей школой и наукой. Этому способствовало введение единого названия специальности, которую получают выпускники входивших в него кафедр.

Кафедра химической технологии стекла и ситаллов занимается созданием и совершенствованием технологии стекла, ситаллов и шлакоситаллов, синтезом и исследованием стекол и ситаллов со специальными свойствами, в частности сегнетоэлектрическими, исследованием процессов упрочнения стекла, разработкой стеклоприпоев для пайки металлов, применением золь-гель-методов для синтеза высококочистых силикатных люминоесцентных материалов и стеклообразных покрытий на металлах, созданием биоактивных стеклокерамических материалов для имплантатов костей.

В 2010 г. на базе кафедры химической технологии стекла и ситаллов создана Международная лаборатория функциональных материалов на основе стекла, которую возглавляет известный ученый в области физикохимии стекла профессор Альберто Мариа Феличе Палеари (Alberto Maria Felice PALEARI) из университета Милана-Бикокка (Италия). Особенностью лаборатории является многопрофильность исследований, направленных на решение разнообразных наукоемких задач в области физикохимии и технологии стекла во взаимодействии с ведущими научными лабораториями мира. Деятельность лаборатории осуществляется в первую очередь силами молодых специалистов – выпускников факультета с привлечением студентов старших курсов и аспирантов. В настоящее время лаборатории присвоено имя ректора и президента РХТУ академика П.Д. Саркисова, более 25 лет возглавлявшего кафедру химической технологии стекла и ситаллов.

Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров занимается исследованием и созданием технологий высокопрочных керамических материалов в системе $Al_2O_3-ZrO_2$; технологии оксидной керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 с пониженной температурой спекания; керамики для авиации и космонавтики; для броневых материалов; керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) для катализаторов, фильтров, теплоизоляции и др. На кафедре также ведутся работы: по получению прозрачной керамики на основе Sc_2O_3 , Y_2O_3 , прозрачной керамики из Al_2O_3 со светопропусканием 94 %.

Литература

1. Факультету химической технологии силикатов – Институту высокотемпературных материалов и технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева – 75 лет // Строительные материалы. 2008. № 10. С. 50–53.

по применению золь-гель-метода гидролиза алкоксидов; золь-гель-метода при огеливании солей в поливинилово-спирте для синтеза простых и сложных оксидов: Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, Mg_2SiO_4 ; по разработке технологии керамических нагревателей из SiC и $LaCrO_3$, высокотемпературной теплоизоляции для лабораторных печей с рабочей температурой $1800^\circ C$, разработке теоретических основ формования заготовок сложной формы из керамических масс и выбора композиций для водорастворимых технологических связок; по получению высоко-теплопроводной керамики на основе BN и AlN с низким уровнем диэлектрических потерь; прочной керамики из гидроксипатита для лицевой хирургии, по комплексной переработке рисовой шелухи в различные керамические материалы, в том числе SiC и Si_3N_4 ; по бактериальной обработке сырья и керамических масс, по применению основных положений синергетики к технологии керамики.

Кафедра химической технологии композиционных и вяжущих материалов занимается исследованием физико-химических процессов синтеза и твердения новых видов вяжущих материалов, исследованием кинетики и катализа процессов спекания цементного клинкера, разработкой теоретических основ науки и технологии напрягающих и расширяющихся цементов, тампонажных цементов, вяжущих для дорожных покрытий, созданием высокоэффективных пластификаторов для цементных растворов и бетонов и т. д. На базе кафедры создан научно-технический центр, оснащенный современными приборами. Центр тесно связан с цементной отраслью России, выполняет исследования по разработке новых композиционных материалов, проводит повышение квалификации работников цементных заводов.

Кафедра общей технологии силикатов обучает студентов всех трех кафедр, которые готовят силикатчиков, и проводит научные исследования во всех областях технологии силикатов. Среди перспективных работ, проводящихся сотрудниками кафедр, можно выделить исследования, посвященные синтезу сложных оксидов, разработке поглощающих и пористых материалов на основе силикатов, получению декоративных материалов из отходов промышленности.

Много внимания кафедры уделяют решению экологических проблем: созданию более экологически чистых технологий силикатных изделий; использованию силикатных материалов для решения экологических задач (керамические мембраны, носители катализаторов и т. д.), применению отходов промышленности, в том числе многотоннажных, для производства строительных материалов; захоронению вредных отходов в силикатных материалах.

С 2011 г. на кафедрах, как и во всем университете, осуществлен переход на ступенчатую систему подготовки – бакалавр–магистр.

В апреле 2012 г. ИВМТ был объединен с факультетом технологии неорганических веществ и образован новый факультет технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов (ТНВиМ). Таким образом, силикатчики вновь объединились с неорганиками, как это было в нашем вузе с 1920 по 1930 г.

Славный 80-летний юбилей кафедры факультета ТНВиМ, выпускающей силикатчиков, встречают новыми успехами в учебной и научной работе и с оптимизмом смотрят в будущее.

References

1. 75 years of the Faculty of chemical technology of silicate (Institute of high temperature materials and technologies) at the D.I. Mendeleev University. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2008. No. 10. Pp. 50–53 (in Russian).

СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО
СКБ СТРОЙПРИБОР
ПРИБОРЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ



тел/факс в Челябинске: (351) 790-16-13, 790-16-85, 796-64-14
 в Москве: (495) 964-95-63, 220-38-58
 e-mail: stroypribor@chel.surnet.ru
 www.stroypribor.ru

Реклама

ИЗМЕРИТЕЛИ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА, КИРПИЧА

ИПС-МГ4.01 / ИПС-МГ4.03
ударно-импульсный

автоматическая обработка измерений



диапазон 3...100 МПа

УКС-МГ4 / УКС-МГ4 С
ультразвуковой

поверхностное и сквозное прозвучивание



частота 60...70 кГц
диапазон 10...2000 мкс

ПОС-50МГ4 / ПОС-50МГ4 Д /
ПОС-50МГ4 "Скол"

отрыв со скалыванием и скалывание ребра



предельное усилие 60 кН
диапазон 5...100 МПа

ПОС-2МГ4 П

испытание прочности ячеистых бетонов



предельное усилие вырыва 2,5 кН

ПЛОТНОМЕРЫ ГРУНТОВ ДИНАМИЧЕСКИЕ

ПДУ-МГ4 "Удар"

и ПДУ-МГ4 "Импульс"

определение динамического модуля упругости грунтов и оснований дорог методом штампа,

диапазон: 5...370 МН/м² ("Удар")
5...300 МН/м² ("Импульс")



Прессы испытательные малогабаритные

ПГМ-100МГ4 / ПГМ-500МГ4 / ПГМ-1000МГ4

с гидравлическим приводом для испытания бетона, асфальтобетона, кирпича

■ предельная нагрузка 100 / 500 / 1000 кН
■ масса 70 / 120 / 180 кг



ПМ-1МГ4 / ПМ-2МГ4 / ПМ-3МГ4 / ПМ-5МГ4 / ПМ-10МГ4

с ручным / электрическим приводом для испытания утеплителей на изгиб и сжатие при 10% линейной деформации

■ предельная нагрузка 1 / 2 / 3 / 5 / 10 кН
■ масса 20 / 25 кг

ПСО-10МГ4 КЛ

испытание прочности сцепления в каменной кладке



предельное усилие отрыва 15 кН

АДГЕЗИМЕТРЫ

ПСО-МГ4

испытание прочности сцепления покрытия с основанием



предельная нагрузка 1 / 2,5 / 5 / 10 кН

ИЗМЕРИТЕЛИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

ИТП-МГ4 "100" / "250" / "Зонд"

стационарный и зондовый режимы



диапазон 0,02...1,5 Вт/м·К

АНЕМОМЕТРЫ, ГИГРОМЕТРЫ

ИСП-МГ4 / ИСП-МГ4.01
анемометр-термометр

диапазон 0,1...20 (1...30) м/с
-30...+100 °С



ТГЦ-МГ4 / ТГЦ-МГ4.01
термогигрометр

диапазон 0...99,9 % / -30...+85 °С



ИЗМЕРИТЕЛИ ПЛОТНОСТИ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ

ИТП-МГ4.03 "Поток"

3...5, 10 и 100-канальные регистраторы



диапазон 10...999 Вт/м²
-40...+70 °С

ИЗМЕРИТЕЛИ ВЛАЖНОСТИ

ВЛАГОМЕР-МГ4

для измерения влажности бетона, сыпучих, древесины
диапазон 1...45 %



ИЗМЕРИТЕЛИ ТОЛЩИНЫ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ БЕТОНА

ИПА-МГ4

диаметр контролируемой арматуры 3...40 мм
диапазон измерения защитного слоя 3...140 мм



ТЕРМОМЕТРЫ

ТМР-МГ4 / ТЦЗ-МГ4 / ТЦЗ-МГ4.01

модульные регистрирующие для зимнего бетонирования и пропарочных камер (до 20 модулей в комплекте)
зондовые / контактные
1...2-канальные
диапазон -40...+100 / 250 °С



ИЗМЕРИТЕЛИ СИЛЫ НАТЯЖЕНИЯ АРМАТУРЫ

ДО-40 / 60 / 80МГ4

метод поперечной оттяжки

диапазон контролируемых усилий 2...120 кН



диаметр арматуры 3...12 мм

ИЗМЕРИТЕЛИ НАПРЯЖЕНИЙ В АРМАТУРЕ

ЭИН-МГ4

частотный метод

диаметр арматуры 3...32 мм



диапазон 100...1800 МПа

ПРОИЗВОДИМ: ИЗМЕРИТЕЛИ ВИБРАЦИИ, МОРОЗОСТОЙКОСТИ, ТОЛЩИНОМЕРЫ, ГИДРОСТАТИЧЕСКИЕ ВЕСЫ И ДР.



2014中国国际陶瓷技术装备 及建筑陶瓷卫生洁具产品展览会

2014 China International Ceramics Technology, Equipment,
Building Ceramics & Sanitaryware Exhibition

CERAMICS CHINA 2014

May 21-24, 2014
China Import and Export Fair
Pazhou Complex · Guangzhou

The World's Largest Exhibition in Ceramic Industry

100,000 Square Meters

60,000 Professional Visitors

1,000 Exhibitors

5,000 Mechanical Equipments

Contact:

CCPIT Building Materials Sub-Council
11 San Li He Rd., Baiwanzhuang,
Beijing 100831, China
Mr. Oneal Kang Ms. Dido Liu
Tel: +86 10 88082338
+86 10 88082339
Fax: +86 10 88082339
E-mail: info@ceramicschina.net
Web: www.ceramicschina.net

Organizer:

China Building Materials Federation
China Building Ceramics & Sanitaryware Association
CCPIT Building Materials Sub-Council

Sponsor:

BMET Co.,Ltd



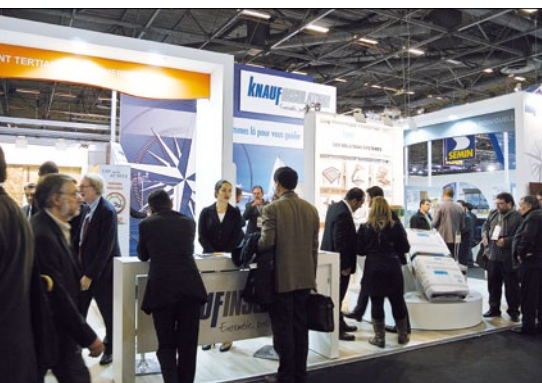
interclima+elec
HOME & BUILDING

BATIMAT®

idéo bain

Выставка BATIMAT-2013

объединила ведущие выставочные экспозиции с INTERCLIMA+ELEC и IDEO BAIN и выиграла



4–8 ноября 2013 г. в Париже (Франция) в новом выставочном комплексе «Пари Норд Вилльепинт» (Paris Nord Villepinte) состоялась 29-я Международная выставка строительной промышленности BATIMAT 2013, которая проводится с 1959 г. один раз в два года. В этом году в одну экспозицию были объединены три крупные выставки – BATIMAT, INTERCLIMA+ELEC и IDEO BAIN, что позволило укрепить лидирующую позицию в международном выставочном бизнесе в сегменте строительства и архитектуры. На выставке BATIMAT-2013 были представлены все этапы строительства от архитектурного замысла и проектирования до строительных материалов и строительства. В торжественных и деловых мероприятиях выставки приняли участие Министр жилищного строительства Франции г-жа Сесиль Дюфло, Министр по делам ремесел, торговли и туризма г-жа Сильвия Пинель, Президент Французской строительной федерации г-н Дидье Ридоре и другие официальные лица.

В течение пяти дней работы выставки BATIMAT-2013 ее посетили более 353 тыс. человек, из которых 19% приехали из зарубежных стран. Следует отметить, что среди посетителей выставки лишь 15% составляли представители торговых организаций, что доказывает ее высокий профессиональный статус.

В экспозиции было представлено 2526 экспонентов, в том числе 45% иностранных. Известно, что одним из основных отличий BATIMAT является ориентированность на инновации. Почти 99% посетителей основной задачей работы на выставке указали поиск новой продукции, оборудования и технологий. BATIMAT-2013 вновь оправдала ожидания – в рамках экспозиции и различных мероприятий было представлено более 2 тыс. новинок.

Выставка BATIMAT всегда отвечает главным запросам профессионального сообщества. В сложный период посткризисной трансформации всего строительного бизнеса главными направлениями экспозиции стали сокращение потребления энергоресурсов, повышение уровня комфорта и доступности зданий, в том числе для людей с ограниченными физическими возможностями, оптимизация затрат в процессе строительства и эксплуатации зданий, применение цифровые технологий и ИТ-решений.



Специальным гостем выставки BATIMAT-2013 стал Лондон, продемонстрировавший последние достижения градостроительства и архитектуры, а также программу долгосрочного использования олимпийских объектов.

С удовлетворением следует отметить, что российские экспоненты также были представлены на BATIMAT-2013. На стендах Национального объединения строителей (НОСТРОЙ) и Российского союза строителей (РСС) участники и посетители выставки смогли познакомиться с разработками ОАО «НИЦ «Строительство» и его подразделений: ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко, НИИЖБ им. А.А. Гвоздева, НИИОСП им. Н.М. Герсеванова, ЗАО «Строительные технологии и машины», ЗАО «Строммаш-Вибропресс» и др.

При поддержке московского Агентства АСМ (официального представителя выставки BATIMAT в России, странах СНГ и Балтии) выставку посетили делегации профессиональных ассоциаций и деловых союзов: Национального объединения строителей (НОСТРОЙ), Российского союза строителей, Ассоциации деревянного домостроения, региональных подразделений ТПП РФ, Центра развития регионов России, Центра зарубежных стажировок, компании «Ирвен» и др.

Традиционно BATIMAT представляет участникам и посетителям широкую деловую программу. В этом году состоялось в общей сложности более 200 конференций на различные технические темы, а также – целевые презентации для архитекторов.

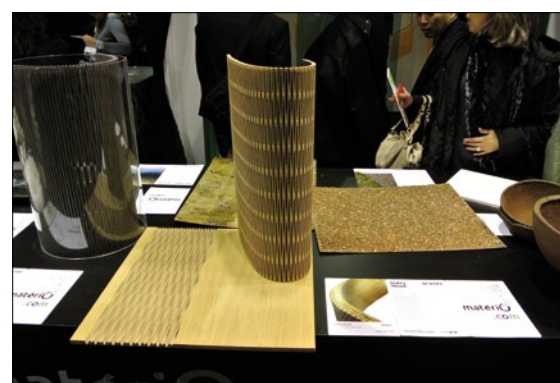
Впервые в рамках выставки BATIMAT-2013 состоялся Международный конгресс «Архитектура и города», организованный в сотрудничестве с Международным союзом архитекторов и посвященный долгосрочному развитию и инновациям. Архитекторы и производители материалов и технических решений обсуждали будущее строительства по следующим направлениям: «Здание с полезной энергией», «Многofункциональные фасады», «Влияние нового оборудования на общую концепцию зданий», «Доступное жилье для всех» и т. д.

Единство всех отраслей строительной индустрии подчеркнул и Конкурс Инноваций, который впервые проводился в рамках всех трех выставок. Также были проведены профессиональные конкурсы, вручение различных наград и призов.

Участники выставки оценили по достоинству новую площадку BATIMAT – выставочный комплекс «Пари Норд Вилльпент», которая в значительной мере способствовала успеху BATIMAT-2013. Структура нового комплекса, в котором реализованы все самые современные достижения строительных технологий, позволила провести логичное сегментирование экспозиции по разным павильонам и оптимизировать перемещение посетителей.

В 2013 г. ведущий независимый выставочный оператор компания «МЕДИА ГЛОБ» и выставочный комплекс «Крокус Экспо» объединили свои усилия с крупнейшей в мире выставочной компанией Reed Exhibitions (организатор BATIMAT PARIS) с целью проведения выставки BATIMAT RUSSIA. На выставке BATIMAT в Париже состоялась презентация BATIMAT RUSSIA, которая состоится 1-4 апреля в Москве.

Выставка BATIMAT-2013 вновь продемонстрировала согласованность с глобальной отраслевой тенденцией: развитие отдельных сегментов рынка и интегральный подход к решению общих задач. Как будет развиваться строительный бизнес покажет BATIMAT-2015, который состоится 2-6 ноября 2015 г.



Руководители и ведущие специалисты керамической промышленности, приехавшие на выставку в составе делегации МИАЛ-КЕРАМТОКС, организуемого редакцией журнала «Строительные материалы», также смогли по достоинству оценить удобство и функциональность нового выставочного комплекса.



В выставочном комплексе «Пари Норд Вилльпент» выставка как на ладони!

Деловая поездка российских керамиков во Францию



В последние несколько лет стала очевидной необходимость пересмотра технологического подхода к массоподготовке на заводах керамической промышленности России. Об этом свидетельствуют доклады на конференции КЕРАМТЭКС, региональных семинарах. Об этом же говорит статистика: запасы высококачественного глинистого сырья истощаются и становятся менее доступными, производители вынуждены вовлекать в производство низкокачественные гилны, суглинки, опоки, аргиллиты, а также многотоннажные отходы других отраслей промышленности. Традиционное оборудование, установленное на действующих предприятиях, уже не может обеспечить необходимый уровень переработки сырья для получения продукции удовлетворительного качества. Требуется устанавливать дополнительные единицы перерабатывающего оборудования или модернизировать производство с переходом на новый технологический уровень.

Одна из главных задач МИАП КЕРАМТЭКС – способствовать получению объективной оперативной информации о техническом уровне и качестве услуг, предлагаемых на российском рынке в области производства керамических стеновых материалов. С этой целью редакция организует поездки руководителей и ведущих специалистов кирпичных заводов на зарубежные выставки, встречи со специалистами машиностроительных компаний, экскурсии на зарубежные керамические предприятия. 3–8 ноября 2013 г. редакцией журнала «Строительные материалы»[®] в рамках МИАП КЕРАМТЭКС был организована такая поездка во Францию. Нашими партнерами в этом проекте стали известные французские фирмы CERIC и POITTMILLE, а также компания «Салвена», представляющая их интересы в России.

В рамках деловой программы состоялся семинар, посвященный сухой массоподготовке глинистого сырья. Президент – Генеральный директор компании POITTMILLE Жан-Франсуа МАРЕШАЛЬ коротко рассказал об истории компании, ее стратегии развития и представил оборудование, перспективное для применения на российских кирпичных заводах.

Современная POITTMILLE group была создана в 1994 г. путем слияния компаний POITTEMILL (основана в 1933 г.) и FORPLEX (основана в 1911 г.). Это позволило объединить накопленный научный, технический и производственный потенциал, а также оптимизировать управление и маркетинг. В результате удалось достигнуть синергетического эффекта и добиться существенного роста: в общей сложности более 7 тыс. единиц оборудования компании работает более чем в 100 странах мира.

В настоящее время компания POITTEMIL является одним из лидеров рынка в сегменте технологии измельчения. Разработаны и успешно применяются технические решения POITTEMIL в пищевой, лакокрасочной, косметической, полимерной промышленности, в фармацевтике, в цементной и керамической промышленности. В ассортименте продукции компании дробилки, мельницы, классификаторы и др.

Семья Марешаль приобрела компанию POITTEMILL в 1965 г., и в настоящее время группой управляет уже третье поколение промышленной династии.

После семинара российские коллеги посетили испытательный центр POITTEMILL в Бетюне, где ознакомились с лабораторией, присутствовали при опытном помоле сырья, а затем изучили результаты лабораторных исследований.

Чтобы российские специалисты смогли не на словах, а на деле убедиться в эффективности оборудования POITTEMILL, была организована экскурсия на завод крупнейшего производителя керамической черепицы группы Monier. Этот завод стал первым во Франции, где в 2005 г. была установлена маятниковая мельница сухого помола. Не смотря на то, что данное оборудование было на тот момент самым дорогим в тендере, владельцы предприятия сделали ставку на эффективность. И не ошиблись. Мельница безотказно работает уже восемь лет, обеспечивая постоянное высокое качество переработки сырья при техническом обслуживании один раз в полгода и плановом ремонте один раз в год.

Следующим пунктом программы было посещение компании Pelegrin, входящей в группу CERIC Technologies. Директор завода PELEGRIN г-н Тьерри Петра рассказал, что предприятие было создано в 1901 г. и изначально производило оборудование для горной промышленности. В настоящее время фирма специализируется на производстве машин для массоподготовки и горелок, а также запасных частей.

Продукция PELEGRIN пользуется устойчивым спросом. Например, только за 2013 г. было продано более 70 различных машин. Новой разработкой конструкторов компании является пресс Demeter. Его принципиально отличает от других прессов расположение смесителя в одной плоскости с экструдером, что позволяет подавать массу под давлением, а не гравитационно. Выходной цилиндр экструдера изолируется огнеупорным бетоном.

Наши коллеги с большим интересом посетили один из сборочных цехов компании.

В заключение деловой программы группа российских керамиков посетила офис компании CERIC Technologies в Париже. Мы с интересом узнали о планах компании по дальнейшему развитию в России после реструктуризации, обменялись мнениями о ситуации в строительном комплексе, и в частности, в керамической промышленности.

Следующий форум керамиков – КЕРАМТЭК-2014 – состоится 28–29 мая в Ростове-на-Дону.
До встречи, коллеги!





9-я КАЗАХСТАНСКАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА
Казахстанские Строй Материалы

Для дополнительной информации посетите
официальный сайт выставки:

www.kcmexpo.kz

Itesa - Алматы, Казахстан, 050057, ул.Тимирязева, 42
Тел.: +7 727 2583434; Факс: +7 727 2583444; E-mail: build@iteca.kz

- СТРОИТЕЛЬСТВО
- ИНТЕРЬЕР
- ОТОПЛЕНИЕ И ВЕНТИЛЯЦИЯ
- ОКНА, ДВЕРИ И ФАСАДЫ
- КЕРАМИКА И КАМЕНЬ



12-14 марта 2014

АЛМАТЫ, КАЗАХСТАН, КЦДС "АТАКЕНТ"



ВЕСЕННИЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ ФОРУМ

8 - 11
апреля

Выставки 2014 года
в Выставочном
комплексе
«ВДНХ-ЭКСПО»
ул. Менделеева, 158

УФА-2014



ОТОПЛЕНИЕ ВСЁ для
ВОДОСНАБЖЕНИЕ СТРОИТЕЛЬСТВА
КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ и РЕМОНТА

XVIII специализированная выставка XIX специализированная выставка

СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫСТАВОЧНЫЙ ПРОЕКТ «ЧИСТАЯ ВОДА»

www.bvkexpo.ru

Тел./факс: (347) 253-14-33, 241-74-19, 253-38-00,
e-mail: stroy@bvkexpo.ru





www.interstroyexpo.com

0+



ИНТЕРСТРОЙЭКСПО

МЕЖДУНАРОДНАЯ СТРОИТЕЛЬНАЯ ВЫСТАВКА

9–12 АПРЕЛЯ 2014

Санкт-Петербург

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ | Ленэкспо

ГЛАВНАЯ
СТРОИТЕЛЬНАЯ
ВЫСТАВКА
СЕВЕРО-ЗАПАДА

15 693 посетителя

более **19 000*** м²

567* компаний-участниц из **12 стран**


* — По итогам 2013 года совместно с выставкой «ЗАГОРОДОМ»


ЗАПРОСИТЕ УСЛОВИЯ УЧАСТИЯ:

тел.: +7 (812) 380-60-14 | e-mail: build@primexpo.ru

Организаторы:  primexpo  ITE GROUP PLC
+7 (812) 380 60 14, build@primexpo.ru

В рамках выставки состоится:  **IBC** МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ

Генеральный информационный партнер:  **ктостройт!** в Петербурге
Официальный публикатор правовых актов в строительной отрасли

 **ктостройт! .ru**
Единый строительный портал Северо-Запада

Генеральный партнер по Северо-Западу:  **СТРОИТЕЛЬНЫЙ**

Генеральный интернет-партнер:  **АСН** ИТ-решения для строительных компаний

Генеральный медиа-партнер:  **Стройка** ГРУППА ГАЗЕТ

Стратегический интернет-партнер:  **BLIZKO.ru**

Реклама



Занятия проводят доктора наук, профессора СГТУ, академики транспорта РФ, эксперты Минюста РФ, ведущие специалисты строительной и транспортной отрасли



410054 Саратов,
ул. Политехническая, 77
Тел./ факс: (8452) 52-58-04
+7 917 217 62 89
E-mail: vdt_sstu@mail.ru
www.volgodortrans.ru

Поволжский учебно-исследовательский центр «ВОЛГОДОРТРАНС» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Поволжский учебно-исследовательский центр «ВОЛГОДОРТРАНС» СГТУ приглашает экспертов и специалистов строительной отрасли на стажировку (73 часа) с выдачей удостоверений государственного образца и квалификационных аттестатов по программам дополнительного профессионального образования:

- Испытания строительных материалов. Методы и приборы для испытаний
- Дорожно-строительные материалы. Лабораторный контроль качества
- Государственный надзор и контроль качества строительства
- Строительный контроль за строительством, реконструкцией, капитальным ремонтом зданий и сооружений
- Судебная строительно-техническая экспертиза
- Экспертиза проектно-сметной документации
- Строительство зданий и сооружений I, II уровня ответственности
- Землеустроительная экспертиза
- Экспертиза инженерных систем зданий и сооружений
- Инженерно-геодезические изыскания
- Инженерно-геологические изыскания, инженерно-геотехнические изыскания
- Безопасность строительства и осуществление строительного контроля по программам СРО



ХІХ МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА

ВОЛГАСТРОИЭКСПО

22-25
АПРЕЛЯ

2014
КАЗАНЬ

Россия, 420059, г. Казань, Оренбургский тракт, 8,
Выставочный центр "Казанская ярмарка"
тел./факс: (843) 570-51-07, 570-51-11 (круглосуточный)

e-mail: d4@expokazan.ru
www.volgastroeyexpo.ru, www.expokazan.ru

12+



УДК 630*383.4

А.В. КОРОЧКИН, канд. техн. наук, главный инженер

ООО «ТрансПроект», Департамент проектирования автомобильных дорог
(141070, Московская обл., г. Королев, мкр Первомайский, ул. Советская, 24)

Сдвигоустойчивость асфальтобетонных слоев жесткой дорожной одежды

Рассмотрена проблема проектирования и методов расчетов различных вариантов дорожных одежд с одновременным повышением транспортно-эксплуатационных качеств покрытия в условиях реальной работы конструкции, которая в настоящее время мало изучена. Также проанализированы существующие и перспективные алгоритмы оценки сдвига устойчивости покрытия. Приведены параметры, характеристика исследуемого объекта, детально рассмотрены экспериментальные исследования. Выполнено сопоставление результатов с техническими и проектными решениями, предлагаемыми в нормативных документах. Сформулированы выводы о направлениях дальнейшего развития проектирования дорожных одежд.

Ключевые слова: цементобетон, асфальтобетон, прочность, сдвиг, расчет.

A.V. KOROSHKIN, Candidate of Technical Sciences, Chief Engineer

ООО "TransProekt", Department of Designing of Motor Roads (24 Sovetskaya str., Pervomaysky Community, Korolev, Moscow REG, 141070, Russian Federation)

Steadiness of Asphalt Concrete Layers of Rigid Road Pavement against Displacement

The issue of designing and methods of calculation of different variants of road pavements with simultaneous improvement of transport-operation qualities of the pavement under conditions of real operation of the structure which at present are not enough studied is considered. Existing and prospective algorithms of the assessment of pavement resistance to displacement are also analyzed. Parameters, characteristic of the object studied are presented; experimental studies are considered in details. The comparison of results with technical and design solutions offered in normative documents are made. Conclusions about the ways of the further development of road pavement designing are formulated.

Keywords: cement concrete, asphalt concrete, durability, shear, calculation.

В настоящее время жесткая дорожная одежда с асфальтобетонным покрытием значительно распространена на автомобильных дорогах и магистралях в разных регионах России. Цементобетонное основание с асфальтобетонными слоями покрытия позволяет обеспечить высокую прочность конструкции, а также достаточные транспортно-эксплуатационные показатели.

Жесткие дорожные одежды с асфальтобетонными покрытиями сооружают как для многополосных проезжих частей автомобильных магистралей, так и для двухполосных дорог, имеющих интенсивное движение большегрузных автомобилей.

В настоящее время расчет жесткой дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием производят согласно «Методическим рекомендациям по проектированию жестких дорожных одежд» [1]. При расчете основания и покрытия необходимо учесть все факторы, оказывающие разрушающее и изнашивающее воздействие на конструкцию. Одной из важнейших проблем жесткой дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием является сдвиг асфальтобетонных слоев по жесткому основанию.

Сдвиги — это неровности, вызванные смещением материала покрытия при устойчивом основании, вследствие чего на поверхности образуются наплывы, волны и складки [2, 3]. Чаще всего под действием касательных сил возникает сдвиг по основанию или по материалу слоя. Основными причинами возникновения сдвигов является избыток вяжущего, недостаточная теплоустойчивость при высоких значениях температуры и слабое сцепление с основанием.

Изучением сдвигоустойчивости занимались многие ученые в России, среди которых следует отметить: Н.Н. Иванова, В.Ф. Бабкова, А.М. Богуславского, М.А. Шахназарову, И.А. Медникова, В.А. Захарова, Э.А. Казарновскую, Л.С. Губача, Н.П. Толстикова, В.Н. Носкова, Д.И. Ганжула, В.И. Страгиса. Слабым местом с точки зрения сдвигоустойчивости в конструкции дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием на цементобетонном основании является междуслой-

ная контактная поверхность. Горизонтальные усилия, возникающие в такой конструкции в контактной зоне под воздействием движения и торможения автотранспортных средств, способствуют образованию перечисленных неровностей. Эти усилия должны компенсироваться сцеплением верхнего слоя с нижним. Очевидно, для того чтобы предотвратить сдвиг покрытия по контакту, необходимо создать сцепление, которое могло бы противодействовать возникающим горизонтальным усилиям, что обеспечит сопротивление сдвигу.

Для оценки и прогнозирования устойчивости дорожных покрытий против сдвигающих усилий широкое распространение получила теория прочности О. Мора. Развитие этой теории нашло отражение в работах Н.Н. Иванова и Д.И. Ганжула, где высказано предположение о возможности применения упрощенной теории предельных напряженных состояний. Экспериментальное подтверждение этого предположения для горячего асфальтобетона позволило заменить предельную огибающую кривую (по О. Мору) прямой, описанной известным уравнением Кулона:

$$\tau_{\alpha} = \sigma_{\alpha} \operatorname{tg} \varphi + C, \quad (1)$$

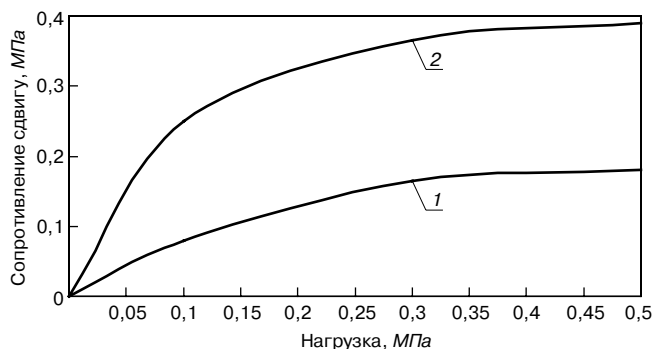
где τ_{α} , σ_{α} — соответственно касательное и нормальное напряжения в плоскости скольжения (сдвига); $\operatorname{tg} \varphi$ — коэффициент внутреннего трения; C — внутреннее сцепление.

Сопротивление сдвигу определяют на основе закона Кулона по формуле:

$$\Theta = P \cdot \xi + C, \quad (2)$$

где Θ — сопротивление сдвигу; P — нагрузка; ξ — коэффициент, зависящий от площади действительного контакта; C — сцепление.

Н.Н. Иванов предложил формулу, которая описывает сопротивление сдвигу материалов на органических вяжущих уравнением, аналогичным уравнению Кулона:



Сопротивление сдвигу асфальтобетона по цементобетону в зависимости от нагрузки: 1 – гладкая поверхность; 2 – шероховатая поверхность

$$\tau = \text{ptg } \varphi + C_1 + C_2, \quad (3)$$

где τ – сдвигающее усилие; p – нормальное давление; C_1 – зацепление минеральных зерен сухих; C_2 – сцепление минеральных зерен битумом.

Известно, что сопротивление сдвигу асфальтобетонного покрытия по цементобетонному основанию в основном зависит от площади действительного контакта основания и покрытия, а именно от степени шероховатости основания. Следовательно, увеличение шероховатости поверхности цементобетонного основания и сцепления между слоями будет увеличивать сопротивление сдвигу.

Анализируя опытные данные, полученные при обследовании городских улиц Москвы, М.А. Шахназарова пришла к выводу, что для повышения устойчивости однослойных асфальтобетонных покрытий против сдвигов по основанию необходимо обеспечить условие их совместной работы, что, очевидно, может быть достигнуто путем создания надежного сцепления между ними (см. рисунок).

Сцепление обуславливается двумя важнейшими факторами: адгезией и когезией. Адгезия – это способность вяжущего прилипнуть к поверхности наполнителя, т. е. прочность на границе раздела фаз минеральный материал – вяжущее. Когезия характеризует прочность слоя вяжущего. С физической точки зрения это сила взаимного притяжения молекул в слое вяжущего, а адгезия определяет величину межмолекулярного притяжения.

Как показали экспериментальные исследования, повышение температуры по толщине всей конструкции асфальтобетонное покрытие + цементобетонное основание приводит к уменьшению их взаимного сцепления вследствие изменения различных физико-механических характеристик.

Наряду с горизонтальными усилиями, которые направлены на преодоление сил сцепления, на покрытие действуют вертикальные усилия от нагрузки, которые прижимают покрытие к основанию, вследствие чего возникает сила трения. Несомненно, что, характеризуемая коэффициентом трения, она противодействует сдвигу, исследованию которого были посвящены работы Л.И. Горещко и И.В. Крагельского. Очевидно, что при изменении указанных выше параметров будет соответственно меняться сцепление.

Н.Н. Иванов отмечает, что сопротивление трению обусловлено главным образом крупностью частиц минерального скелета, их однородностью и окатанностью. Оно выше при крупных, однородных и остроугольных частицах и несколько ниже при мелких, разноразмерных и окатанных, сравнительно мало изменяется в зависимости от температуры и длительности приложе-

ния нагрузки, но чувствительно к содержанию вяжущего в смеси. В зависимости от крупности, однородности и окатанности частиц, а также от содержания вяжущего коэффициент трения изменяется от 0,35 до 0,85 при угле трения 20–40°. Коэффициент трения снижается вследствие раздвигания крупных частиц мелкими, а также при избытке вяжущего, зависит от молекулярно-атомной шероховатости поверхности и не является величиной постоянной. При увеличении нагрузки его значение уменьшается. Он может быть определен как отношение силы трения к прилагаемой нагрузке:

$$f = \frac{F}{N}. \quad (4)$$

Предельный коэффициент трения выражается зависимостью:

$$f_{\text{пр}} = \frac{N_{\text{пр}}}{Q}, \quad (5)$$

где $N_{\text{пр}}$ – предельно сдвигающая сила; Q – давление от нагрузки.

В момент сдвига покрытия по основанию образуется сила трения, которая противодействует этому сдвигу.

А.М. Богуславским была предложена формула срока службы асфальтобетонного покрытия по сдвигоустойчивости:

$$\tau_p = \left[\frac{2 \cdot (\Theta + 0,5 \cdot t)}{P_1/P_2} \right]^{a/p}, \quad (6)$$

где Θ – время релаксации, с; t – время ретрадации, с; a – коэффициент, равный 0,25 при температуре 50°C; p – уровень напряжения, $p = \sigma/R$, где σ – горизонтальное усилие, МПа; R – предел прочности при сжатии при 50°C, МПа.

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований В.Н. Антиповым было получено уравнение для расчета толщины покрытия из условия сдвигоустойчивости:

$$\frac{h}{D} = \frac{\lg T}{2 \cdot [0,11 R \lg \frac{2\Theta}{P_1/P_2} + h/P_0 - \sqrt{E_1/E_2} - 1,25 \cdot 10^{Q/P}]}, \quad (7)$$

где h – толщина покрытия, м; D – диаметр отпечатка колеса, м; T – заданная продолжительность срока службы покрытия, гг.; R – предел прочности асфальтобетона при 50°C, МПа; Θ – время релаксации, с; P_1/P_2 – кинетическая характеристика; P_0 – удельное давление в пневматике колеса автомобиля, МПа; E_1 – модуль упругости асфальтобетона, МПа; E_2 – модуль упругости основания, МПа; Q – горизонтальное усилие, кН; P – вертикальное усилие, кН.

Проведенные в 2010–2012 гг. экспериментальные исследования также позволяют сделать заключение о необходимости проектирования и расчета жесткой дорожной одежды с асфальтобетонным покрытием на сдвиговое разрушающее воздействие. При проведении данного расчета следует учесть выполнение ряда факторов, в частности таких как трещиностойкость, износостойкость связанных асфальтобетонных слоев и их физико-механические параметры [4]. Также надо особенно тщательно рассматривать совместную работу двух материалов [5].

При возможном сроке службы основания из цементобетона порядка 40–50 лет применение верхнего слоя конструкции из асфальтобетона небольшой толщины в качестве защитного слоя и слоя износа существенно повышает долговечность дорожной одежды. Правильно запроектированная и устроенная такая комбинированная дорожная одежда в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к автомобильным дорожным одеждам различных категорий.

Список литературы

1. *Методические рекомендации по проектированию жестких дорожных одежд*. М., Информавтодор. 2004.
2. ГОСТ 9128–2009. *Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон*. М., 2010.
3. ОДН 218.1.052–2002 «*Оценка прочности нежестких дорожных одежд*». М., Информавтодор. 2003.
4. Кушинский В.А., Радьков Н.В., Игошин Д.Г., Сулимова А.Н. *Рекомендации по устройству защитных слоев износа по мембранной технологии на автомобильных дорогах с жесткими дорожными одеждами*. Минск: 1999.
5. *Технические рекомендации по устройству и приемке в эксплуатацию дорожных покрытий с учетом требований международных стандартов по ровности*. М.: ТР 134-03, Москва, 2003.
1. *Methodicheskie rekomendacii po proektirovaniju zhestkikh dorozhnyh odezhd [Methodical recommendations about designrigid road clothes]*. M.: Informavtodor. 2004 (in Russian).
2. ГОСТ 9128–2009. *Smesi asfal'tobetonnye dorozhnye, ajerodromnye i asfal'tobeton [Mixes asphalt concrete road, airfield and asphalt concrete]*. M.: 2010 (in Russian).
3. ОДН 218.1.052–2002 *Ocenka prochnosti nezhestkikh dorozhnyh odezhd [Assessment of durability of nonrigid road clothes]*. M.: Informavtodor. 2003 (in Russian).
4. Kushinskij V.A., Rad'kov N.V., Igoshin D.G., Sulimova A.N. *Rekomendacii po ustrojstvu zashhitnyh sloev iznosa po membrannoj tehnologii na avtomobil'nyh dorogah s zhestkimi dorozhnyimi odezhdami [Recommendations about the device of protective layers of wear about membrane technology on highways with rigid road clothes]*. Minsk: 1999 (in Russian).
5. *Tehnicheskie rekomendacii po ustrojstvu i priemkev jekspluataciju dorozhnyh pokrytij s uchetom trebovanij mezhdunarodnyh standartov po rovnosti [Technical recommendations about the device and acceptance for operation of pavings taking into account requirements of the international standards for flatness]*. M. TR 134-03, 2003 (in Russian).

References

1. *Methodicheskie rekomendacii po proektirovaniju zhestkikh dorozhnyh odezhd [Methodical recommendations about*

ИНФОРМАЦИЯ

Некоммерческое партнерство «Союз производителей бетона» отмечает 10-летие

16 декабря 2003 г. ряд предприятий – производителей бетона подписали Учредительный договор об образовании некоммерческого партнерства «Союз производителей бетона». Основная цель создания Союза, которая была поставлена учредителями, – перевод «дикого» рынка бетона в цивилизованное русло, создание приоритетов для качественного продукта на рынке и благоприятной обстановки для процветания своего бизнеса.

Некоммерческое партнерство «Союз производителей бетона» призвано защищать интересы производителей бетона высокого качества. Союз представляет своих членов в органах государственной власти, средствах массовой информации, координирует деятельность производителей бетона на рынке. Главная цель деятельности Союза – решение острых и ключевых проблем отрасли для конечного производителя.

Членство в «Союзе производителей бетона» – показатель профессионализма, авторитетности и добросовестности, дополнительная гарантия надежности компании. Участие в Союзе дает возможность влиять на отрасль и стратегические моменты ее развития, координировать усилия, политику, моральные аспекты деятельности участников отраслевого рынка.

За эти годы Союзу удавалось эффективно решать проблемы дебиторской задолженности своих членов, воздействуя через саморегулируемые организации строителей на руководителей предприятий, нарушающих принципы деловой этики.

Совместное использование интеллектуальных, финансовых, технических, организационных и иных ресурсов членов Союза дает мощный синергетический эффект. Одной компании часто не по силам участвовать в нужных для нее программах множества ассоциаций, фондов, консорциумов. Взаимодействие с ними через Союз не только дает экономию на членских взносах, но и избавляет от части проблем и связанных с ними организационных хлопот. С 2012 г. Союз является членом «Национального партнерства ассоциаций и союзов предприятий промышленности строительных материалов». Союз активно уча-

ствует в Координационно-экспертном совете Минрегиона России по реализации стратегии развития стройиндустрии до 2020 г. и содействует ее реализации, включая технологическое развитие производственной базы индустриального домостроения, в том числе обеспечение координации действий в процессе строительства и модернизации предприятий строительных материалов, изделий и конструкций, имеющих межрегиональное значение. Союз представлен в Комитете по строительным материалам, изделиям и конструкциям НОСТРОИ, где решается самая важная задача – объединение усилий представителей всей стройиндустрии по преодолению накопившихся противоречий между промышленниками, проектировщиками и строителями, проблем сбыта и обеспечения сырьевыми ресурсами, финансового обеспечения модернизации, кадровой подпитки.

Союз неоднократно принимал участие в тематических профессиональных выставках, представляя своих членов на едином стенде партнерства. Это позволило членам «Союза производителей бетона» участвовать в большем числе выставок с выгодой для себя.

На Всероссийском съезде производителей бетона, организованном Союзом, были рассмотрены вопросы противодействия кризису в отрасли и намечены пути стабилизации обстановки на рынке. В связи с ухудшающимся качеством бетона на рынке и отсутствием контроля над бетонными заводами со стороны Госстройнадзора Союз выступил с законодательной инициативой: внести дополнение в действующее законодательство о саморегулируемых организациях – «О создании общественными профессиональными объединениями добровольных отраслевых реестров производителей строительных материалов». При выборе поставщика строительных материалов вменить в обязанность строительным организациям, входящим в СРО, руководствоваться данными отраслевых реестров. Кроме того, Союз предложил ввести обязательную сертификацию цемента и бетона в Техническом регламенте Таможенного союза. Союз делает все возможное, чтобы улучшить качество бетона на рынке и повысить безопасность зданий и сооружений.

УДК 625.814

М.А. ВЫСОЦКАЯ¹, канд. техн. наук, Д.К. КУЗНЕЦОВ¹, канд. техн. наук; Д.Е. БАРАБАШ², д-р техн. наук

¹ Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, Белгород, ул. Костюкова, 46)

² Военно-учебный научный центр военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия» (394064, Воронеж, ул. Старых большевиков, 54а)

Особенности структурообразования битумо-минеральных композиций с применением пористого сырья

Предложены критерии выбора пористых минеральных порошков для асфальто вяжущих. Рассмотрены геометрические характеристики и топология поверхности минеральных порошков различного состава. Выявлено определяющее влияние пористости минеральных порошков на их структурирующую способность в отношении битума. Определены физико-механические характеристики асфальто вяжущих, содержащих минеральные порошки различного состава. Показана взаимосвязь пористости порошков и вероятности образования адсорбционно-сольватных оболочек на границе раздела битум – пористый наполнитель. Доказана эффективность использования пористых минеральных порошков с высоким содержанием кислотных центров для создания плотных структур асфальтобетонов.

Ключевые слова: пористый порошок, удельная поверхность, кислотные центры, адсорбционно-сольватные оболочки.

M.A. VYSOTSKAYA¹, Candidate of Technical Sciences, D.K. KUZNETSOV¹, Candidate of Technical Sciences; D.E. BARABASH², Doctor of Technical Sciences

¹ The V.G. Shukhov Belgorod State Technological University (46 Kostyukova str., 308012 Belgorod, Russian Federation)

² Air Force Military Educational and Scientific Center "Air Force Academy" (54a Starykh Bolshevikov str., Voronezh, 394064, Russian Federation)

Peculiarities of Structure Formation of Bitumen-Mineral Compositions with the Use of Porous Raw Materials

Criteria of selecting porous mineral powders for asphalt binders are proposed. Geometrical characteristics and topology of surfaces of mineral powders of different compositions are considered. The decisive influence of the porosity of mineral powders on their structuring capacity in respect of bitumen is revealed. Physical-mechanical characteristics of asphalt binders containing mineral powders of different compositions are defined. Interconnection of powder porosity and possibility of generation of adsorption-solvate shells on the boundary of bitumen-porous is shown. The efficiency of using porous mineral powders with a high content of acid sites for generating dense structures of asphalt concretes is proved.

Keywords: porous powder, specific surface, acid sites, adsorption-solvate shells.

Важнейшим компонентом асфальтобетона, во многом определяющим его физико-механические характеристики, является минеральный порошок, который совместно с битумом образует структурированную дисперсную систему – асфальтовое вяжущее вещество (АВВ) в композите.

С развитием строительной отрасли и с возрастающей потребностью в эффективных наполнителях все большую популярность приобретают пористые дисперсные материалы. Востребованность указанных материалов объясняется совокупностью их уникальных свойств, в том числе высокими значениями удельной поверхности и пористости, а также практически неограниченными возможностями вариации их характеристик путем подбора условий обработки сырья или его модификации [1, 2].

Коме того, в условиях значительного роста объемов техногенных отходов и возрастающего спроса на дорожно-строительные материалы исследование новых видов минеральных порошков приобретает все большую актуальность, поскольку специфические свойства этих материалов могут обеспечить качественное изменение характеристик органоминеральных композитов за счет образования устойчивых связей на границе раздела фаз битум – минеральный материал [2, 3].

Выявление особенности структурообразования асфальтобетонов оценивали на примере использования порошков – различных видов техногенных отходов – керамзита, перлита, цеолита [2, 3]. Указанные порошки отличаются от традиционного сырья повышенной пористостью.

Например, пористость порошков перлита и керамзита составляет 39%, цеолита – 55% в сравнении с известняковым порошком, для которого этот показатель не выше 28%.

Пористость напрямую связана с удельной поверхностью, причем ее величина колеблется в зависимости от

метода определения. Сорбционный метод определения удельной поверхности выявил значительные различия величины указанной характеристики (СОРБИ-М) в сравнении с методом использования ПСХ-2. Причем удельная поверхность наполнителей из цеолита и перлита более чем в два раза превышала этот показатель для известняка (рис. 1). Очевидно, что при совмещении исследуемых порошков с жидкой битумной составляющей именно сорбционная активность будет определяющей.

Для получения более полной характеристики исследуемых наполнителей с помощью электронного растрового микроскопа были получены фотографии поверхности, позволяющие оценить различия в формах частиц, характере сколов и поверхности (рис. 2).

Из анализа микрофотографий следует, что геометрия поверхности частиц известняка и керамзита практически идентична, в то время как поверхности частиц

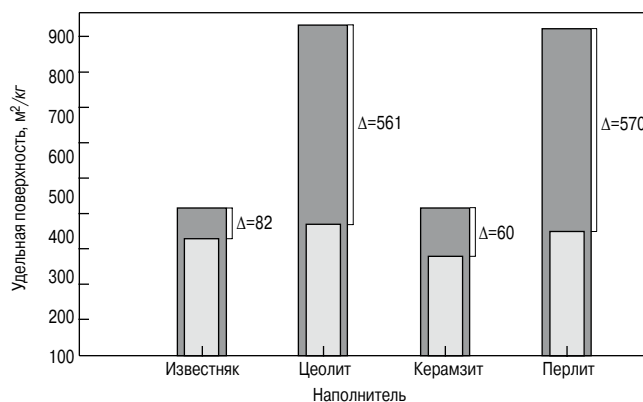


Рис. 1. Удельная поверхность исследуемых наполнителей: 1 – СОРБИ-М; 2 – ПСХ-2

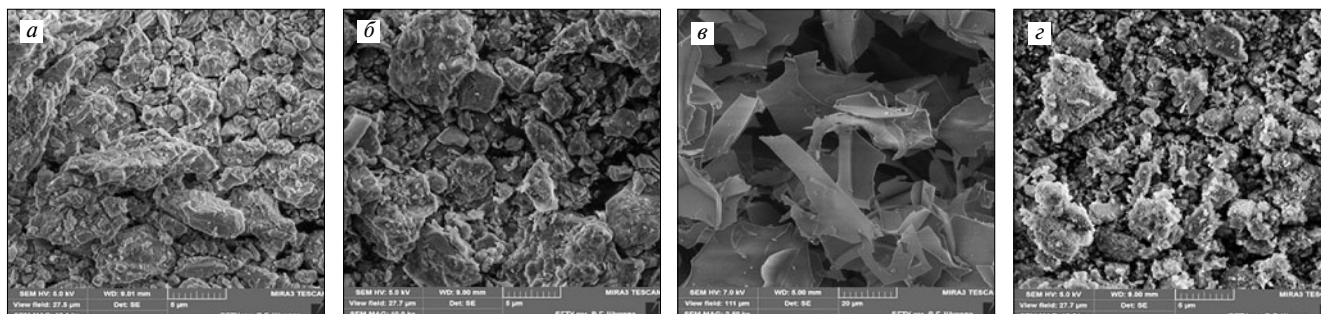


Рис. 2. Поверхность частиц исследуемых наполнителей: а – известняка; б – керамзита; в – перлита; г – цеолита

перлита и цеолита кардинально различаются. Перлит представляет собой ярко выраженные чешуйки с большим объемом пустот между ними, в то время как частицы цеолита представляют собой разветвленную структуру, в которой на поверхности крупных частиц находятся более мелкие, создающие некоторую «опущенность». Подобная топология поверхности свидетельствует о высоком структурирующем потенциале частиц.

Следует отметить, что интенсивность формирования и качество образующейся структуры зависят не только от структурирующей способности наполнителя, но и от его количества.

Установлено, что структурирующее влияние известняка проявляется при 35 мас. % его содержании, а у наполнителей из перлита и цеолита – при 30 и 25 мас. % соответственно. Кроме того, выявлено, что температура размягчения битумных систем, наполненных минеральными порошками в структурообразующих концентрациях, понижается с уменьшением пористости наполнителей, что графически представлено на рис. 3.

Указанное обстоятельство дает основание предполагать, что использование в технологии приготовления асфальтобетонных смесей цеолитсодержащих порошков позволит повысить прочностные показатели при летних значениях температуры и уменьшить вероятность возникновения пластических деформаций асфальтобетонных покрытий автомобильных дорог.

Наряду с термостойкостью одним из основных критериев, позволяющих прогнозировать работоспособность асфальтобетонного композита, является сцепление битума с минеральными порошками. Оценку указанной характеристики производили по способности наполнителей к адсорбции-десорбции битума из бензолных растворов.

Было установлено, что наиболее высокой адсорбционной активностью обладает цеолит, поскольку при концентрации битума 9 г/л в бензольном растворе величина его адсорбции поверхностью цеолитового порошка составила $8,31 \cdot 10^{-2}$ кг_{бит}/кг_{пор}, а поверхностью порошков из известняка и керамзита – $3,96 \cdot 10^{-2}$ и $2,91 \cdot 10^{-2}$ кг_{бит}/кг_{пор} соответственно.

В результате исследования десорбции битума установлено, что определенная его часть отслаивается с поверхности частиц порошков. Это свидетельствует о том, что предельно насыщенный адсорбционный слой битума на поверхности наполнителей состоит из прочно, химически, и обратимо, физически, связанного битума. Доля битума, оставшегося на поверхности частиц различных порошков, в определенной степени зависит от величины удельной поверхности. Так, после десорбции на поверхности цеолита осталось $6,25 \cdot 10^{-2}$ кг_{бит}/кг_{пор}, а на поверхности известняка и керамзита $2,48 \cdot 10^{-2}$ и $1,91 \cdot 10^{-2}$ кг_{бит}/кг_{пор} соответственно.

Вместе с тем высокая структурирующая и адсорбционная способность исследуемых порошков связана не только с их пористостью, но и с активностью поверхно-

сти [1, 2]. Характер распределения центров адсорбции на поверхности исследуемых наполнителей существенно различается. Наибольшее содержание кислотных центров Льюиса и Бренстеда выявлено у цеолита и керамзита [4]. Полученные нами экспериментальные данные по распределению центров адсорбции представлены в табл. 1.

Суммарное содержание кислотных центров отвечает за реакционную способность наполнителей по отношению к битуму [4]. В системе наполнитель – вяжущее образуются ковалентные связи с ароматическими соединениями битума, которые способствуют увеличению его сцепления с минеральной подложкой, что и подтверждают данные, полученные при исследовании адсорбции-десорбции битума поверхностью минеральных порошков.

Для предварительной оценки эффективности использования пористых минеральных порошков и прогнозирования свойств дорожных композитов на их основе были проведены исследования асфальтовяжущего вещества (АВВ). Микроструктурные особенности образцов изучали при помощи растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии.

На основании анализа микрорельефа поверхности структуры и оценки шероховатости поверхности образцов асфальтовяжущего, содержащего различные порошки, было установлено, что система битум – цеолит характеризуется плотной шероховатой матрицей, тогда как для образцов, содержащих порошки известняка и керамзита, характерна более рыхлая и дефектная структура.

Исследование микрорельефа поверхности асфальтовяжущего при помощи сканирующей зондовой микроскопии NanoEducator показало, что асфальтовяжущее, содержащее цеолитовый порошок, имеет степень шероховатости поверхности 14 мкм, а с наполнением известняком – 10 мкм.

Очевидно, что коэффициент внутреннего трения системы, наполненной цеолитсодержащим порошком, будет максимальным в сравнении с рассматриваемыми наполнителями, что должно положительно отразиться на физико-механических показателях асфальтобетона на его основе, особенно при высокой температуре.

Действующая в настоящее время нормативная документация, регламентирующая требования к минеральным порошкам для органоминеральных смесей, нормирует лишь два показателя качества, относящиеся к физико-механическим свойствам асфальтового вяжущего – водостойкость и набухание образцов. Учитывая существенную роль АВВ в формировании структуры асфальтобетона, определенный интерес на стадии подбора состава композита представляет установление влияния на указанные свойства используемого минерального порошка.

Для этой цели после подбора рационального состава АВВ, содержащего исследуемые минеральные порош-

Таблица 1

Наполнитель	Количество центров $q \cdot 10^3$, мг-экв/г				Σ
	Основания по Льюису	Кислоты по Бренстеду	Основания по Бренстеду	Кислоты по Льюису	
Цеолит	2,314	11,079	4,298	4,681	22,372
Керамзит	0,153	9,37	9,022	1,137	19,682
Известняк	0,234	5,818	3,911	4,619	14,582

Таблица 2

Наименование показателя	Величина показателя для наполнителя			
	Цеолит	Перлит	Керамзит	Известняк
Предел прочности при сжатии, МПа, при:				
0°C	5,1	6,4	6,6	6,2
20°C	3,9	4,9	4,2	4
50°C	3,7	3,6	3,6	3,4
Водостойкость	0,92	0,89	0,9	0,9

ки, по стандартной методике были изготовлены серии образцов, на которых определяли значения физико-механических характеристик. Некоторые результаты проведенных исследований представлены в табл. 2.

Как видно, генезис применяемого минерального порошка оказывает непосредственное влияние на прочностные характеристики асфальтовых вяжущих, поскольку полученные результаты явились подтверждением существующих теорий [5, 6].

Высокие значения прочности АБВ достигаются при использовании порошков из перлита и цеолита. Более того, эти же наполнители характеризуются наибольшими истинными удельными поверхностями. Подобное обстоятельство позволяет предположить, что применение правильно подобранных пористых минеральных порошков обеспечит эффективную работу асфальтобетонных покрытий в более широком температурном диапазоне.

В связи с этим определение прочностных показателей при 0 и 50°C обуславливает объективную оценку влияния рассматриваемых наполнителей на свойства АБВ. Результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о стабильности прочностных показателей асфальтовяжущего при использовании цеолитового порошка, поскольку снижение его прочности в пределах эксперимента составило 27%, в то время как для АБВ, содержащего порошки перлита, керамзита и известняка, прочность снизилась на 43, 45 и 46% соответственно.

Следует отметить, что при высокотемпературных испытаниях образцов АБВ наибольшую прочность показали составы с цеолитовым наполнителем.

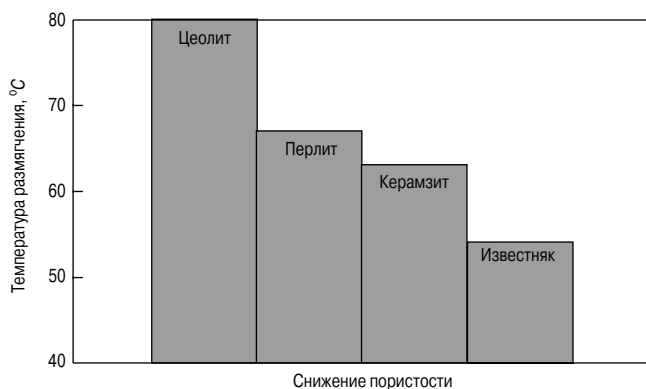


Рис. 3. Температура размягчения систем битум-наполнитель

Для пористых наполнителей весьма актуальным является вопрос водостойкости, в связи с этим для образцов АБВ с различными порошками определяли указанную характеристику по стандартным методикам.

Максимальная величина водостойкости – 0,92 получена для образцов на цеолитовом наполнителе; для образцов, содержащих перлитовый порошок, водостойкость составила 0,89; у керамзита и известняка величина указанного показателя 0,9.

Обобщение полученных данных позволяет утверждать, что порошки из перлита, и в особенности цеолита, оказывают позитивное влияние на эксплуатационные свойства АБВ. Стабильное сохранение прочности композита при высокой температуре и обеспечение трещиностойкости при низкой, наиболее выраженной при использовании цеолитосодержащего порошка, свидетельствуют о высокоэффективном структурировании битума.

Следует отметить, что перечень исследованных свойств характеризует только качественные показатели АБВ. Наиболее достоверная оценка эксплуатационной надежности разрабатываемых рецептур асфальтобетона возможна лишь при проведении испытаний, максимально полно отражающих особенности эксплуатации дорожных покрытий.

Дорожная одежда, как и большинство строительных материалов, в реальных условиях эксплуатации фактически никогда не работает на одноосное сжатие. Гораздо чаще в покрытии возникают изгибающие моменты, обуславливающие работу слоя материала на растяжение или сжатие при изгибе. Способность сопротивляться подобным нагрузкам – залог эффективной работы покрытия в процессе эксплуатации. Тем не менее в настоящее время нормативная документация не предъявляет существенных требований к деформативным показателям АБВ, хотя согласно современным представлениям [7] установлена важность оценки деформационных характеристик как асфальтовяжущего вещества, так и асфальтобетона.

В связи с этим дополнительно, для оценки влияния исследуемых наполнителей на упругопластические свойства АБВ были проведены динамические испытания по методике [8], заключающиеся в установлении величины предельной деформации в момент разрушения и динамического модуля упругости образцов-балочек размером 40×40×160 мм. Испытания проводили при показателях температуры 0, 20 и 50°C.

Усредненные результаты испытаний образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Показатель	Вид наполнителя											
	Известняк			Керамзит			Перлит			Цеолит		
	Температура испытания образцов, °С											
	0	20	50	0	20	50	0	20	50	0	20	50
Предельная деформация в момент разрушения ϵ , см	0,36	разрушены в момент нагружения	0,38	разрушены в момент нагружения	разрушены в момент нагружения	разрушены в момент нагружения	0,51	0,54	0,62	0,49	0,61	0,67
Динамический модуль упругости E , МПа	1,53		2,05				2,31	2,35	2,47	2,28	2,34	2,5

Необходимо отметить, что из-за специфики определения деформационных показателей не все образцы-балочки из асфальто вяжущего позволили зарегистрировать предельную деформацию и динамический модуль упругости. Например, образцы, содержащие порошки известняка и керамзита, при 20 и 50°C разрушились до возникновения регистрируемой деформации на испытательном стенде. В то же время образцы с цеолитовым и перлитовым наполнителями оказались работоспособными во всем диапазоне принятых для испытания значений температуры.

Указанное свидетельствует о том, что сформированные адсорбционно-сольватные оболочки на границе раздела битум – пористый наполнитель сохраняют свою эластичность в широком диапазоне температуры. В связи с этим есть основание предполагать, что размер пор минеральных порошков таков, что не происходит деления битума на фракции с обогащением поверхности наполнителя асфальтенами. Весьма высока вероятность частичной фильтрации мальтеновой составляющей битума по порам и капиллярам порошка с последующим возникновением демпфирующего эффекта и обратной миграции летучих компонентов битума.

Список литературы

1. Салл М., Ткаченко Г.А. Введение пористого компонента в мелкозернистые дорожные бетоны // *Строительные материалы*. 2009. № 2. С. 29–31.
2. Борисенко Ю.Г., Борисенко О.А. Использование керамзитовой пыли в составе легких асфальтобетонов // *Строительные материалы*. 2007. № 9. С. 47–49.
3. Борисенко Ю.Г., Солдатов А.А., Яшин С.О. Битумно-минеральные композиции, модифицированные высокодисперсными отсевами дробления керамзита // *Строительные материалы*. 2009. № 1. С. 62–63.
4. Танабе К. *Твердые кислоты и основания*. М.: Мир, 1973. 183 с.
5. Железко Т.В., Железко Е.П. Структура и свойства асфальто вяжущих // *Известия вузов. Строительство*. 1997. № 3. С. 35–42.
6. Рыбьев И.А. *Асфальтовые бетоны*. М.: Высшая школа, 1969. 399 с.
7. Руденский А.В., Галкин А.С. Исследование деформативных свойств асфальтовых вяжущих // *Дороги и мосты*. 2008. № 20/2. С. 262–272.
8. Руденский А.В. Современный метод проектирования состава асфальтобетона по асфальтовому вяжущему // *Дороги и мосты*. 2009. № 21/1. С. 201–207.

Все это обуславливает способность АБВ, содержащего цеолитовые или перлитовые порошки, к достаточным высоким деформациям, что в итоге обеспечит эффективную работу конечного композита – асфальтобетона.

Полученные результаты можно объяснить высокой активностью удельной поверхности пористых порошков, контактирующей с битумом, а также образованием на границе раздела эластичных адсорбционно-сольватных оболочек битума. Кроме того, установлено, что увеличение пористости коррелирует с динамикой изменения прочностных показателей асфальто вяжущего при 0 и 50°C.

Совокупный анализ экспериментальных данных позволяет сделать заключение о перспективности использования порошков цеолита и перлита в качестве наполнителей эффективных асфальто вяжущих.

В силу того, что микроструктура и свойства асфальто вяжущих непосредственно связаны между собой, полученные закономерности изменения их свойств от вида применяемых минеральных порошков обеспечат проектирование рациональных рецептур асфальтобетонов.

Представленные исследования выполнены в рамках реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 гг.

References

1. Sall M., Tkachenko G.A. Introduction of a porous component in fine-grained road concrete. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2009. No. 2. Pp. 29–31 (in Russian).
2. Borisenko Ju.G., Borisenko O.A. Use of a ceramsite dust as a part of light asphalt concrete. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2007. No. 9. Pp. 46–49 (in Russian).
3. Borisenko Ju.G., Soldatov A.A., Jashin S.O. The bituminous and mineral compositions modified by high-disperse eliminations of crushing of expanded clay. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2009. No. 1. Pp. 62–63 (in Russian).
4. Tanabe K. *Tverdye kisloty i osnovaniya [Firm acids and bases]*. M.: Mir. 1973. 183 p. (in Russian).
5. Zhelezko T.V., Zhelezko E.P. Structure and properties of the asphalt knitting. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*. 1997. No. 3. Pp. 35–42 (in Russian).
6. Ryb'ev I.A. *Asfal'tovye betony [Asphalt concrete]*. M.: Vysshaja shkola. 1969. 399 p. (in Russian).
7. Rudenskij A.V., Galkin A.S. Research of deformation properties of the asphalt knitting. *Dorogi i mosty*. 2008. No. 20/2. Pp. 262–272 (in Russian).
8. Rudenskij A.V. Modern method of design of composition of asphalt concrete on the asphalt knitting. *Dorogi i mosty*. 2009. No. 21/1. Pp. 201–207 (in Russian).

Ю.Г. БОРИСЕНКО, канд. техн. наук, М.С. ИОНОВ, канд. эконом. наук,
С.О. КАЗАРЯН, инженер, Е.В. ГОРДИЕНКО, инженер

Северо-Кавказский федеральный университет (355028, Ставрополь, ул. Пушкина, 1)

Щебеночно-мастичные асфальтобетоны модифицированные высокодисперсными отсевами дробления керамзита и перлита

Представлены результаты экспериментальных исследований физико-механических свойств щебеночно-мастичных асфальтобетонов (ЩМА), модифицированных стабилизирующими добавками на основе высокодисперсных отсевов дробления керамзита и перлита. Показана возможность модификации минерального наполнителя ЩМА высокодисперсными отсевами дробления керамзита, что позволит эффективно решить проблему стабилизации смеси и экономии минерального наполнителя. Совокупный анализ экспериментальных данных позволил сделать заключение о перспективности использования порошков цеолита и перлита в качестве наполнителей эффективных асфальтобязующих.

Ключевые слова: щебеночно-мастичный асфальтобетон, стабилизирующая добавка, отсевы дробления керамзита и перлита, дорожные покрытия.

Yu.G. BORISENKO, Candidate of Technical Sciences, M.Ch. IONOV, Candidate of Economic Sciences, S.O. KAZARYAN, engineer, E.V. GORDIENKO, engineer, The North-Caucasus Federal University (1 Pushkin str., Stavropol, 355028, Russian Federation)

Crushed Stone-Mastic Asphalt Concretes Modified with Highly Dispersed Siftings of Claydite and Perlite Crushing

Results of the experimental study of physical-and-mechanical properties of crushed stone-mastic asphalt concretes (CMSC) modified with stabilizing additives on the basis of highly dispersed siftings of claydite and perlite crushing are presented. The possibility of modifying the mineral filler of CMSC with highly dispersed siftings of claydite crushing and, as a result, the possibility to solve the problem of mix stabilization and mineral filler saving are shown. The combined analysis of the experimental data makes it possible to come to conclusion about prospectiveness of using the zeolite and perlite powders as fillers for efficient asphalt binders.

Keywords: crushed stone-mastic asphalt concrete, stabilizing additive, siftings of claydite and perlite crushing, road pavement.

Рост деформаций, выбоин, повышенное трещинообразование, колейность дорожных асфальтобетонных покрытий в РФ являются прямым следствием резкого увеличения интенсивности движения транспорта и возросших нагрузок на дорожное полотно. Снижение эксплуатационных характеристик в свою очередь обуславливает снижение межремонтных сроков и долговечности асфальтобетонных покрытий. Внедрение новых дорожно-строительных материалов, обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, является одним из эффективных направлений решения этой проблемы.

Щебеночно-мастичный асфальтобетон (ЩМА) в настоящее время перспективный дорожно-строительный материал, который довольно успешно справляется с этими проблемами.

ЩМА появился в конце 1960-х гг. в Германии и вскоре время стал широко использоваться в других странах. В России щебеночно-мастичный асфальтобетон применяется с начала 2000-х гг. Положительные качества щебеночно-мастичных асфальтобетонов, перспективы его совершенствования и применения вызывают высокий научный и практический интерес у многих современных отечественных и зарубежных ученых. В нашей стране изучением составов, свойств, структуры и технологии щебеночно-мастичных асфальтобетонов активно занимались Г.Н. Кирюхин, Е.А. Смирнов, В.М. Карамышева, Л.А. Горелышева, М.Б. Сокальская, В.М. Юмашев и другие ученые [1–4].

ЩМА обладает жесткой каркасной структурой, состоящей в основном из крупного заполнителя фракций 10–20 мм (70–80%), а пустоты между отдельными зернами заполняет мастика, состоящая из дробленого песка (5–20%), минерального порошка (10–20%), битума (6–7,5%) и стабилизирующей добавки (0,2–0,5%).

Именно за счет своей структуры, высокого содержания крупного заполнителя и мастики для щебеночно-мастичного асфальтобетона характерны следующие свой-

ства: прекрасная износостойкость, устойчивость к старению, напряжениям сдвига при повышенных значениях эксплуатационной температуры; шероховатая текстура поверхности и, как следствие, хорошее сцепление с колесами автомобиля; повышенная водонепроницаемость и трещиностойкость при деформациях и механических воздействиях транспортных средств на покрытие.

Однако несмотря на все плюсы, у данного материала имеются недостатки. Так как температурный режим укладки и количество используемого битума в ЩМА выше, чем у обычных горячих асфальтобетонов, наблюдается и повышенное вытекание связующего из смеси на всех технологических этапах – в процессе приготовления, хранения в бункере-накопителе, транспортировки и укладки смеси. Для борьбы с этим негативным фактором используют различные стабилизирующие добавки, которые благодаря своим свойствам адсорбируют неструктурированный битум и позволяют ему удерживаться на поверхности зерен щебня, предотвращая его стекание. Широко применяемыми добавками для снижения показателя стекаемости являются Viator, Torcel, Genicel, Technocel 1004 и др., которые импортируют из-за рубежа, что повышает общую стоимость ЩМА. Используются и отечественные стабилизаторы типа Хризотоп, Гасцел, СД-3 ГБЦ и др.

В настоящее время отечественными учеными активно ведутся исследования в направлении разработки новых эффективных добавок, снижающих стекание ЩМА. Например, В.В. Ядыкиной и Н.П. Кузьмой исследовалась возможность использования в качестве стабилизирующих добавок волокнистых отходов промышленности [5–6]. С.К. Илиополовым, С.А. Черновым, П.О. Дармодехиным и др. показана возможность применения Ргэп и Forta для снижения расслаивания смесей ЩМА [7]. В.В. Бабковым, Г.Т. Ханнановой, И.Б. Струговцом и др. предложено использовать в составах ЩМА пиритные огарки [8]. Известны отдельные попытки применить в качестве таких стабилизаторов керамзит, перлит, асбест и др.

Таблица 1

Материалы	Удельная масса, г/см ³	Удельная поверхность, см ² /г	Истинная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Пористость, %
Отсевы дробления керамзита	2,57	5280	0,67	0,88	36
Отсевы дробления перлита	2,24	6453	0,53	0,28	42

Таблица 2

Наименование показателя ЩМА-10	Состав 1 (ЩМА-10, стабилизирующая добавка на основе отсевов дробления керамзита)	Состав 2 (ЩМА-10, стабилизирующая добавка на основе отсевов дробления перлита)	Состав 3 (ЩМА-10, наполнитель, модифицированный отсевами дробления керамзита)	Состав 4 (ЩМА-10, стабилизирующая добавка Viator)	Значение показателя согласно ГОСТ 31015–2002
Пористость минеральной части, %	16	16	17	16	15–19
Остаточная пористость, %	3	3	4	2,9	2–4,5
Водонасыщение, об. %, образцов, отформованных из смесей	1,82	1,6	2,3	1,65	1,5–4
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее: при 20°C при 50°C	4,6 1,9	3,8 1,4	3,9 1,4	4,2 1,8	2,5 0,7
Показатель стекания вяжущего, %, не выше:	0,13	0,1	0,12	0,11	0,2

По мнению авторов, одним из перспективных направлений решения рассматриваемой проблемы является включение в составы смесей ЩМА высокодисперсных порошковых отсевов дробления искусственных пористых заполнителей, например керамзита или перлита. Возможность применения таких порошковых материалов в качестве стабилизирующих добавок для ЩМА обосновывается следующими соображениями:

- керамзит и перлит эффективно сорбируют битум, что обуславливается высокой избирательной фильтрацией вяжущего в поры материала;
- высокодисперсные порошковые отсевы дробления пористых материалов, таких как керамзит или перлит, по ряду основных параметров (зерновому составу, удельной поверхности и др.) соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к минеральным порошкам для асфальтобетонов. Поэтому существует возможность частичной замены минерального порошка в смесях ЩМА на такие отсевы дробления, что позволит повысить стабильность смесей и одновременно сэкономить минеральный порошок;
- использование высокодисперсных отсевов дробления доступных пористых заполнителей (керамзита, перлита) способствует некоторому снижению стоимости ЩМА.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований, проведенных по двум направлениям:

- *первое* – влияние использования высокодисперсных отсевов дробления керамзита и перлита в качестве стабилизирующих добавок для ЩМА;
- *второе* – возможности применения высокодисперсных отсевов дробления искусственных пористых заполнителей (на примере керамзита) как стабилизирующей добавки в составе модифицированного этими отсевами минерального порошка ЩМА.

С целью решения поставленных задач были запроектированы составы ЩМА-10 (ГОСТ 31015–2002), включающие: минеральный наполнитель из гранитного щебня фракций 5–10 мм и песка из отсевов дробления щебня; наполнитель – активированный дроблением известняковый минеральный порошок; вяжущее – нефтяной дорожный битум марки БНД 60/90. В качестве стабили-

зирующих добавок использовали высокодисперсные отсевы дробления керамзита марки 600 фракций менее 0,16 мм и перлита марки 100 фракций менее 0,16 мм, полученные в результате измельчения в лабораторной шаровой мельнице. Свойства высокодисперсных отсевов дробления керамзита и перлита представлены в табл. 1.

В ходе реализации первого направления исследований экспериментально было установлено оптимальное содержание в ЩМА предложенных высокодисперсных отсевов дробления. Оптимальное содержание высокодисперсных отсевов керамзита как стабилизирующей добавки для ЩМА составило 2,5 мас. % сверх минеральной части смеси (состав 1, табл. 2), оптимальное содержание отсевов перлита – 1 мас. % сверх минеральной части смеси (состав 2, табл. 2).

Для сравнения приготавливали смеси стандартного состава ЩМА-10 с использованием хорошо зарекомендовавшей себя стабилизирующей добавки Viator (состав 4, табл. 2).

Выбранная технология приготовления смесей: битум и минеральный наполнитель разогревали до 165–170°C, затем добавляли минеральный порошок и стабилизирующую добавку, после чего все компоненты смешивали в лабораторном смесителе до получения однородной массы. Испытания смесей и образцов исследуемых ЩМА проводили в соответствии с ГОСТ 31015–2002. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Согласно данным экспериментальных исследований выявлено, что предложенные композиции отвечают требованиям ГОСТа и имеют достаточно высокие физико-механические показатели.

Применение предложенных добавок эффективно влияет на стабильность исследуемых смесей. Так, наиболее низким показателем стекания вяжущего (0,1%) обладают смеси ЩМА, включающие отсевы дробления перлита. Это обусловлено повышенными пористостью и удельной поверхностью высокодисперсных отсевов перлита. Показатель стекаемости вяжущего в смесях с отсевами дробления керамзита составил 0,13%, а со стандартной добавкой Viator имеет промежуточное значение (0,11%).

Наиболее высокие показатели прочности при сжатии при 20°C (R_{20}) и теплостойкости (прочность при сжатии

при 50°C, R₅₀) зафиксированы у образцов ЩМА, включающих отсева дробления керамзита. Самой высокой водостойкостью, которую оценивали по водонасыщению, обладают ЩМА с отсевами дробления перлита. Физико-механические показатели ЩМА с добавкой Viator занимают промежуточное положение. На величину показателей остаточной пористости и пористости минеральной части отформованных образцов исследуемых составов тип используемой стабилизирующей добавки практически не влияет (составы 1, 2 и 4, табл. 2).

При разработке второго направления — исследования возможности применения высокодисперсных отсевов дробления керамзита как стабилизирующей добавки в составе минерального порошка ЩМА оптимизировали содержание высокодисперсных отсевов дробления керамзита в наполнителе щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей. В результате проведенных исследований установлено, что замена 20% минерального порошка в смеси на высокодисперсные отсева керамзита является оптимальной. Данные испытаний предложенного состава ЩМА приведены в табл. 2 (состав 3).

Анализируя результаты полученных экспериментальных данных, следует отметить, что все физико-механические показатели модифицированного отсевами дробления керамзита ЩМА (состав 3, табл. 2) несколько уступают аналогичным показателям ЩМА со стабилизирующей добавкой Viator (состав 4, табл. 2), но полностью соответствуют нормативным значениям. Показатель стекания вяжущего ЩМА, модифицированного отсевами дробления керамзита, имеет достаточно низкое значение (0,12%) и близок к показателю стекания ЩМА с добавкой Viator (0,11%).

Выводы

1. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что предложенные порошковые материалы (высокодисперсные отсева дроб-

ления керамзита и перлита), обладающие высокопористой структурой, за счет избирательной фильтрации достаточно эффективно сорбируют и удерживают битум, распределяя его равномерно на поверхности минерального заполнителя по всему объему смеси, и могут успешно и эффективно применяться в качестве стабилизирующих добавок для щебеночно-мастичных асфальтобетонов. ЩМА, изготовленные с их использованием, обладают хорошей устойчивостью к расслоению и низкими показателями стекания. Выявлено, что применение отсевов дробления перлита в наибольшей степени влияет на снижение показателя стекания вяжущего смеси ЩМА. Применение отсевов дробления керамзита в качестве стабилизирующей добавки для ЩМА в большей мере способствует повышению прочности и теплоустойкости получаемого материала.

2. Показана возможность эффективной замены части минерального порошка ЩМА на высокодисперсные отсева дробления керамзита, которые выступают как в роли наполнителя смеси, так и в роли стабилизирующей добавки, что позволяет получать щебеночно-мастичные асфальтобетоны с физико-механическими свойствами, полностью удовлетворяющими нормативным требованиям.
3. Применение предложенных пористых высокодисперсных материалов в щебеночно-мастичных асфальтобетонах позволит отказаться от дорогостоящих импортных и отечественных стабилизирующих добавок. Модификация минеральных порошков ЩМА высокодисперсными отсевами дробления керамзита не только поможет решить проблему расщавления смеси, но и обеспечит экономию дефицитного во многих регионах минерального порошка, что в совокупности дает возможность снизить общую себестоимость щебеночно-мастичного асфальтобетона.

Список литературы

1. Кирюхин Г.Н., Смирнов Е.А. *Покрyтия из щебеночно-мастичного асфальтобетона*. М.: Элит, 2009. 176 с.
2. Костин В.И. *Щебеночно-мастичный асфальтобетон для дорожных покрытий*. Н. Новгород.: ННГАСУ, 2009. 66 с.
3. Данильян Е.А., Асельдеров Б.Ш., Печеный Б.Г. Оптимизация качества асфальтобетонов с прерывистой гранулометрией заполнителей // *Строительные материалы*. 2012. № 1. С. 54–55.
4. Савельев А.Н. Влияние введения полимеров в состав комплексной добавки на свойства щебеночно-мастичных асфальтобетонов // *Строительные материалы*. 2013. № 10. С. 36–37.
5. Ядыкина В.В., Куцына Н.П. Применение волокнистых отходов промышленности в производстве щебеночно-мастичных асфальтобетонов // *Строительные материалы*. 2007. № 5. С. 28–29.
6. Ядыкина В.В., Гридчин А.М., Тоболенко С.С. Стабилизирующая добавка для щебеночно-мастичного асфальтобетона из отходов промышленности // *Строительные материалы*. 2012. № 8. С. 64–66.
7. Илиополов С.К., Мардиросова И.В., Чернов С.А., Дармодехин П.О. Модифицированная щебеночно-мастичная асфальтобетонная смесь дисперсно-армирующей добавкой FORTA // *Науковедение*. 2012. № 3. С. 1–9.
8. Аминов Ш.Х., Струговец И.Б., Ханнанова Г.Т., Недовенко И.В., Бабков В.В. Использование пиритного огарка в качестве минерального наполнителя в асфальтобетонах // *Строительные материалы*. 2007. № 9. С. 42–43.

References

1. Kiriukhin G.N., Smirnov E.A. *Pokrytiia iz shchebenochnomastichnogo asfal'tobetona [Coverings from stone-mastic asphalt concretes]*. M.: Elit. 2009. 176 p. (in Russian).
2. Kostin V.I. *Shchebenochno-mastichnyi asfal'tobeton dlia dorozhnykh pokrytii [Stone-mastic asphalt concretes for pavings]*. N. Novgorod.: NNGASU. 2009. 66 p. (in Russian).
3. Danil'ian E.A., Asel'derov B.Sh., Pechenyi B.G. Optimization of quality of asphalt concrete with discontinuous granulometry of fillers. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2012. No. 1. Pp. 54–55 (in Russian).
4. Savel'ev A.N. Influence of injection of polymers into the composition of a complex additive on properties of stone-mastic asphalt concretes. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 10. Pp. 36–37 (in Russian).
5. Yadykina V.V., Kutsyna N.P. Application of fibrous waste of the industry in production of stone-mastic asphalt concretes. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2007. No. 5. Pp. 28–29 (in Russian).
6. Yadykina V.V., Gridchin A.M., Tobolenko S.S. A stabilizing additive for crushed stone-mastic asphalt concrete from industrial waste. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2012. No. 8. Pp. 64–66 (in Russian).
7. Iliopolov S.K., Mardirosova I.V., Chernov S.A., Darmodekhin P.O. The modified stone-mastic asphalt concrete mix dispersno-reinforcing additive of «FORTA». *Naukovedenie*. 2012. No. 3. Pp. 1–9 (in Russian).
8. Aminov Sh.Kh., Strugovets I.B., Khannanova G.T., Nedovenko I.V., Babkov V.V. Use of a pyritic candle end as a mineral filler in asphalt concrete. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2007. No. 9. Pp. 42–43 (in Russian).

УДК 691.115

В.В. БАБКОВ¹, д-р техн. наук, Р.Ш. ДИСТАНОВ¹, канд. техн. наук; В.А. ИВЛЕВ², канд. техн. наук, Начальник городской дорожно-строительной лаборатории г. Уфа; И.Б. СТРУГОВЕЦ³, канд. техн. наук, главный инженер; М.Э. НЕСТЕРЕНКО⁴, инженер-проектировщик

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

² МБУ «Служба заказчика и технического надзора по благоустройству городского округа город Уфа Республики Башкортостан» (450006, Республика Башкортостан, г. Уфа, бульвар Ибрагимов, 84)

³ ОАО «Башкиравтодор» (450078, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Кирова, 128а)

⁴ Проектно-конструкторская фирма «Moshe Pear» (г. Хайфа, Израиль)

Применение арочных сталефибробетонных малопролетных строений в конструкциях засыпных мостов и возможности их усиления

Перспективным направлением в строительстве малых водопропускных сооружений являются малопролетные арочные засыпные мосты, позволяющие заменить водопропускные трубы и малопролетные балочные мосты, обладающие совокупностью достоинств этих сооружений и исключающие их недостатки. Повышение надежности и долговечности конструкций арочных засыпных мостов можно достичь с использованием сталефибробетона, обладающего высокой усталостной выносливостью и ударостойкостью, высокой трещиностойкостью, морозостойкостью, водонепроницаемостью по сравнению со стандартным бетоном как составляющей железобетона. Одним из наиболее эффективных способов решения задачи усиления железобетона, в том числе и сталефибробетона, повышения эксплуатационной надежности и долговечности является усиление криволинейных звеньев арок засыпных мостов углеродными волокнами.

Ключевые слова: сталефибробетонные арочные конструкции, трещины, углеродные волокна.

V.V. BABKOV¹, Doctor of Technical Sciences, R.Sh. DISTANOV¹, Candidate of Technical Sciences, V.A. IVLEV², Candidate of Technical Sciences, I.B. STRUGOVETS³, Candidate of Technical Sciences, chief engineer; M.E. NESTERENKO⁴, design engineer

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

² MBU «Service of the Customer and Technical Supervision on Improvement of the City District the City of Ufa of the Republic of Bashkortostan» (84 Ibragimov Boulevard, Ufa, Bashkortostan, 450006, Russian Federation)

³ OAO «Bashkiravtodor» (128a Kirov street, Ufa, Bashkortostan, 450078, Russian Federation)

⁴ Design and engineering firm «Moshe Pear» (Haifa, Israel)

The Use of Arched Steel Fiber Reinforced Concrete Short-Span Structures in the Construction of Earthfill Bridges and Available Reinforcement Options

A promising direction in the construction of small culverts are sediment -span arched bridges that allow to replace culverts and -span girder bridges, which have a set of advantages of these structures and excluding their disadvantages. Improving the reliability and durability of structures arched bridges sediment can be achieved with the use of steel fiber reinforced concrete structures having a high fatigue strength and impact resistance, high crack resistance, frost resistance, water resistance compared to standard concrete as a component of concrete. One of the most effective ways to address the objectives of strengthening reinforced concrete, including steel fiber reinforced concrete structures, improve operational reliability and durability is to strengthen the links of curved arches of bridges sediment carbon fibers.

Keywords: steel fiber reinforced concrete arch structures, crack, carbon fiber.

В настоящее время в связи с увеличением транспортных нагрузок на инженерные сооружения автомобильных дорог возникла потребность в повышении эксплуатационной надежности и долговечности сборных железобетонных конструкций, применяемых при строительстве автомобильных дорог.

В автодорожном строительстве для пересечения малых и средних водотоков проектируются и возводятся одноочковые, многоочковые трубы и малопролетные балочные мосты. При строительстве балочных мостов под опирание пролетных строений устраиваются береговые опоры, конуса насыпей подходов которых в значительной степени перекрывают отверстие моста, что требует увеличения размеров пролетного строения. Помимо этого, в балочных мостах подвижная динамическая нагрузка воздействует непосредственно на пролетное строение, что совместно с неблагоприятным влиянием сезонных климатических воздействий (температурные перепады, агрессивные противогололедные реагенты, попеременное замораживание и оттаивание, замачивание-осушение, выщелачивание бетона и влияние других негативных факторов) являются основными

причинами преждевременного износа дорожных конструкций. Ситуация усугубляется введением в действие с 01.01.2008 г. повышенных нагрузок от автомобильных средств А14, НК-100 (ГОСТ Р 52748–2007 «Дороги автомобильные общего пользования. Нормативные нагрузки, расчетные схемы нагружения и габариты приближения»). В определенной мере решением данной проблемы является устройство засыпных водопропускных сооружений, т. е. сооружений, конструкции которых находятся в составе насыпи дорог. В этом случае уменьшается, а при значительных высотах насыпи исключается негативное динамическое воздействие от временных подвижных нагрузок. К таким сооружениям относятся, в частности, одно-, многоочковые водопропускные трубы. Определенным недостатком водопропускных труб является сужение поперечного сечения вертикальными стенками, затрудняющими свободный пропуск воды в условиях ледохода, карчехода.

Перспективным направлением в строительстве малых водопропускных сооружений являются малопролетные арочные засыпные мосты, позволяющие заменить водопропускные трубы и малопролетные балоч-



Рис. 1. Возведенные малопролетные засыпные мосты в Республике Башкортостан: а – трехшарнирный арочный мост пролетом 6 м (г. Янаул, лето 2007 г.); б – двухпролетный арочный мост пролетом 2×4 м (г. Бирск, лето 2007 г.)

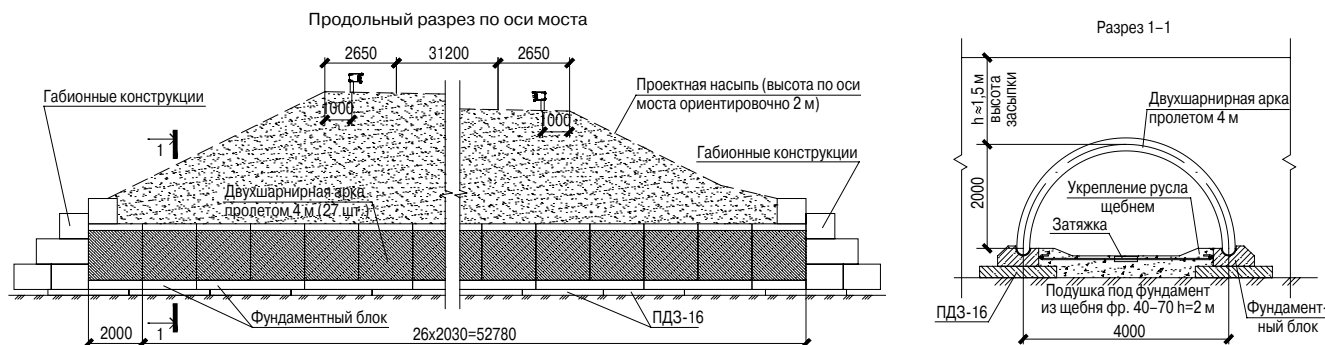


Рис. 2. Схема двухшарнирного засыпного арочного моста пролетом 4 м

ные мосты, обладающие совокупностью достоинств этих сооружений и исключаящие их недостатки. Арочные конструкции по сравнению с балочными мостами и многоочковыми водопропускными трубами при одинаковом отверстии и одинаковой водопропускной способности имеют пониженную материалоемкость по расходу железобетона до двух раз.

Повышения надежности и долговечности конструкций арочных засыпных мостов можно достичь путем использования сталефибробетона, обладающего высокой усталостной выносливостью и ударостойкостью, высокой трещиностойкостью, морозостойкостью, водонепроницаемостью по сравнению со стандартным бетоном как составляющей железобетона. Сталефибробетон является композиционным материалом, состоящим из цементно-бетонной матрицы с равномерным (дисперсным) распределением по ее объему ориентированных или хаотично расположенных волокон (стальных фибр) [1, 2].

Звенья малопролетных засыпных арочных мостов работают преимущественно на внецентренное сжатие, что является главной особенностью статики арочных конструкций, а именно, в несущих внецентренно-сжатых элементах – сталефибробетонных арках, растянутая зона сечений арочных конструкций в условиях совместного действия изгибающего момента и продольной сжимающей силы существенно разгружается нормальными напряжениями сжатия от действия продольной сжимающей силы, что позволяет реализовать сталефибробетон как самостоятельный конструкционный материал в сборных элементах малопролетных засыпных арочных мостов.

Экономический эффект при производстве конструкций сталефибробетонных арок достигается в значительной мере за счет снижения трудозатрат на стадии изготовления до 25–30% (исключение затрат на изготовление и установку пространственных арматурных каркасов сложного радиального очертания) и металлоемкости (удельного расхода стали на 10–15% за счет

полного или частичного отказа от использования стержневой арматуры) и по сравнению с аркой в стержневом армировании. Кроме того, исключается брак при налаженной технологии производства сталефибробетонных арок по сравнению со стержневым армированием, так как в условиях стандартных режимов виброформования конструкций имеет место смещение гибких арматурных каркасов от проектного положения. Это приводит к существенному занижению толщины защитного слоя бетона, его ускоренному повреждению, коррозии рабочей арматуры и значительному снижению несущей способности, и соответственно, срока службы конструкции.

При стержневом варианте армирования арочных конструкций необходимо двойное радиальное армирование в силу того, что эпюра изгибающих моментов в сечениях конструкции имеет знакопеременный характер. Защитный слой бетона в данном случае составляет 25–30 мм, что при относительно малой толщине арочной конструкции существенно снижает несущую способность сечения и предопределяет повышенный удельный расход стали.

В настоящее время нормативно-техническая документация по сталефибробетону, в том числе и СП 52-104–2006 («Сталефибробетонные конструкции») ограничивает применение сталефибробетона в монолитных полах промышленных зданий; дорожных и аэродромных покрытиях; обделках каналов и тоннелей; в производстве сборных водоотводных лотков; покрытиях проезжей части автомобильных дорог и мостов; в несущих конструкциях, работающих на внецентренное сжатие при расположении продольной сжимающей силы в пределах высоты поперечного сечения. При значении эксцентриситета продольной сжимающей силы относительно центра тяжести сечения e_0 за пределами поперечного сечения $e_0 > h/2$ (h – высота сечения элемента), сталефиброармирование рекомендуется применять при соответствующем обосновании. К таким конструкциям, работающим на внецентренное сжатие при $e_0 > h/2$, от-

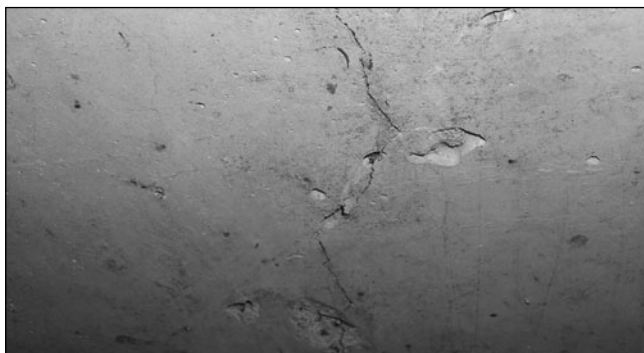


Рис. 3. Характер трещинообразования на внутренней поверхности конструкции засыпного арочного моста пролетом 4 м, преимущественно в коньковой части

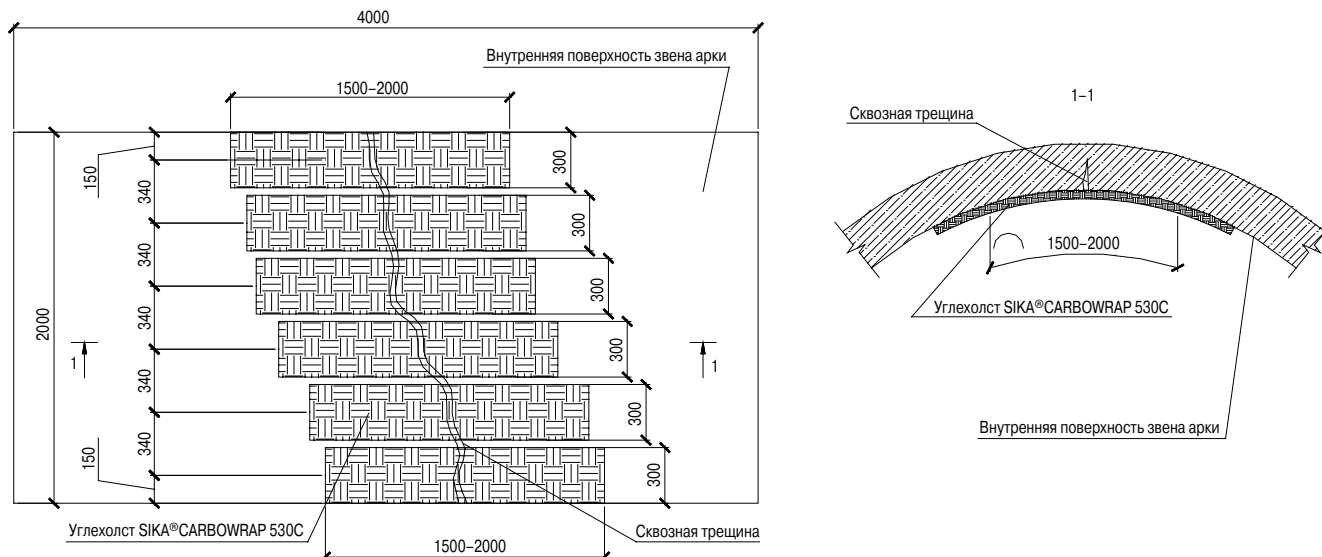


Рис. 4. Схема усиления по внутренней поверхности звеньев арок углеполотнами SIKА®CARBOWRAP 530C длиной 1500–2000 мм с их расстановкой при шаге холстов 340 мм

носятся арки малопролетных засыпных железобетонных мостов [3, 4].

Специалистами кафедры «Строительные конструкции» теоретически была доказана возможность применения сталефибробетона как самостоятельного конструкционного материала в арочных конструкциях, работающих на внецентренное сжатие. Была разработана методика расчета внецентренно-сжатых несущих сталефибробетонных конструкций и даны рекомендации по их проектированию и технологии изготовления, что послужило дальнейшему развитию этого направления.

Расширение области применения сталефибробетонных конструкций позволило в период 2003–2008 гг. впервые в России спроектировать, изготовить и испытать сталефибробетонные звенья засыпных арочных мостов пролетом 4 и 6 м. Результаты испытаний на стенде ГУП «БашНИИстрой» (г. Уфа) подтвердили расчетные уровни несущей способности конструкций и позволили реализовать сталефибробетонные арки пролетом 4 и 6 м при толщине стенки 25 см под высоту насыпи до 8 м в дорожном строительстве Республики Башкортостан.

На ЗЖБИ ГУП «Башкиравтодор» по разработанным конструктивным решениям освоено производство звеньев двух- и трехшарнирных арочных мостов пролетом 4 и 6 м в сталефибробетоне и комбинированном армировании.

В 2005–2008 гг. подразделениями ГУП «Башкиравтодор» возведены сталефибробетонные арочные мосты на автодорогах I и II категории в Бакалинском, Бирском, Уфимском, Янаульском районах Республики

Башкортостан (рис. 1). При осмотре этих сооружений после пяти-шести лет эксплуатации не выявлено каких-либо существенных повреждений, что подтверждает хорошее эксплуатационное состояние конструкций.

В период проектирования и строительства (2003–2008 гг.) засыпного арочного моста пролетом 4 м на автомобильной дороге северного обхода жилого микрорайона Затон (Ленинский р-н, г. Уфа) несущие сталефибробетонные арочные конструкции рассчитывались на действующие в тот момент подвижные нагрузки А11 (двуосная тележка с нагрузкой на ось 11 т) и одиночная НК-80 (четырёхосный трейлер общим весом 80 т) согласно требованиям СНиП 2.05.03–84* «Мосты и трубы». Технические характеристики моста приведены в таблице. Схема засыпного арочного моста пролетом 4 м приведена на рис. 2.

Позднее в России введены новые нормативные документы ГОСТ Р 52748–2007 «Дороги автомобильные общего пользования. Нормативные нагрузки, расчетные схемы нагружения и габариты приближения» (дата введения 01.01.2008) и СП 35.13330.2011 «Мосты и трубы» (дата введения 20.05.2011), которые повышают требования к грузоподъемности автодорожных мостов до нагрузок А14 и НК-100 [5].

На стадии строительства моста пролетом 4 м на автомобильной дороге северного обхода жилого микрорайона Затон были нарушены требования производства работ по возведению насыпи из песчано-гравийной смеси. Движение строительной техники по данному арочному мосту происходило как на стадии отсыпки насыпи подходов, так и на этапе неполной высоты отсыпанной

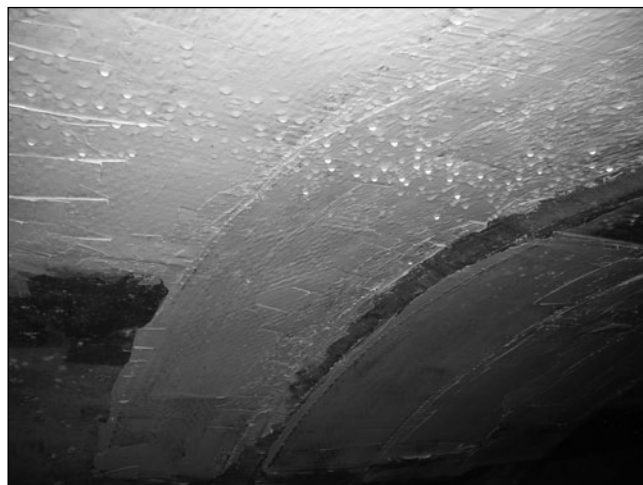


Рис. 5. Усиление арочных пролетных строений автодорожного моста для пропуска повышенной нормативной нагрузки углеродным волокном фирмы SIKА®

Категория дороги на участке проектирования	I
Габарит моста	Г 34,5
Схема моста	1×4 м
Общая длина	10 м
Расчетная скорость на дороге	120 км/ч
Число полос движения	6
Ширина земполотна на мосту	36,5 м
Ширина проезжей части на мосту	31,2 м
Ширина обочин	2,65 м
Продольный уклон проезжей части	0‰
Поперечный уклон проезжей части	20‰

насыпи (высота формирующейся насыпи в период строительства составляла 1,5–2 м от низа арок, а проектная высота насыпи составляет 4,5–5 м), что не обеспечивало равномерного распределения временных нагрузок от строительной техники и стало причиной образования трещин. Кроме того в этот же период через данный арочный засыпной мост проходил маршрут доставки сверхтяжелого груза – 156-тонного трансформатора. Трансформатор был погружен на трейлер (длина автопоезда с тягачом превышала 16 м), а общий вес составил 190 т.

При осмотре арочного моста пролетом 4 м и шириной 54,78 м (27 двухшарнирных арок длиной 2 м) на 23 арках были выявлены трещины с шириной раскрытия до 0,3–0,5 мм. Трещины наблюдались в средней части моста (в области движения строительной техники) в коньковом сечении звеньев арок по прямой или косой линии от торца к торцу арки (рис. 3). На двух крайних звеньях моста со стороны входного и выходного оголовка трещины не обнаружены. Косина трещин в значительной мере предопределялась неравномерностью осадки опор фундаментов и депланацией сечений отдельных звеньев арок, в силу большой абсолютной величины перемещений грунтового основания под опорами.

Одним из наиболее эффективных способов решения задачи усиления железобетона, в том числе и сталефибробетона, учитывая стесненные условия производства работ, является усиление криволинейных звеньев арок углеродными волокнами.

В 2010 г. были выполнены работы по структурному усилению звеньев арок системой внешнего армирова-

ния, путем установки (наклейки) в зоне повреждений (по внутренней поверхности растянутой зоны арок) высокопрочных, высокомодульных холстов из углеродного волокна фирмы SIKА®. Механические характеристики углеродных волокон SIKА® CARBOWRAP 530C составляют: прочность при растяжении – 4000 МПа, модуль упругости при растяжении 240000 МПа.

Необходимость в усилении конструкций и восстановлении эксплуатационной надежности засыпного арочного моста связана с повреждениями (трещинами) по внутренней поверхности звеньев арок, преимущественно в коньковом сечении конструкции.

Производство работ по усилению и ремонту трещин углепластиковыми элементами звеньев засыпного арочного моста было выполнено специализированной организацией ООО «Башстройсервис», имеющей значительный опыт проведения подобного вида работ.

Программа по восстановлению несущей способности, путем усиления сталефибробетонных конструкций углеродными волокнами в целях повышения эксплуатационной надежности и долговечности звеньев арок включает следующие основные мероприятия:

1. Зачистка, обеспыливание поверхности в местах усиления конструкции;
2. Воздушная продувка трещин;
3. Закрытие (инъектирование) устья трещин (повреждений) ремонтными составами (низковязкими гидрофильными композициями) на цементной основе с активными химическими добавками;
4. Нанесение на восстановленную поверхность полимерной грунтовки SIKА EPOCEM MODUL. Данную операцию следует выполнять после завершения нанесения выравнивающего состава и его высыхания. Для пропитки (обеспыливания) зачищенной поверхности бетона перед наклейкой углепластиковых холстов следует также использовать состав эпоксидной смолы SIKА EPOCEM MODUL.
5. Нанесение адгезионного слоя – эпоксиполиуретанового клея SIKADUR® – 330.
6. Повышение несущей способности звеньев арок до необходимого уровня путем установки внешнего армирования однослойными сетками из углеродных тканых полотен SIKА® CARBOWRAP 530C в виде локальных лангет (холстов) шириной 300 мм и длиной 1500–2000 мм. Схема усиления углеполотнами SIKА® CARBOWRAP 530C с их расстановкой при шаге холстов 340 мм приведена на рис. 4. После предварительной подготовки наклейка производится в один слой укладками. Обеспечение совместности деформаций, включения в работу углехолстов и перераспределения нагрузки на элементы усиления (вос-

приятия растягивающих усилий) достигается их качественной приклейкой к основе усиливаемой конструкции (звеньев арок).

7. Нанесение «запечатывающего» слоя — эпоксиполиуретанового клея SIKADUR® — 330.

Усиленные звенья арок приведены на рис. 5.

На данной стадии эксплуатации углеродные волокна не имеют признаков отрыва и отслоения от усиливаемой поверхности бетона арок.

Список литературы

1. Бабков В.В., Струговец И.Б., Недосеко И.В., Дистанов Р.Ш. и др. Сталефибробетонные конструкции в автомобильном строительстве Республики Башкортостан // *Строительные материалы*. 2006. № 3. С. 50–53.
2. Бабков В.В., Комохов П.Г., Аминов Ш.Х., Недосеко И.В., Дистанов Р.Ш. и др. Сталефибробетон в производстве и применении конструкций засыпных арочных мостов и водопропускных труб на автодорогах // *Строительные материалы*. 2008. № 6. С. 64–67.
3. Бабков В.В., Недосеко И.В., Аминов Ш.Х., Дистанов Р.Ш. и др. Водопропускные трубы и малопролетные засыпные арочные мосты на основе сталефибробетона в автомобильном строительстве // *Бетон и железобетон*. 2009. № 2. С. 4–6.
4. Бабков В.В., Недосеко И.В., Ивлев В.А., Дистанов Р.Ш., Струговец И.Б. Фибробетон в производстве железобетонных изделий (Часть I) // *Мир дорог*. 2011. № 55. С. 33–36.
5. Бабков В.В., Недосеко И.В., Ивлев В.А., Дистанов Р.Ш., Струговец И.Б. Автомобильные засыпные арочные мосты на основе сталефибробетона (Часть II) // *Мир дорог*. 2011. № 56. С. 54–56.

В настоящее время ведется систематическое освидетельствование усиленных сталефибробетонных звеньев действующего арочного моста пролетом 4 м под повышенные автомобильные нагрузки (возраст эксплуатационных арок составляет семь–восемь лет), которое подтверждает высокую эффективность применения углеродного волокна в качестве внешнего усиления поврежденных строительных конструкций и эксплуатационную надежность.

References

1. Babkov V.V., Strugovets I.B., Nedoseko I.V., Distanov R.Sh. i dr. Steel fiber concrete construction in the road building of the Republic of Bashkortostan. *Stroitel'nye materialy [Construction materials]*. 2006. No. 3. Pp. 50–53 (in Russian).
2. Babkov V.V., Komokhov P.G., Aminov Sh.Kh., Nedoseko I.V., Distanov R.Sh. i dr. Steel fiber concrete in the production and application of structures filling arch bridges and culverts on roads. *Stroitel'nye materialy [Construction materials]*. 2008. No. 6. Pp. 64–67 (in Russian).
3. Babkov V.V., Nedoseko I.V., Aminov Sh.Kh., Distanov R.Sh. i dr. Culverts and Sediment-span arch bridges based steel fiber concrete in road construction. *Beton i zhelezobeton*. 2009. No. 2. Pp. 4–6 (in Russian).
4. Babkov V.V., Nedoseko I.V., Ivlev V.A., Distanov R.Sh., Strugovets I.B. Fiberconcrete in manufacturing concrete products (Part I). *Mir dorog*. 2011. No. 55. Pp. 33–36 (in Russian).
5. Babkov V.V., Nedoseko I.V., Ivlev V.A., Distanov R.Sh., Strugovets I.B. Road sediment arched bridges based steel fiber concrete (Part II). *Mir dorog*. 2011. No. 56. Pp. 54–56 (in Russian).

ООО «Ставропольское коммунальное проектирование»



Разработка проектно-сметной документации для строительства зданий и сооружений, инженерных коммуникаций.

Виды услуг:

- техническое обследование зданий и сооружений;
- разработка комплексной проектной документации на капитальный ремонт, реконструкцию и новое строительство.
- деятельность в области архитектуры;
- инженерно-техническое проектирование;
- геолого-разведочные и геофизические работы;
- геодезическая и картографическая деятельность;
- деятельность в области стандартизации и метрологии.
- архитектурная деятельность.

Низкие цены, высокое качество выполненных работ.

Мы ценим свой имидж.

ООО «Ставропольское коммунальное проектирование», 355029, Ставрополь, пр. Кулакова, 18.

Тел.: (8652) 39-03-72.

E-mail: stavkommunproekt@mail.ru

Реклама

А.А. СТРУКОВ¹, генеральный директор; А.В. КОЧЕТКОВ², д-р техн. наук;
С.Ю. АНДРОНОВ³, канд. техн. наук, директор

¹ ООО «ДорТехИнвест» (123007, Москва, Хорошевское шоссе, 40)

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, Пермь, Комсомольский проспект, 29)

³ Поволжский учебно-исследовательский центр «Волгодортранс» (Саратов, 410054, Политехническая ул., 77)

Применение ферментного стабилизатора «Дорзин» в дорожном строительстве

Рассмотрены вопросы применения ферментного стабилизатора Дорзин в дорожном строительстве, что позволяет значительно сократить использование минеральных вяжущих и каменных материалов. При строительстве сложных объектов препарат может эффективно сочетаться с другими стабилизаторами грунта. Это органический продукт, полученный путем ферментации патоки сахарной свеклы; является экологически безопасным материалом; может применяться в широком диапазоне погодных и климатических условий. Проявляет положительные качества при укреплении особенно тонкодисперсных грунтов, содержащих не менее 15–20 мас. % частиц, проходящих через сито 0,13 мм. Эффект от его применения основан на воздействии компонентов стабилизатора на активную часть грунта с учетом особенностей коллоидных и глинистых частиц. Препарат является сильным катализатором и поверхностно-активным веществом, резко понижает количество прочно связанной воды в грунте, оптимальная влажность уменьшается на 1–3%, что обеспечивает более высокие значения плотности при равных условиях уплотнения. При конструировании дорожных одежд с его применением достигается сокращение объемов использования каменных материалов (щебень, песок) и минеральных вяжущих.

Ключевые слова: ферментный стабилизатор Дорзин, сокращение расхода минеральных вяжущих и каменных материалов, поверхностно-активное вещество, повышение плотности.

A.A. STRUKOV¹, General Director; A.V. KOCHETKOV², Doctor of Technical Sciences, S.Yu. ANDRONOV³, Candidate of Technical Sciences, Director

¹ ООО «DorTechInvest» (40 Khoroshevskoye Hwy, Moscow, 123007, Russian Federation)

² The Perm National Research Polytechnic University (29 Komsomolsky Ave., Perm, 614990, Russian Federation)

³ The Volga Educational-Research Center «Volgodortrans» (77 Politeknicheskaya str., Saratov, 410054, Russian Federation)

The Use of Ferment Stabilizer “Dorzin” in Road Construction

Issues of the use of the ferment stabilizer “Dorzin” in road construction is considered; it makes it possible to significantly reduce the use of mineral binders and stone materials. In the course of construction of complicated objects this preparation can be effectively combined with other soil stabilizers. This organic product obtained by fermentation of sugar beet treacle is an ecologically safe material which can be used within the wide range of weather and climatic conditions. It shows the positive qualities when strengthening especially finely dispersed soils containing not less than 15–20 mass% of particles passing through the sieve of 0.13 mm. Effect of its use is based on the impact of components of the stabilizer on the active part of soil with accounting of colloid and clay particles. The preparation is a strong catalyst and surfactant, it sharply reduces the quantity of firmly bound water in soil that ensures higher values of density under equal conditions of compacting. Its use in designing road pavements makes it possible to reduce volumes of stone materials applied (crushed stone and sand) and mineral binders.

Keywords: ferment stabilizer Dorzin, reduction of mineral binders and stone materials consumption, surfactants, increase of density.

Одним из приоритетных направлений стратегии развития транспортной системы России до 2030 г. является увеличение объемов дорожного строительства с целью обеспечения доступа всех граждан Российской Федерации к транспортным услугам. Для выполнения поставленных задач существует большое количество дорогостоящих и энергоемких технологий. Однако во многих странах мира широко используются инновационные технологии, применение которых приводит к сокращению расходов в сравнении с использованием стандартных технологий строительства и ремонта автомобильных дорог.

Развитие дорожного строительства связано с созданием дорожных одежд из монолитных покрытий, состоящих из органоминеральных и бетонных смесей. Их составляющие — битум и цемент являются весьма дорогими компонентами. С целью уменьшения необходимого количества вяжущих и повышения прочности и качества органоминеральных и цементобетонных смесей используют примеси типа поверхностно-активных веществ и катализаторов. Подобный процесс происходит и в технологии использования грунтов в дорожном строительстве. Для их укрепления целесообразно применять активные стабилизаторы, которые позволяют значительно сократить использование минеральных вяжущих и каменных материалов при проектировании и строительстве автомобильных дорог.

Стабилизаторы — это широкий класс разных по составу и происхождению веществ, которые в малых дозах по-

ложительно влияют на формирование свойств дорожно-строительных материалов за счет активизации физико-химических и оптимизации технологических процессов. Эти вещества используются почти на всех технологических этапах строительства автомобильных дорог, начиная с сооружения земляного полотна и заканчивая строительством твердых покрытий, искусственных инженерных сооружений и обустройством автомобильных дорог.

Стабилизаторы могут быть различного происхождения, они отличаются по свойствам, но их объединяет то, что они увеличивают прочность, влагостойкость и морозостойкость, и можно рассматривать как витамины, которые стимулируют не только физико-химические процессы аналогично катализаторам, но и улучшающие качество и эффективность механико-технологических процессов.

Современное эффективное дорожное строительство невозможно без применения технологий стабилизации грунтов. Данные технологии применяются во всем мире более 30 лет, в России они пока находят достаточно ограниченное применение.

Использование стабилизаторов грунтов при строительстве автомобильных дорог позволяет:

- снизить себестоимость строительства дорожного полотна от 25 до 40% за счет уменьшения объемов поставок каменных материалов (щебень, песок) и минеральных вяжущих;
- сократить средние сроки строительства более чем вдвое за счет уменьшения объемов работ;

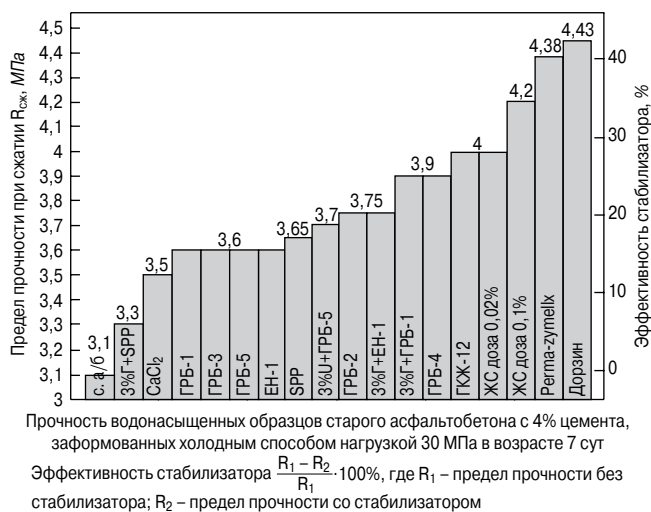


Рис. 1. Достигнутые результаты предела прочности при сжатии для различных стабилизаторов, применяемых в РФ: У – добавка для укрепления грунтов; г – глина; с.а/б – старый асфальтобетон; названия известных стабилизаторов грунтов

- повысить качество и долговечность дорожного полотна [1–3];
- обеспечить однородность физико-механических свойств (в показателях разброса – дисперсии и коэффициенте вариации) [4];
- снизить риск недостижения целей и требований технических регламентов, нормативных документов и контрактной документации [5–8, 9–12].

В настоящее время существует более 50 технологий стабилизации грунтов, в основном разработанных в США и ЕЭС. В США построено более 3000 км дорог (штаты Аляска, Айдахо, Миссури, Калифорния, Сан-Диего, Пенсильвания и т. д.) с применением технологий стабилизации грунтов. В Республике Казахстан в 2007–2008 гг. построен по этой технологии и успешно эксплуатируется участок дороги I категории Астана–Петропавловск через курортный город Боровое 55 км.

В РФ за последние 8 лет построены и эксплуатируются участки автомобильных дорог в Ставропольском крае, в Московской, Липецкой, Нижегородской, Белгородской и Оренбургской областях. В целом в РФ вследствие существующих административных барьеров и инерционности в дорожном хозяйстве технологии стабилизации грунтов используются только на небольших (экспериментальных) участках.

Достигнутые результаты по пределам прочности при сжатии для различных стабилизаторов, применяемых в РФ, приведены на рис. 1.

В последнее время данная тема широко обсуждается, однако практические действия осуществляются крайне медленно. Следует отметить в качестве основных причин торможения принятия этой технологии крайне агрессивное противодействие ее продвижению на основе административного ресурса в начале 2000-х гг., неприятие дорожниками в территориальных органах управления.

С учетом национальных интересов страны и обеспечения максимального эффекта от внедрения технологий стабилизации грунтов представляется целесообразно реализовывать мероприятия по четырем основным направлениям.

1. Уточнение нормативной правовой базы в сфере дорожного строительства, направленной на использование технологий стабилизации грунтов при строительстве и ремонте автомобильных дорог всех категорий.

2. Проведение централизованных комплексных исследований и разработка оптимальной технологии ста-

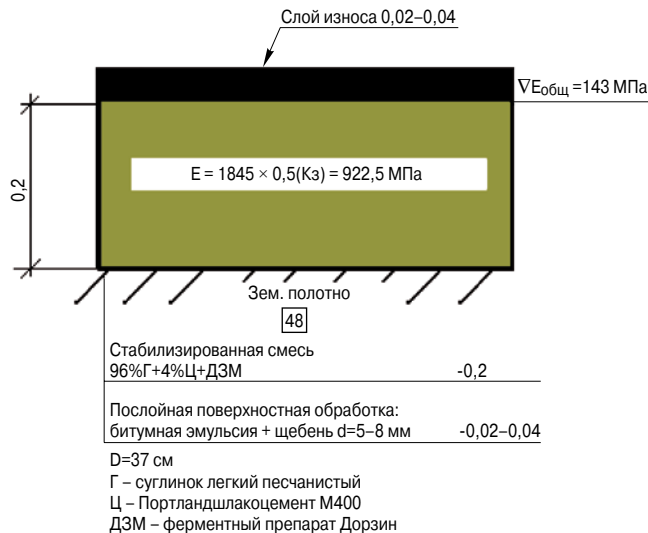


Рис. 2. Конструкция дорожной одежды

билизации грунтов для каждого региона РФ. Предполагается, что каждый тип грунта требует особого подхода (использования различных рецептур, возможно, нескольких стабилизаторов и т. д.). Эти исследования с привлечением ведущих отечественных и зарубежных специалистов необходимы для того, чтобы исключить технические ошибки и столкновение коммерческих интересов при реализации отдельных проектов. Проведение таких работ позволит создать оптимальные технологии стабилизации грунтов (обеспечения однородности свойств) и определить наиболее оптимальные стабилизаторы для российских условий.

Компанией ООО «ДорТехИнвест» разработаны варианты дорожных одежд с конструктивными слоями из укрепленных местных грунтов с ионным стабилизатором для использования их при строительстве автомобильных дорог в г. Сочи при подготовке к зимним Олимпийским играм 2014 г.

В процессе строительства автомобильной дороги Джубга–Сочи создается большое количество автомобильных тоннелей, из которых уже извлечены десятки млн м³ пород, в основном состоящих из мергелей и аргиллитов. В результате возникают проблемы по их использованию. Предлагаемая технология позволяет их разрешить, что должно привести в будущем к сокращению объемов поставки инертных материалов для строительства дорог в г. Сочи на 80%. Это благоприятно скажется на стоимости и экологических аспектах строительства. Аналогичные исследовательские работы необходимо провести и для грунтов автомобильных дорог Москва–Санкт-Петербург, ЦКАД, М-1 и других крупных проектов.

3. Создание производства стабилизаторов грунта в России. Важно, чтобы, например к 2015 г. до 80–90% стабилизаторов грунтов, используемых при дорожном строительстве, приходилось на отечественную продукцию. Это вопрос и национальной безопасности, и экономики ресурсов. Из числа существующих стабилизаторов необходимо выбрать наиболее востребованные и технологически подходящие для российских условий и организовать их производство внутри страны.

4. Проведение программы обучения инженерно-технического персонала дорожно-строительных организаций основам технологии стабилизации грунтов.

Компания «ДорТехИнвест» в рамках исполнения федеральных целевых программ «Развитие транспортной системы России (2010–2015 гг.)» и «Развитие города Сочи как горно-климатического курорта

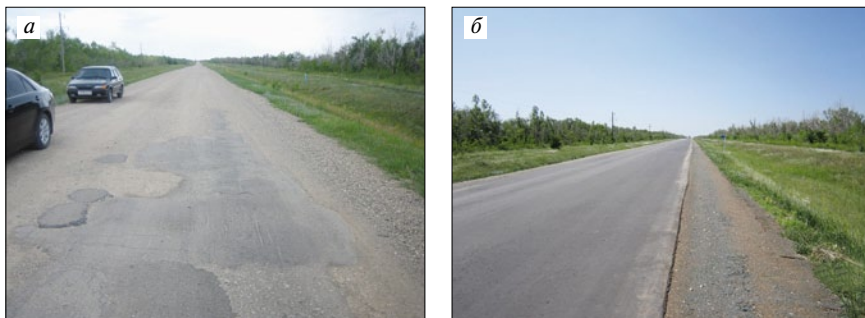


Рис. 3. Автомобильная дорога Беляевка–Междуречье: а – август 2011 г.; б – май 2012 г.

(2006–2014 гг.)» предлагает технологию с использованием ионного стабилизатора ферментного препарата Дорзин для применения в практике дорожного строительства в регионах РФ.

Данный препарат обеспечивает требуемые механико-технологические параметры, экологически безопасен, превосходит своих конкурентов по соотношению цены и качества, апробирован в разных регионах РФ (в Ставропольском крае, Липецкой, Нижегородской, Белгородской и Оренбургской областях). При строительстве сложных и уникальных объектов данный препарат может эффективно сочетаться с другими стабилизаторами грунта. Этот органический энзимный продукт, полученный путем ферментации патоки сахарной свеклы и являющийся экологически безопасным материалом, может применяться в широком диапазоне погодных и климатических условий. Высококонцентрированный фермент существенно активизирует процессы укрепления дорожно-строительных материалов цементом, проявляет положительные качества при укреплении особенно тонкодисперсных грунтов, содержащих не менее 15–20 мас. % частиц, проходящих через сито 0,13 мм. Эффект от его применения основан на воздействии компонентов стабилизатора на активную часть грунта с учетом особенностей коллоидных и глинистых частиц.

Ферментный препарат не относится к классу реактивных веществ, которые формируют структуру дорожно-строительных материалов, таких как цемент, известь и битум. Его надо рассматривать как активирующие микроэлементы, которые стимулируют не только физико-химические процессы как катализаторы, но и повышают эффективность механико-технологических процессов уплотнения грунтовых сред.

Ферментный препарат является сильным катализатором и сильным поверхностно-активным веществом, которое понижает поверхностное натяжение воды, в результате чего количество прочносвязанной воды в грунте резко сокращается, оптимальная влажность уменьшается на 1–3%, что обеспечивает более высокие значения плотности при равных условиях уплотнения. Он активизирует ионообменные процессы, в результате происходит микроагрегатное структурообразование и искусственное «опесчанивание» грунта. В укрепляемой смеси он оказывает пластифицирующее влияние на физико-химические процессы образования цементного камня, который набирает прочность и одновременно сохраняет высокую деформативность. Наличие ферментных молекул в его составе способствует самозалечиванию возникающих деформаций и автоматическому повышению прочности структуры цементного камня при воздействии внешней нагрузки.

Предлагаемая к рассмотрению технология строительства оснований дорожных одежд с конструктивными слоями из укрепленных грунтов с использованием ферментного препарата проста и эффективна. При его

применении конструируется новая дорожная одежда на основе использования местных грунтовых материалов, находящихся в районе дорожного строительства. Препарат смешивают с водой, вносят в размельченный грунт, который затем утрамбовывают. При сжатии происходит каталитический связывающий процесс, вызывающий сильный цементующий эффект. В результате получается прочная и менее уязвимая к воздействию влаги дорожная одежда. Ферментный препарат работает практически со всеми

видами грунтов. Для строительства 1 км дорожного полотна шириной 8 м и толщиной 20 см требуется 50 л ферментного препарата и 2–4% цемента. Такое дорожное полотно способно выдержать нагрузку на ось 8–11 т.

Пример практической реализации: дорожно-строительные работы по устройству основания методом холодного ресайклинга из грунтоцементной смеси с применением ферментного препарата-стабилизатора Дорзин при ремонте участка а/д Беляевка–Междуречье Беляевского района Оренбургской области.

Технические параметры участка ремонта: техническая категория а/д IV, ширина устраиваемого слоя 8 м, толщина 0,2 м.

Техника, используемая для выполнения работ:

1. Ресайклер BOMAG MPH-122 (ширина фрезы 2,4 м).
2. Распределитель цемента Strewmaster (ширина распределительного механизма 2,4 м).
3. Каток гладковальцовый DYNAPAK CA250 массой 14 т, ширина вальца 2,1 м.
4. Каток комбинированный ДЗ-58 массой 16 т, ширина вальца 2,1 м.
5. Поливомоечная машина с устройством подключения к ресайклеру.
6. Автогрейдер.

Материалы, используемые при выполнении работ: суглино легкий песчанистый; цемент ШПЦ-400 ОАО «Новотроицкий цементный завод»; ферментный препарат Дорзин; вода техническая. Конструкция дорожной одежды приведена на рис. 2.

Состояние автомобильной дороги Беляевка–Междуречье до (а) и после ремонта с применением технологии стабилизации (б) показано на рис. 3.

Области эффективного применения ферментного препарата-стабилизатора:

1. Устройство оснований повышенной прочности из грунтов, укрепленных введением 4–5% цемента с добавкой стабилизатора и 10 мас. % золы уноса.
2. Устройство оснований и покрытий повышенной прочности из местных грунтов, укрепленных введением 4–5% цемента с добавкой стабилизатора и 30–40% продуктов дробления каменных материалов.
3. Устройство нового покрытия из отфрезерованного асфальтогранулята, укрепленного применением 2–2,5% цемента, 1,5–2% битумной эмульсии с добавкой стабилизатора.
4. Устройство сельских дорог и подъездов к фермерским хозяйствам из местных грунтов и гравийно-песчаных смесей, укрепленных введением 2–3% цемента, добавкой стабилизатора и с защитным слоем в виде поверхностной обработки.

Внедрение технологии стабилизации грунтов с использованием ионного стабилизатора в практику дорожного строительства в различных регионах страны, позволит решить вопросы обеспечения дорожными сетями малых городов, поселков и так называемых медве-

жих углов, уменьшить расходы по использованию денежных средств федерального и местных бюджетов, а также сократить сроки строительства и ремонта автомобильных дорог.

Технология производства стабилизатора Дорзин защищена российскими и международными патентами. Разработана и запатентована технология строительства дорожного покрытия на основе природных грунтов Большого Сочи, обеспечивающая соблюдение всех требований МОК и экологических требований.

Разработан и согласован Федеральным дорожным агентством стандарт организации СТО13548260-002-2011

Список литературы

1. Столяров В.В., Зверкова Е.Е., Аникин Ю.М. Оценка надежности нежестких дорожных одежд на основе законов распределения общих модулей упругости // *Дороги и мосты*. 2013. Т. 1. № 29. С. 153–176.
2. Кокодеева Н.Е. Принципы технического регулирования при проектировании дорожных одежд нежесткого типа с применением геоматериалов (на основе теории риска) // *Строительные материалы*. 2011. № 1. С. 25–27.
3. Кочетков А.В., Кокодеева Н.Е., Рапопорт П.Б., Рапопорт Н.В., Шашков И.Г. Состояние современного методического обеспечения расчета и проектирования дорожных одежд // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Охрана окружающей среды, транспорт, безопасность жизнедеятельности*. 2011. № 1. С. 65–74.
4. Кокодеева Н.Е., Кочетков А.В., Янковский Л.В., Аржанухина С.П. Методологические основы оценки риска с учетом требований технического регулирования // *Вестник гражданских инженеров*. 2012. № 6 (35). С. 130–138.
5. Кокодеева Н.Е., Кочетков А.В., Янковский Л.В. Методические подходы реализации принципов технического регулирования в дорожном хозяйстве // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Охрана окружающей среды, транспорт, безопасность жизнедеятельности*. 2011. № 1. С. 44–56.
6. Кокодеева Н.Е., Талалай В.В., Кочетков А.В., Янковский Л.В., Аржанухина С.П. Методологические основы оценки технических рисков в дорожном хозяйстве // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Урбанистика*. 2011. № 3. С. 38–49.
7. Кокодеева Н.Е. Методологические основы оценки технических рисков // *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Технические науки*. 2012. № 28. С. 126.
8. Кокодеева Н.Е. Обеспечение безопасности автомобильных дорог с учетом теории риска // *Строительные материалы*. 2009. № 11. С. 80–81.
9. Кокодеева Н.Е., Столяров В.В. Таможженный союз: нормативное обеспечение // *Стандарты и качество*. 2011. № 8. С. 22–27.
10. Васильев Ю.Э., Борисов Ю.В., Кокодеева Н.Е., Карпеев С.В. Техническое регулирование в дорожном хозяйстве / *Вестник Московского автомобильно-дорожного государственного технического университета*. 2011. № 3. С. 103–108.
11. Кокодеева Н.Е., Столяров В.В., Васильев Ю.Э. Техническое регулирование в дорожном хозяйстве. Саратовский госуд. технический ун-т., 2011.
12. Кокодеева Н.Е., Столяров В.В. Техническому регулированию – да! // *Стандарты и качество*. 2011. № 8. С. 17.

«Материалы каменные и грунты, обработанные цементом с добавкой ферментного препарата Дорзин. Технические условия».

Применение предлагаемой технологии строительства оснований дорожных одежд с конструктивными слоями из укрепленных грунтов с использованием ферментного препарата Дорзин полностью соответствует целям и задачам федеральных законов «О техническом регулировании...», «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений», «Об энергоэффективности...», а также стандартам зеленого экологического строительства [9–12].

References

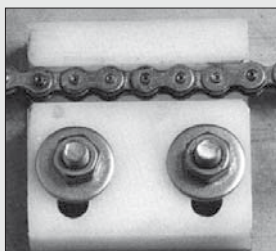
1. Stolyarov V.V., Zverkova E.E., Anikin Yu.M. Evaluation of reliability of non-rigid pavements based on the general laws of distribution of elastic moduli. *Dorogi i mosty*. 2013. T. 1. No. 29. Pp. 153–176 (in Russian).
2. Kokodeeva N.E. Principles of Technical Regulation When Designing the Road Pavement of Non-rigid Type with the Use of Geomaterials (on the basis of the risk theory). *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2011. No. 1. Pp. 25–27 (in Russian).
3. Kochetkov A.V., Kokodeeva N.E., Rapoport P.B., Rapoport N.V., Shashkov I.G. State of modern methodological support design and construction of pavements. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Okhrana okruzhayushchei sredy, transport, bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti*. 2011. No. 1. Pp. 65–74 (in Russian).
4. Kokodeeva N.E., Kochetkov A.V., Yankovskii L.V., Arzhanukhina S.P. Methodological framework for the assessment of risk with regard to the requirements of technical regulations. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*. 2012. No. 6 (35). Pp. 130–138 (in Russian).
5. Kokodeeva N.E., Kochetkov A.V., Yankovskii L.V. Methodical approaches implementing the principles of technical regulation in the road sector. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Okhrana okruzhayushchei sredy, transport, bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti*. 2011. No. 1. Pp. 44–56 (in Russian).
6. Kokodeeva N.E., Talalai V.V., Kochetkov A.V., Yankovskii L.V., Arzhanukhina S.P. Methodological framework for the assessment of technical risks in the road sector. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Urbanistika*. 2011. No. 3. Pp. 38–49 (in Russian).
7. Kokodeeva N.E. Methodological framework for the assessment of technical risks. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki*. 2012. No. 28. Pp. 126 (in Russian).
8. Kokodeeva N.E. Provision of Safety of Auto-Roads Taking the Theory of Risk into Account. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2009. No. 11. Pp. 80–81 (in Russian).
9. Kokodeeva N.E., Stolyarov V.V. Tamozhennyi soyuz: normativnoe obespechenie. *Standarty i kachestvo*. 2011. No. 8. Pp. 22–27 (in Russian).
10. Vasil'ev Yu.E., Borisov Yu.V., Kokodeeva N.E., Karpeev S.V. Technical regulation in the road sector. *Vestnik Moskovskogo avtomobil'nodorozhnogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2011. No. 3. Pp. 103–108 (in Russian).
11. Kokodeeva N.E., Stolyarov V.V., Vasil'ev Yu.E. *Tekhnicheskoe regulirovanie v dorozhnom khozaistve [Technical regulation in the road sector]*. Saratov: Saratovskii gos. tekhnicheskii un-t., 2011. 232 p. (in Russian).
12. Kokodeeva N.E., Stolyarov V.V. Technical Regulation – yes! *Standarty i kachestvo*. 2011. No. 8. P. 17 (in Russian).

Реклама



ООО «Ас-Тик КП»

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



Проблема налипания материала на рабочие поверхности оборудования решена!

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

ППФП-Астики обладают:

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

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

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

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

ООО «Ас-Тик КП» сообщает о начале реализации и продажи практического пособия производственно-технического назначения авторов Кузнецова В.Г., Т.Н. Новиковой, И.П. Кузнецова, Е.В. Кочетова, А.А. Демина на тему «Полимерные противоналипающие футеровочные пластины – Астики – эффективное решение проблемы устранения налипания увлажненных материалов на рабочие поверхности оборудования», объемом 79 стр., форматом А4.

ООО «Ас-Тик КП»

Тел.: (499) 764-37-67 Тел./факс: (495) 718-48-12 E-mail: astik_kp@mail.ru

УДК 622

В.Г. КУЗНЕЦОВ¹, президент, Т.Н. НОВИКОВА¹, генеральный директор,
И.П. КУЗНЕЦОВ¹, коммерческий директор, ООО «Ас-Тик КП»;
Е.В. КОЧЕТОВ², канд. техн. наук

¹ ООО «Ас-Тик КП» (109004, Москва, Тетеринский пер., д. 16)

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

Повышение эффективности использования горно-транспортного и технологического оборудования предприятий цветной металлургии на увлажненных липких материалах

Опыт эксплуатации горно-транспортного и технологического оборудования на предприятиях свидетельствует о том, что при его работе на увлажненных липких породах и сырьевых материалах резко падает производительность оборудования и увеличивается количество внеплановых простоев, связанных с необходимостью очистки рабочих поверхностей от налипших масс. Отечественный и зарубежный опыт по борьбе с налипанием увлажненных липких пород и сырьевых материалов на рабочие поверхности оборудования, работающего в различных горно-геологических, горно-технических и температурно-климатических условиях, показывает, что наиболее эффективным средством устранения (уменьшения) налипания являются полимерные противоналипающие футеровочные пластины (ППФП), изготовленные из низко-, средне-, высоко- и сверхвысокомолекулярных полимеров типа «ППФП-Астики» (Россия), «Супрален» (Германия), «Тивар» (США), «Треллеборг» (Швеция) и др. Накопленный положительный опыт использования ППФП-Астики на предприятиях промышленности строительных материалов, черной и цветной металлургии рекомендуется к широкому внедрению на предприятиях других горнодобывающих и перерабатывающих отраслей народного хозяйства России, государств СНГ и стран Балтии.

Ключевые слова: горно-транспортное и технологическое оборудование, материалы, налипание, полимерная противоналипающая футеровочная пластина-Астики, эффективность.

V.G. KUZNETSOV¹, President, T.N. NOVIKOVA¹, General Director, I.P. KUZNETSOV¹, Commercial Director,
E.V. KOCHETOV², Candidate of Technical Sciences

¹ «As-Tik KP» ООО (16, Teterinskiy, Moscow, 109004, Russian Federation);

² The Moscow State University of Civil Engineering (26 Yaroslavskoye Hwy, Moscow, 129337, Russian Federation)

Enhancement of Efficiency of Using Mountain-Transport and Technological Equipment of Non-Ferrous Metallurgy Enterprises on Wetted Sticky Materials

The experience in operation of mining-transport and technological equipment at the enterprises confirms that when it works in humid sticky rocks and raw materials the performance of equipment falls sharply and the number of unplanned downtime associated with the need to clean working surfaces from adhered masses increases. Domestic and foreign experience in combating sticking acting under different mining-geological, mining-technical, temperature-climatic conditions shows that the most effective means to eliminate (reduce) the sticking is polymer anti-adhering lining plates (PPFP) made of low, medium, high and over high-molecular polymers, such as «PPFP-Astika» (Russia), «Supralen» (Germany), «Tivar» (USA), «Trelleborg» (Sweden) and others. The accumulated positive experience of using PPFP-Astika at the enterprises of construction materials industry, ferrous and nonferrous metallurgy is recommended for wide introduction at the enterprises of other mining and processing industries of Russia, CIS and Baltic countries.

Keywords: mining-transport and technological equipment, materials, sticking, polymer anti-adhering lining plate – Astiki.

Опыт эксплуатации горно-транспортного и технологического оборудования на предприятиях черной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов, угольной промышленности, производства горно-химического сырья, минеральных удобрений и других отраслей свидетельствует о том, что при его работе на увлажненных липких породах и сырьевых материалах резко падает производительность оборудования и увеличивается количество внеплановых простоев, связанных с необходимостью расчистки рабочих поверхностей от налипших масс [1].

Следует отметить, что в большинстве случаев расчистка осуществляется, как правило, при помощи небезопасного тяжелого физического труда.

Отечественный и зарубежный опыт по борьбе с налипанием увлажненных липких пород и сырьевых материалов на рабочие поверхности оборудования (приемно-питающие и перегрузочные устройства вскрышных роторных комплексов непрерывного действия, приемные и накопительные бункеры, весовые бункеры-дозаторы, циклоны, силосы, ковши экскаваторов, кузовы автосамосвалов, платформы железнодорожных думпкаров, стенки вагонов, полувагонов и пр.),

работающего в различных горно-геологических, горно-технических и температурно-климатических условиях, наглядно и убедительно показывает, что наиболее эффективным средством устранения (уменьшения) налипания являются полимерные противоналипающие футеровочные пластины (ППФП), изготовленные из низко-, средне-, высоко- и сверхвысокомолекулярных полимеров типа «ППФП-Астики» (Россия), «Супрален» (Германия), «Тивар» (США), «Треллеборг» (Швеция) и др. [1–9].

Так, на протяжении более 10 лет ППФП-Астики различной молекулярной массой широко и эффективно используются для борьбы с налипанием тонкоизмельченного железорудного концентрата, известняка, бентонитовой глины и шихты на рабочие поверхности технологического оборудования, эксплуатирующегося на фабрике окомкования одного из ведущих предприятий черной металлургии ОАО «Михайловский ГОК» (г. Железногорск Курской области).

Использование ППФП-Астики позволило исключить налипание железорудного концентрата и других сыпучих и кусковатых сырьевых материалов на рабочие поверхности пересыпных устройств и бункеров, умень-

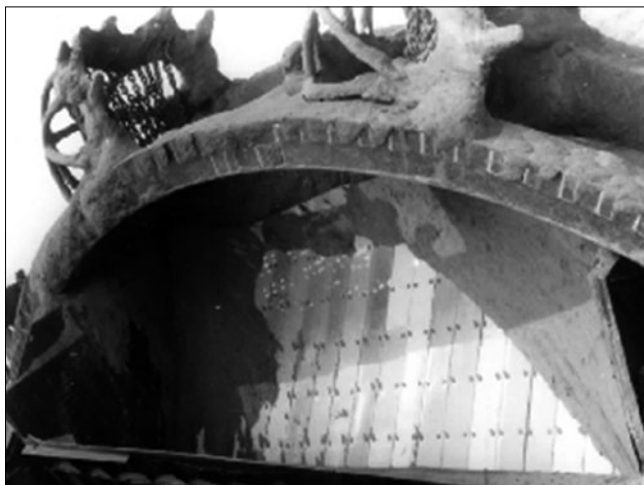


Рис. 1. Общий вид приемно-питающего устройства вскрышного роторного экскаватора ЭРШР-1600 на руднике Вольногорского горно-металлургического комбината (г. Вольногорск, Днепропетровская обл.), оборудованного ППФП-Астики

шить в среднем на 30% внеплановые остановки конвейерного транспорта, повысить стабильность нагрузки на технологических линиях, увеличить в среднем в 1,4 раза пропускную способность узлов, а также ликвидировать тяжелый ручной труд, применявшийся ранее при расчистке узлов, подверженных налипанию.

Все это способствовало поднятию производственных мощностей до проектных значений, которые существенно уменьшались (более чем в 1,5 раза) при работе на увлажненных липких материалах.

Положительный опыт ОАО «Михайловский ГОК» при борьбе с налипанием материалов в настоящее время с успехом переносится на одно из ведущих предприятий по разработке и освоению Курской магнитной аномалии – ОАО «Лебединский ГОК» (г. Губкин Белгородской области).

Аналогичные результаты эффективного внедрения ППФП-Астики получены на ряде предприятий по производству цемента, керамических и силикатных изделий промышленности строительных материалов России и государств СНГ.

Наряду с предприятиями черной металлургии и промышленности строительных материалов следует отметить положительные результаты, полученные при проведении опытно-промышленного внедрения ППФП на предприятиях цветной металлургии: Вольногорском горно-металлургическом комбинате (Украина) и ОАО «Сибирь-Полиметаллы» (Россия). Так, использование высоко и сверхвысокомолекулярных ППФП в приемно-питающих и перегрузочных устройствах вскрышного роторного комплекса непрерывного действия ЭРШР-1600 с теоретической производительностью 5 тыс. м³/ч на руднике комбината позволило увеличить выносную способность ротора на 15%, а пропускную способность перегрузочных воронок и приемных бункеров – в 1,4–1,6 раза за счет устранения налипания вскрышных пород (с толщиной налипшего слоя до 200 мм и максимальной липкостью до 35 кПа) на рабочие поверхности узлов (рис. 1).

Внедрение среднемолекулярных ППФП-Астики в бункерах ОАО «Сибирь-Полиметаллы» увеличило их пропускную способность в 1,4 раза и существенно уменьшило налипание увлажненных материалов на рабочие поверхности устройств.

Однако осуществление модернизации устройств оборудования, работающего на действующих предприятиях, возможно лишь при проведении плановых

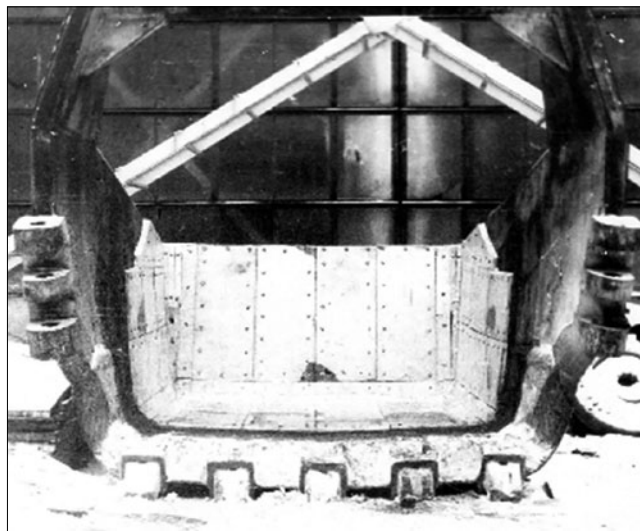


Рис. 2. Общий вид ковша экскаватора-драглайна ЭШ-15/90, оборудованного ППФП-Астики

ремонтов без существенного изменения ранее запроектированных и изготовленных металлоконструкций оборудования, что не позволяет в полной мере использовать эксплуатационные характеристики самого полимерного материала, такие как гидрофобность, износостойкость и ударпрочность, в сочетании с продольными колебаниями пластин, возникающими при определенном их креплении в узлах, в результате чего дополнительно улучшаются и ускоряются процессы очистки.

Все это возможно обеспечить только в заводских условиях при создании нового оборудования. К примеру, в сжатые сроки в течение 5 мес в заводских условиях предприятий по выпуску металлоконструкций было изготовлено 20 новых бункеров, оборудованных средством борьбы с налипанием сырьевых материалов на их рабочие поверхности ППФП-Астики для строящейся технологической линии фабрики окомкования ОАО «Михайловский ГОК» [10].

Дополнительно в условиях рудника Вольногорского горно-металлургического комбината был зафутерован полимерным сверхвысокоизносостойким материалом ковш экскаватора-драглайна ЭШ-15/90 (рис. 2). В результате опытно-промышленных испытаний ковша установлено существенное уменьшение налипания увлажненной породы на его внутренних стенках и днище и увеличение цикловой технической производительности экскаватора-драглайна в среднем на 12%.

Аналогичные результаты были получены в процессе промышленных испытаний ковшей экскаваторов-драглайнов ЭШ-6/45, ЭШ-10/70 и ЭШ-11/70 с футеровкой ППФП и в других горнодобывающих отраслях [8, 11].

Таким образом, для повышения эффективности использования горно-транспортного и технологического оборудования при работе на увлажненных липких горных породах и сырьевых материалах предприятий цветной металлургии целесообразно их рабочие поверхности оборудовать полимерными противоналипающими износостойкими футеровочными пластинами типа ППФП-Астики.

Одновременно накопленный положительный опыт использования ППФП-Астики на предприятиях промышленности строительных материалов, черной и цветной металлургии рекомендуется к широкому внедрению на предприятиях других горнодобывающих и перерабатывающих отраслей народного хозяйства России, государств СНГ и стран Балтии.

Список литературы

1. Кузнецов В.Г., Новикова Т.Н., Кузнецов И.П., Кочетов Е.В. и др. Полимерные противоналипающие футеровочные пластины-Астики – эффективное решение проблемы устранения налипания увлажненных материалов на рабочие поверхности оборудования. М.: ООО «Надежда на Ярцевской», 2013. 79 с.
2. Кузнецов В.Г. Расширение технологических возможностей использования гравитационного ротора при обработке липких горных пород // *Уголь*. 1989. № 6. С. 32–33.
3. Кузнецов В.Г., Ильченко С.В. Облицовочные листы из СВМПЭ против налипания увлажненного материала на горнодобывающем и транспортном оборудовании // *Зарубежный опыт. Промышленность строительных материалов Москвы*. 1992. № 2. С. 31–33.
4. Эйрих В.М., Жуков В.П., Михайлов Е.И., Кузнецов В.Г. и др. Опыт применения полимерных противоналипающих футеровочных пластин на горных предприятиях промышленности строительных материалов // *Строительные материалы*. 2006. № 10. С. 87–88.
5. Кузнецов В.Г., Кузнецов И.П., Копылов С.В. и др. Правильный подбор полимерных противоналипающих футеровочных пластин – залог эффективной эксплуатации технологического оборудования // *Горный журнал*. 2008. № 4. С. 80–81.
6. Кузнецов В.Г., Кузнецов И.П. Повышение эффективности оборудования при добыче, доставке и переработке цементного сырья // *Строительные материалы*. 2008. № 12. С. 14.
7. Кузнецов В.Г., Новикова Т.Н., Кузнецов И.П. Повышение эффективности использования технологического оборудования при транспортировании и перегрузке увлажненного железорудного концентрата и офлюсованных сырых окатышей // *Строительные материалы*. 2010. № 1. С. 22–23.
8. Кузнецов В.Г., Новикова Т.Н., Кочетов Е.В., Кузнецов И.П. Повышение эффективности использования горно-транспортного оборудования тяжелого машиностроения при работе на увлажненных липких породах // *Тяжелое машиностроение*. 2012. № 4. С. 36–38.
9. Кузнецов В.Г., Кузнецов И.П. Повышение качества выпускаемой готовой продукции // *Стандарты и качество*. 2012. № 8. С. 92–93.
10. Кузнецов В.Г., Кузнецов И.П., Бородин А.А. и др. Заводской выпуск бункеров, оборудованных эффективным средством борьбы с налипанием материалов – ППФП-Астики // *Строительные материалы*. 2013. № 5. С. 54–56.
11. Кузнецов В.Г., Кочетов Е.В., Мордухович И.Л. Увеличение технической производительности шагающих драглайнов за счет уменьшения налипания грунта в ковшах // *Уголь*. 1989. № 11. С. 31–32.

References

1. Kuznetsov V.G., Novikova T.N., Kuznetsov I.P., Kochetov E.V. i dr. *Polimernye protivonalipaiushchie futerovochnye plastiny-Astiki – effektivnoe reshenie problemy ustraneniia nalipaniia uvlazhennykh materialov na rabochie poverkhnosti oborudovaniia* [Polymeric antisticking futerovochny plastiny-Astiki – an effective solution of the problem of elimination of sticking of the humidified materials on working surfaces of the equipment]. M.: ООО «Nadezhda na Iartsevskoi». 2013. 79 p. (in Russian).
2. Kuznetsov V.G. Expansion of technological capabilities of use of a gravitational rotor at working off of sticky rocks // *Ugol’*. 1989. No. 6. Pp. 32–33 (in Russian).
3. Kuznetsov V.G., Il’chenko S.V. Oblitsovochnye listy iz SVMPE protiv nalipaniia uvlazhennogo materiala na gorno-dobyvaiushchem i transportnom oborudovanii [Facing sheets from SVMPE against sticking of the humidified material on the mining and transport equipment]. *Zarubezhnyi opyt. Promyshlennost’ stroitel’nykh materialov Moskvy*. 1992. No. 2. Pp. 31–33 (in Russian).
4. Eirikh V.M., Zhukov V.P., Mikhailov E.I., Kuznetsov V.G. i dr. Experience of application of polymeric antisticking lining plates at the mountain enterprises of the industry of construction materials. *Stroitel’nye Materialy [Construction Materials]*. 2006. No. 10. Pp. 87–88 (in Russian).
5. Kuznetsov V.G., Kuznetsov I.P., Kopylov S.V. i dr. The correct selection of polymeric polymeric antisticking lining plates – pledge of effective operation of processing equipment. *Gornyi zhurnal*. 2008. No. 4. Pp. 80–81 (in Russian).
6. Kuznetsov V.G., Kuznetsov I.P. Increase of efficiency of the equipment at production, delivery and processing of cement raw materials. *Stroitel’nye Materialy [Construction Materials]*. 2008. No. 12. Pp. 14 (in Russian).
7. Kuznetsov V.G., Novikova T.N., Kuznetsov I.P. Enhancement of efficiency of the use of production equipment at transportation and reloading of wetted iron-ore concentrate and fluxed damp pellets. *Stroitel’nye Materialy [Construction Materials]*. 2010. No. 1. Pp. 22–23 (in Russian).
8. Kuznetsov V.G., Novikova T.N., Kochetov E.V., Kuznetsov I.P. Increase of efficiency of use of the mining-transport equipment of heavy mechanical engineering during the work on the humidified sticky breeds. *Tiazheloe mashinostroenie*. 2012. No. 4. Pp. 36–38 (in Russian).
9. Kuznetsov V.G., Kuznetsov I.P. Improvement of quality of let-out finished goods. *Standarty i kachestvo*. 2012. No. 8. Pp. 92–93 (in Russian).
10. Kuznetsov V.G., Kuznetsov I.P., Borodin A.A. i dr. Factory Production of Bunkers Equipped with Efficient Means of Struggle with Adhering of Materials – PPFP-Astiki. *Stroitel’nye Materialy [Construction Materials]*. 2013. No. 5. Pp. 54–56 (in Russian).
11. Kuznetsov V.G., Kochetov E.V., Mordukhovich I.L. Increase in technical productivity of walking draglines due to reduction of sticking of soil in ladles. *Ugol’*. 1989. No. 11. Pp. 31–32 (in Russian).

Подписка на электронную версию журнала «Строительные материалы»[®]

<http://ejournal.rifsm.ru/>



Зубёхину Алексею Павловичу – 85 лет

8 февраля 2014 г. исполняется 85 лет со дня рождения академику Российской академии естествознания, общественной Академии проблем эмалирования России, Заслуженному деятелю науки и техники РФ, почетному работнику высшего образования России, победителю Всероссийского конкурса выдающихся ученых в области химии и технологии материалов, доктору технических наук, профессору кафедры технологии керамики, стекла и вяжущих веществ Южно-Российского государственного политехнического университета (Новочеркасского политехнического института) им. М.И. Платова **Алексею Павловичу Зубёхину**.

На долю Алексея Павловича выпало не мало испытаний. Он рано остался без родителей, пережил блокаду Ленинграда, воспитывался в детском доме, добровольно ушел служить в Советскую армию, участвовал в ВОВ, трудовую деятельность начал в 15 лет рабочим.

В 1957 г. А.П. Зубёхин с отличием окончил Новочеркасский политехнический институт по специальности «Технология силикатов». С тех пор трудовая деятельность Алексея Павловича нераз-

рывно связана с родным институтом, где он прошел путь от старшего лаборанта до заведующего объединенной кафедрой технологии керамики, стекла и вяжущих веществ. А.П. Зубёхин известен как крупный ученый в области теории и технологии белого портландцемента, внедренной на Шууровском, Енакиевском, Ангарском, Састюбинском и др. цементных заводах. Его фундаментальные труды по технологии белого портландцемента, керамических материалов, теории и технологии эмали и защитных покрытий получили высокую оценку и практическое воплощение.

При его непосредственном участии была создана перспективная дизайнерская специальность «Технология художественной обработки материалов» (стекла и керамика), разработаны специальные курсы для студентов и преподавателей. Он создал новое научное направление по развитию наукоемких и инновационных ресурсосберегающих технологий тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. В настоящее время А.П. Зубёхин возглавляет научную школу, основанную профессорами И.В. Пономаревым и К.П. Азаровым, получившую признание в России, СНГ и за рубежом, что дало возможность существенно повысить профессиональный уровень профессорско-преподавательского состава кафедры.

Им подготовлено 37 кандидатов технических наук, профессор и доктор технических наук. А.П. Зубёхин – автор 489 опубликованных работ, среди которых 32 авторских свидетельства и патента на изобретение, монографии и учебные пособия. Награжден медалью «За победу над Германией в Великой Отечественной войне 1941–1945 гг.», медалью «Ветеран труда», орденом «Дружбы». В 2013 г. Российская академия естествознания наградила А.П. Зубехина орденом «Трудом и знанием» Европейского научно-промышленного консорциума за признанный мировым сообществом вклад в науку и образования.

Алексею Павловичу Зубёхину присущи активная жизненная позиция, высокая образованность, исключительная доброжелательность, неравнодушие и искреннее желание ученого «докопаться до истины». Не смотря на возраст профессор А.П. Зубехин продолжает участвовать в научной и учебно-методической работе кафедры. Успешно руководит аспирантами и является консультантом трех докторских диссертаций.

Сердечно поздравляем Алексея Павловича Зубехина с юбилеем, желаем здоровья, благополучия, научно-педагогического долголетия, творческого состояния души и планов на будущее, успехов и удач. Мы гордимся и дорожим тем, что многие годы работаем вместе и учимся у него.

Редакция и редакционный совет журнала «Строительные материалы» искренне присоединяется к поздравлениям коллектива кафедры ТКС и ВВ и от души желают Алексею Павловичу Зубёхину долгих лет жизни и реализации творческих планов.

СТРОИТЕЛЬСТВО. АРХИТЕКТУРА
ИНЖЕНЕРНЫЕ РЕШЕНИЯ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

12-15 марта

ВЫБИРАЙ ПАРТНЕРОВ СРЕДИ ЛИДЕРОВ!

ВЫСТАВКА СТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

ЛУЧШАЯ РЕГИОНАЛЬНАЯ ВЫСТАВКА 2011–2012 гг. по тематике «Строительство, отделочные материалы и комплектация» в Южном федеральном округе России во всех номинациях.*

* По данным Общероссийского рейтинга выставок 2011–2012 гг., www.exporating.ru

РОСТОВ-НА-ДОНУ, ПР. М. НАГИБИНА, 30
 тел. (863) 268-77-68, www.vertolexpo.ru

Генеральный информационный спонсор:
Почетный информационный спонсор:

УДК 691.4

А.П.ЗУБЕХИН, д-р техн. наук, Н.Д.ЯЦЕНКО, канд. техн. наук

Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт)
им. М.И. Платова (346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132)

Теоретические основы инновационных технологий строительной керамики

Показано влияние железосодержащих примесей в легкоплавком сырье на физико-механические и декоративные свойства керамических строительных материалов. Описаны технологические способы управления формированием фазового состава обожженной керамики: оптимальное сочетание температуры и среды обжига, введение карбонатных добавок. Методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) установлены качественные и количественные показатели, как самостоятельных железосодержащих фаз, так и в виде твердых растворов и в стеклофазе. Сформулированы рекомендации для получения изделий с заданными технико-эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: инновационные технологии, стеновая керамика, фазовый состав, низкотемпературный обжиг, редуцированный обжиг, цвет, белизна, коэффициент отражения, ядерная гамма-резонансная спектроскопия.

A.P. ZUBEKHIN, Doctor of Technical Sciences, N.D. YATSENKO, Candidate of Technical Sciences
The M.T. Platov South-Russian State Polytechnic University (Novocherkassk Polytechnic Institute)
(132 Prosveshcheniya Str., Novocherkassk, Rostov Region, 346428, Russian Federation)

Theoretical bases of innovative technologies of construction ceramics

The effect of iron-containing impurities in low-melt raw materials on physical-mechanical and decorative properties of ceramic construction materials is shown. Technological methods of control over the formation of the phase composition of burnt ceramics are described. They are an optimal combination of temperature and a burning medium, introduction of carbonate additives. The method of nuclear gamma-resonance spectroscopy (NGRS) makes it possible to determine qualitative and quantitative indicators both of independent iron-containing phases and in the form of solid solutions and in the glass phase. Recommendations for manufacturing products with specified technical-operational properties are formulated.

Keywords: innovative technologies, wall ceramics, phase composition, low-temperature burning, reducing burning, colour, whiteness, reflection coefficient, nuclear gamma-resonance spectroscopy.

В настоящее время сформировалась необходимость расширения сырьевой базы производства керамических стеновых материалов, в том числе за счет использования некондиционных суглинков, опал-кристаллитовых пород — опок [1], а также различных техногенных продуктов и отходов. Вовлечение в производство нетрадиционных видов сырья требует разработки инновационных технологий.

В ряде работ [2–4] отмечается, что истощение запасов высококачественных глин и каолинов, особенно в производстве фаянсовой и санитарно-строительной керамики, обуславливает необходимость применения низкосортных местных глинистых пород или сырьевых материалов, которые не использовались в полной мере из-за низкого качества продукции, получаемой на их основе.

Значительное количество российских и зарубежных исследований посвящено использованию добавок армирующе-упрочняющего действия, в частности, цеолитовых и волластонитосодержащих пород, которые способствуют повышению эксплуатационных свойств строительных керамических материалов [5, 6]. В России месторождения этих пород находятся на территории Западно-Сибирского региона, и они пока не имеют широкого применения. В других регионах России для получения продукции высокого качества из низкосортного глинистого сырья необходима разработка новых эффективных способов, обеспечивающих получение продукции с заданными технико-эксплуатационными и декоративными свойствами.

Как известно, в развитии научных основ керамики большое внимание уделялось технической керамике, а не строительной. До настоящего времени в научной и учебной литературе, содержание и сущность спекания сводятся к описанию объемных изменений, способов спекания и механизма изменения плотности и усадки керамических изделий. Эти процессы могут объяснить сущность спекания технической керамики, протекающей главным образом без химических реакций. Поэтому

до настоящего времени существуют противоречивые мнения как о физико-химических процессах, протекающих при обжиге, так и о фазовом составе, в частности, керамического кирпича.

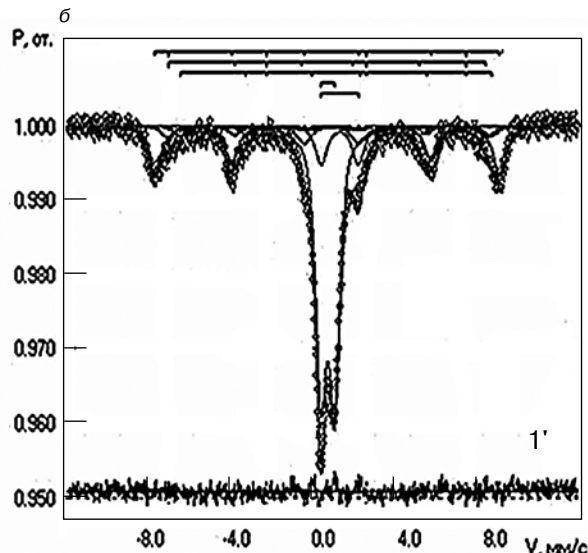
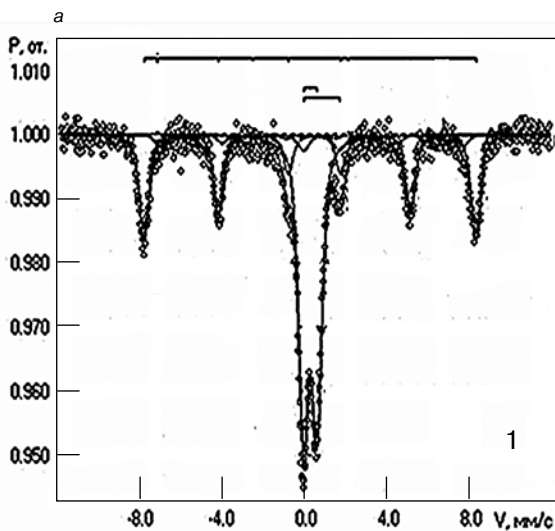
Научная сущность спекания большой группы традиционной керамики на основе глиносодержащих масс, в том числе строительной керамики, особенно в условиях низкотемпературного обжига до 1100°C, характеризуется более сложной совокупностью физических, химических и физико-химических процессов, предопределяющих образование структуры керамического камня и его свойств. При этом под структурой следует понимать не только плотность и строение керамического камня, но и совокупность фазового состава, формирующегося на стадии спекания.

Именно поэтому установление физико-химической сущности процессов, протекающих при спекании, и основополагающих факторов, определяющих возможность управления формированием фазового состава и структуры керамических материалов и их свойствами для разработки инновационных технологий на основе сырьевых материалов с непостоянными химико-минералогическим составом и технологическими свойствами, является исключительно актуальной научно-технической задачей.

В статье описаны инновационные способы получения стеновых керамических изделий, в том числе лицевого кирпича на основе глинистых и глинисто-известковых пород с различным содержанием Fe_2O_3 .

Как известно, в технологии керамического кирпича наиболее распространен низкотемпературный (до 1000°C) обжиг в окислительной среде, который обуславливает физико-технические свойства и цвет.

При обжиге малоизвестковистых каолинито-гидрослюдистых глин Владимировского месторождения Ростовской области и гидрослюдисто-монтмориллонитовых глин Губского месторождения Краснодарского края с содержанием $Fe_2O_3=4,5-5,5\%$ формируется следующий фазовый состав, определен-



ЯГР спектры образцов на основе губской глины, обожженных в средах: а – окислительной, б – восстановительной

ный рентгенофазовым и петрографическим методами: кристаллические фазы β-кварца и гематита α-Fe₂O₃ в количестве около 10% и 3% соответственно. Остальное – рентгеноаморфные метакаолинит Al₂O₃·SiO₂ и стеклофаза, образующаяся из расплава и выполняющая роль связки, способствующей формированию конгломерата, который обеспечивает прочность керамического кирпича.

Таким образом, основной фазой в структуре керамического камня на основе малоизвестковистых глин в количестве около 75% является псевдокристаллический метакаолинит, представляющий собой сильно аморфизированный продукт [7], что не обеспечивает получение керамического кирпича повышенных марок.

Керамический кирпич на основе шихт подобных глин с повышенным содержанием карбонатных компонентов (10–20% CaCO₃) имеет несколько отличающийся фазовый состав. На основе метакаолинита при взаимодействии с CaCO₃ образуются кальций содержащие кристаллические фазы – геленит или анортит.

Образование этих кристаллических фаз, безусловно, способствует повышению прочности кирпича. Также в связи с образованием твердого раствора этих фаз с Fe₂O₃ происходит частичная нейтрализация окрашивающего влияния Fe₂O₃, так как коэффициент отражения (КО) Fe₂O₃=6,5%, а образующихся фаз около 35%.

Учитывая, что для керамического кирпича, особенно лицевого, важны не только физико-технические

свойства, но и цвет, то при разработке инновационных технологий стеновой керамики одним из эффективных способов управления является характер окислительно-восстановительной среды обжига.

Установлено [8, 9], что для получения проектируемого цвета кирпича необходимо обеспечить только окислительную среду, обуславливающую светло-бежевую или розовую окраску керамического камня с содержанием Fe₂O₃ не более 2% или красную-коричневую с содержанием Fe₂O₃ более 4%.

Создание восстановительной среды при обжиге обуславливает частичное восстановление Fe₂O₃ до FeO с образованием феррошпинели черного цвета.

Поэтому для получения кирпича темных тонов до черного необходимо создавать в конце зоны спекания туннельной печи стабильную сильно восстановительную среду за счет изменения соотношения газ–воздух в сторону преобладания газа.

Авторами впервые в технологии керамики, установлены конкретные качественные и количественные показатели, как самостоятельных железосодержащих фаз, так и в виде твердых растворов и в стеклофазе прецизионным высокочувствительным к Fe методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) (см. рисунок).

Расчетами на ЭВМ приведенных спектров определены параметры компонент δ, ΔE₀, Γ и Н_{эфф.}, на основе которых с высокой точностью и достоверностью идентифицированы: кристаллографическая позиция ионов Fe,

Таблица 1

Параметры ЯГРС при окислительном и восстановительном обжиге кирпича

Среда обжига	Вид спектра	Параметры ЯГРС				Н _{эфф.} , кЭ	Кристаллографическая позиция иона Fe	Доля иона Fe, %	Фазовое состояние Fe
		мм/с							
		β	ΔE ₀	Γ					
Окислительная	Секстет 1	0,373	-0,212	0,559	500,1	[Fe ³⁺ O ₆]	38,65	Fe ₂ O ₃	
	Дублет 1	0,281	0,661	0,594	–	[Fe ³⁺ O ₄]	52,19	в стеклофазе	
	Дублет 2	0,329	0,783	0,566	–	[Fe ³⁺ O ₆]	9,16	в метакаолините	
Восстановительная	Секстет 1	0,369	-0,191	0,733	498,3	[Fe ³⁺ O ₆]	25,71	Fe ₂ O ₃	
	Секстет 2	0,26	0	0,733	460	[Fe ³⁺ O ₄]	5,61	Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄ (Fe ₃ O ₄)	
	Секстет 3	0,67	0	0,733	449,2	[Fe ³⁺ O ₆]	6,45		
	Дублет 1	0,293	0,635	0,594	–	[Fe ³⁺ O ₄]	53,6	в стеклофазе и метакаолините	
	Дублет 2	0,849	1,736	0,642	–	[Fe ³⁺ O ₆]	8,62	Fe ₂ SiO ₄ фаялит	

Таблица 2
Зависимость КО фаз керамики от содержания Fe_2O_3

Фазы	Формулы (система)	Содержание Fe_2O_3 , мас. %	КО, % по МС-20
Гематит	$\alpha-Fe_2O_3$	100	6,5
Метакаолинит	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	–	91,8
		0,5	64,7
Муллит	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	2	36,7
		–	92,8
		0,5	83,1
		1	75,2
Стеклофаза состава, мас. % SiO_2-76 ; Al_2O_3-15 ; $K_2O (Na_2O)-9$	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	3	56,3
		–	86,1
		0,5	79
β -волластонит	$\beta-Ca_3Si_3O_9$	1	70,9
		–	90,5
		3	48,3
Анортит	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1	32,6
		–	90,1
		3	18,8
		0,5	37
Анортит	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1	25,7
		–	90,1
		3	20,6

его доля в процентах и фазовое состояние в составе керамического камня. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таким образом, в окислительных условиях обжига глинистого сырья с содержанием Fe_2O_3 более 5% независимо от состава железосодержащих примесей при обжиге образуются следующие фазы и ионы Fe^{3+} в составе: гематит $\alpha-Fe_2O_3$ и ионы Fe^{3+} в структуре стеклофазы и метакаолинита. В восстановительной среде за счет частичного восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} образуются: феррошпинель $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ (магнетит- (Fe_3O_4)), фаялит Fe_2SiO_4 ; не восстановленная часть Fe^{3+} фиксируется в виде гематита $\alpha-Fe_2O_3$ и в стеклофазе и метакаолинита.

Регулирование окислительно-восстановительной среды обуславливает возможность управления физико-химическими процессами, происходящими при низкотемпературном обжиге и получения керамического кирпича проектируемого фазового состава и структуры, обеспечивающие его повышенные физико-технические свойства и заданный цвет.

Реализация разработанной технологии рекомендует-ся энергосберегающим инновационным способом с применением редуцированного обжига в туннельных печах в конце зоны спекания, обеспечивающего автоматическое регулирование в любом соотношении газ-воздух в зависимости от содержания Fe_2O_3 .

Разработка и применение инновационных способов управления свойствами изделий тонкой строительной керамики также связана с использованием новых сырьевых материалов и установлением закономерностей изменения свойств в зависимости от вида керамической массы (фаянс, полуфарфор, фарфор), их фазового состава и структуры, содержания хромофорных примесей, фазового состава и кристаллохимического состояния их в керамическом камне, окислительно-восстановительных условий и температуры обжига.

В этой группе керамических материалов и изделий разработаны и существуют высокотехнологичные и высокопроизводительные скоростные линии, обеспечивающие получение конкурентоспособной продукции. Однако при производстве фаянсовых изделий различного назначения (керамическая плитка, изделия культурно-бытового назначения и др.) в связи с уменьшением запасов высококачественных беложгущихся глины широко используются глины с содержанием $Fe_2O_3 > 2\%$, окрашивающие керамический камень в цвета от светло-бежевого до темно-красного. На основе такого глинистого сырья получить керамический камень белого цвета достаточно сложно.

Для внедрения инновационных технологий недостаточно и противоречиво представляются теоретические основы их белизны и окрашивания. В связи с этим исключительно важным является знание научных основ получения этих материалов и изделий с высокой белизной и возможностью нейтрализации их окрашивания.

Это обеспечивается управлением создания проектируемого фазового состава и структуры, обеспечивающих невозможность образования самостоятельных железосодержащих фаз (гематита, фаялита и др.) имеющих низкий КО и нейтрализацию окрашивающего влияния Fe_2O_3 посредством его внедрения в менее окрашиваемые кристаллические фазы и стеклофазу.

Так, в процессе обжига фаянсовых изделий из глинистых и полевошпатовых масс повышенным содержанием Fe_2O_3 , температура обжига которых составляет 1050–1200°C, формируются кристаллическая фаза, представленная β -кварцем и β -кристобалитом, гематитом $\alpha-Fe_2O_3$, муллитом $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, а также рентгеноаморфная фаза – метакаолинит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и стеклофаза, количество которой зависит от содержания плавней в массе и щелочных компонентов в сырье и обеспечивает физико-механические свойства материалов.

Главным отличием фазового состава фаянсовых масс с повышенным содержанием Fe_2O_3 является образование значительного количества свободного гематита $\alpha-Fe_2O_3$, КО которого составляет 6,5%, что значительно ниже, чем КО других, в том числе железосодержащих фаз фаянса, что и повышает белизну фаянсового керамического камня. В связи с этим с целью повышения эксплуатационных свойств и снижения окраски фаянсовых изделий в производстве, например, керамической облицовочной плитки, в состав масс вводят кальцийсодержащие материалы в виде мела и доломита для синтеза силикатов или алюмосиликатов Ca (анортита, волластонита, КО которых в несколько раз выше КО Fe_2O_3 (табл. 2).

Кроме того, регулирование окраски возможно за счет повышения температуры обжига или ввода щелочесодержащих компонентов, которые способствуют образованию дополнительного количества расплава, в котором растворяется значительная часть Fe, что также способствует осветлению керамического камня.

В производстве фарфора одним из основных факторов увеличения белизны считают обеспечение восстановительной среды при обжиге в интервале температуры 1050–1250°C. В ней Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} и при взаимодействии с $[SiO_4]_4 - FeO$ образует фаялит Fe_2SiO_4 , что подтверждено ЯГР спектроскопией. Однако в процессе формирования фазового состава фарфора по технологии с участием большого количества расплава образовавшийся фаялит плавится при $t=1214^\circ C$ и не может кристаллизоваться из него в связи с легкоплавкостью, низким содержанием оксидов Fe и высокой вязкостью расплава (104–107 Па·с). Образовавшиеся ионы Fe^{2+} как за счет реакции диссоциации Fe_2O_3 , так и в результате действия восстановительной среды, растворяются в расплаве, и при ограниченном низком содержании Fe_2O_3 (не более 0,5%)

кристаллизация самостоятельных железосодержащих фаз невозможна. Ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} фиксируются в расплаве и входят в структуру стеклофазы. Эффективность создания слабовосстановительной газовой среды при обжиге фарфора с низким содержанием Fe_2O_3 несомненна в связи с положительным влиянием ее на интенсификацию процесса спекания, а также с образованием в стеклофазе группировки $Fe^{3+}-O-Fe^{2+}$, придающий фарфору голубоватый оттенок, что обеспечивает физическое осветление стекла.

Таким образом, инновационные способы управления фазовым составом и структурой, их проектирование с учетом содержания железистых и других окрашивающих примесей, создание определенных технологических способов при обжиге и охлаждении позволяет получать строительные керамические материалы с высокими эстетико-потребительскими свойствами.

Список литературы

1. Котляр В.Д. *Стеновая керамика на основе кремнистых опал-кristобалитовых пород – опок*. Ростов-на-Дону: ЗАО «Ростиздат», 2011. 277 с.
2. Ашмарин Г.Д., Ливада А.Н. Расширение сырьевой базы – важный фактор развития отрасли керамических стеновых материалов // *Строительные материалы*. 2008. №4. С. 22–24.
3. Вакалова Т.В., Погребенков В.М. Рациональное использование природного и техногенного сырья в керамических технологиях // *Строительные материалы*. 2007. №4. С. 58–61.
4. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Голованова С.П., Деева А.С. Мягкий фарфор на основе необогащенного сырья с высокими эстетико-потребительскими свойствами / *Научные исследования наносистем и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии. Сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. Белгород: БГТУ им. В.Г.Шухова, 2007. Ч.2. Ресурсосберегающие технологии строительных и композиционных материалов*. С. 75–77.
5. Гальперина М.К. Необогащенные волластонитовые породы для производства керамических плиток // *Стекло и керамика*. 1987. №10. С. 17–19.
6. Mukhopadhyay T.K., Prasad S.D., Dan T.K. Study on Improrument of Thermomechahical Properties of Red Clay Wareswith Addition of Wollastonite // *Research and Industry*. 1995. v. 40. No. 4. Pp. 306–310.
7. Брыков А.С. *Химия силикатных и кремнеземсодержащих вяжущих материалов*. СПб: СПбГИИ(ТУ), 2011. 147 с.
8. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Веревкин К.А. Керамический кирпич на основе различных глин: фазовый состав и свойства // *Строительные материалы*. 2010. №11. С. 47–49.
9. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Веревкин К.А. Влияние окислительно-восстановительных условий обжига на фазовый состав оксидов железа и цвет керамического кирпича // *Строительные материалы*. 2011. №8. С. 8–11.

References

1. Kotlyar V.D. *Stenovaia keramika na osnove kremnistykh opal-kristobalitovykhporod – opok [Wall ceramics on the basis of siliceous disgraces-kristobalitovykh of breeds – molding]*. Rostov-on-Don: JSC «Rostizdat». 2011. 277 p. (in Russian).
2. Ashmarin G.D., Livada A.N. Expansion of a source of raw materials – an important factor of development of branch ceramic wall materials. *Stroitel'nye materialy [Construction materials]*. 2008. No. 4. Pp. 22–24 (in Russian).
3. Vakalova T.V., Pogrebekov V.M. Rational use of natural and technogenic raw materials in ceramic technologies.

Stroitel'nyematerialy [Construction materials]. 2007. No. 4. Pp. 58–61 (in Russian).

4. Zubekhin A.P., Yatsenko N.D., Golovanova S.P., Deeva A.S. Soft porcelain on the basis of not enriched raw materials with high estetiko-consumer properties. *Scientific researches of nanosystems and resource-saving technologies in building industry [Nauchnye issledovaniia nanosistem I resursosberegaiushchie tekhnologii v stroiindustrii: Sbornik dokladov mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii]*. Belgorod: BSTU. 2007. Ch. 2.: *Resursosberegaiushchie tekhnologii stroitel'nykh ikompozitsionnykh materialov [Resource-saving technologies of construction and composite materials]*. Pp. 75–77 (in Russian).
5. Galperina M.K. Not enriched vollastonitovy breeds for production of ceramic tiles. *Steklo i keramika*. 1987. No. 10. Pp. 17–19 (in Russian).
6. Mukhopadhyay T.K., Prasad S.D., Dan T.K. Studyon Improrument of Thermomechahical Properties of Red Clay Wareswith Additionof Wollastonite. *Research and Industry*. 1995. v. 40. No. 4. Pp. 306–310.
7. Brykov A.S. *[Khimiia silikatnykh I kremnezem soderzhashchikh viazhushchikh materialov]. Chemistry silicate and silica containing the of knitting materials SPb: SPbSTU (TU)*. 2011. 147 p. (in Russian).
8. Zubekhin A.P., Yatsenko N.D., Verevkin K.A. Ceramic brick on the basis of various clays: phase structure and properties. *Stroitel'nyematerialy [Construction materials]*. 2010. No. 11. Pp. 47–49 (in Russian).
9. Zubekhin A.P., Yatsenko N.D., Verev K.A. Influence of oxidation-reduction conditions of roasting on phase composition of oxides of iron and color ceramic brick. *Stroitel'nye materialy [Construction materials]*. 2011. No. 8. Pp. 8–11 (in Russian).

11-13 АПРЕЛЯ



Выставка СТРОЙКА 2014 Магнитогорск

- Строительные материалы и технологии
- Малоэтажное, индивидуальное домостроение
- Деревянное домостроение, деревообработка
- Архитектура, проектирование, дизайн
- Декор. Отделочные материалы. Товары для дома и интерьера
- Окна. Двери. Лестницы. Комплекующие
- Лифтовое, жилищно-коммунальное, парковое хозяйство
- Готовые строительные объекты




Организатор:
1 Первое
Выставочное
Объединение
РМЧЛД

г. Магнитогорск, ДС им. Ромазана, пр. Ленина, 97
тел.: (351) 755-55-10? 215-88-77 www.pvo74.ru

12+

УДК 666.189.3:663.18

О.В. КАЗЬМИНА¹, д-р техн. наук, М.А. ДУШКИНА¹, инженер, В.И. ВЕРЕЦАГИН¹, д-р техн. наук, С.Н. ВОЛЛАНД², канд. техн. наук

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет (634050, Томск, пр. Ленина, 30)

² Технический университет (Германия, г. Дармштадт, 64289, Каролиненплац, 5)

Использование дисперсных отсевов строительных песков для получения пеностеклокристаллических материалов¹

Установлено, что отсевы строительных песков с содержанием SiO₂ порядка 70 мас. % и размером частиц менее 60 мкм пригодны для получения пеностеклокристаллического материала на основе низкотемпературной фритты, синтезируемой при температуре 900°C. Полученный пеностеклокристаллический материал превышает по прочности пеностекло (в 3 раза) и керамзит (в 1,5 раза) и отличается низким значением водопоглощения (0,1%).

Ключевые слова: пеностеклокристаллический материал, отсевы песков, прочность, теплоизоляция, фритта.

O.V. KAZ'MINA¹, Doctor of Technical Sciences, M.A. DUSHKINA¹, engineer, V.I. VERESHCHAGIN¹, Doctor of Technical Sciences, S.N. WOLLAND², Candidate of Technical Sciences

¹ The Tomsk National Research Polytechnic University (30 Lenina Ave., Tomsk, 634050, Russian Federation)

² Technical University (5 Karolinenplatz, 64289, Darmstadt, Germany)

Use of dispersive screenings of mortar sands for obtaining foamglass-crystal materials*

It is established that the eliminations of construction sand with the content of SiO₂ about 70 wt. % and particle size less than 60 μm are suitable for the production of a foamglass-crystal material on the basis of the low-temperature frit, which was synthesized at the temperature 900°C. The obtained foamglass-crystal material exceeds foamglass (by 3 times) and clay-ite (by 1,5 times) by strength and is characterized by low value of water absorption (0,1%).

Keywords: foamglass-crystal material, eliminations of sand, strength, thermal insulation, glass frit.

Вопросы охраны окружающей среды и восстановления нарушенной природы являются одними из приоритетных задач стран Европейского союза. В этом направлении активно проводятся исследования в Федеративной Республике Германии, где оценка технологического воздействия на окружающую среду регулируется законом «Об экологической экспертизе» (Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung). Аналогичный закон с 1995 г. действует и в России [1].

Одним из отходов, загрязняющих территорию в виде скапливающихся шламовых водоемов, являются отсевы тонкодисперсных песков, которые образуются в результате добычи и обогащения кварцевого песка. Ранее в работе [2] было показано, что некоторые виды таких отходов являются сырьем для производства строительной керамики. Аналогичное сырье имеется и на территории России, где также проводятся работы по рациональному использованию дисперсных отсевов строительных песков, в частности в Томском политехническом университете [3]. Вопросы применения такого сырья актуальны для обеих стран и представляют интерес.

Цель работы — исследовать возможность получения пеноматериала, подобного пеностеклу, на основе фритты, синтезированной из отсевов кварцевых песков. Промышленная технология пеностекла основана на использовании стеклобоя или фритты составов листовых и тарных стекол. Высокая дисперсность отходов кварцевых песков позволяет предположить возможность низкотемпературного синтеза фритты. Поэтому одна из поставленных задач данного исследования заключалась в разработке составов шихт, пригодных для получения фритты при температуре, не превышающей 900°C, исключая процесс традиционной варки стекла.

При выборе химического состава низкотемпературной фритты должны быть выполнены следующие тре-

Issues of environment protection and restoration of disturbed nature are one of the priority problems of the European Union countries. Researches are carried out actively in this direction in German Federal Republic where estimation of technological environmental impact is governed by the law «On environmental expertise» (Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung), the similar law acts in Russia since 1995 [1].

One of the wastes which contaminates territory as collecting sludge ponds are fine dispersive sand screenings which are formed as result of mining and processing of quartz sands. It has been shown early in the paper [2] that some types of such wastes are raw materials for building ceramics production. The similar raw materials are located and on the territory of Russia where works for rational use of dispersive screening of mortar sands are carried out, particularly in the Tomsk polytechnic university [3]. Issues of use of such raw material are actual for both countries and are of interest.

The aim of work is to investigate the possibility of preparation of foam material similar to foam glass on the basis of frit synthesized from quartz sands screenings. Industrial technology of foam glass is based on the use of glass cullet or frit with composition of sheet and container glasses. High dispersiveness of quartz sand wastes allows to suppose the possibility of low temperature synthesis of frit. Therefore one of assigned tasks of this research was development of blend compositions suitable to obtain frits at temperatures not exceeding 900°C, excluding traditional glass melting process.

When one selects chemical composition of low temperature frit, it is necessary to meet the following requirements. The first condition which defines the component composition of a blend is provision sufficient quantity of glass former (60–75 mass %) and the alkali metal oxides (13–22 mass %). At that it is necessary to take into account that foaming occurs at viscosity of 10⁵–10⁷ Pa·s, therefore it is necessary to use the glasses which reach such viscosity at temperatures of 750–900°C. It is possible

* Работа выполнена в рамках совместного российско-немецкого проекта № 01DJ12087 Министерства образования и науки Германии BMBF на оборудовании Наносцентра Национального исследовательского Томского политехнического университета

* Researches has been carried out in the frame of joint Russian – German project no. 01DJ12087 of the Ministry of education and science of Germany BMBF on equipment of the Nanocentre of National Research Tomsk polytechnic university.

бования. Первым условием, определяющим компонентный состав шихты, является обеспечение в составе стекла достаточного количества стеклообразователей (60–75 мас. %) и оксидов щелочных металлов (13–22 мас. %). При этом следует учитывать, что вспенивание силикатных стекол происходит при вязкости 10^5 – 10^7 Па·с, поэтому следует применять стекла, которые достигают такой вязкости при температуре 750–900°C. Предварительно оценить вязкостные характеристики стекла по его составу можно по модулю вязкости, значение которого должно находиться в пределах 1,6–1,8 [4]. Вторым условием выбора является количество образующегося расплава (не менее 70%) при температуре, не превышающей 900°C, что было установлено по результатам ранее проведенных экспериментов [5]. Третье условие – гидролитическая устойчивость стекла (не ниже 3-го класса) и наличие в достаточном количестве активного окисляющего компонента для протекания реакций вспенивания, например присутствие SO_3 не менее 0,2%. Одним из основных требований ко всем компонентам шихты является их дисперсность, размер частиц не должен превышать 100 мкм [3].

Состав стекла, отвечающий вышеизложенным требованиям, выбранный по диаграмме состояния Na_2O – CaO – SiO_2 , имеет следующее содержание компонентов, мас. %: Na_2O – 14, CaO – 13, SiO_2 – 73. Состав исследуемого песка согласно результатам химического анализа представлен относительно невысоким количеством основного стеклообразующего оксида (SiO_2) и достаточно высоким количеством примесей в виде оксидов щелочно-земельных металлов, оксидов алюминия и железа (табл. 1). По данным рентгенофазового анализа, в состав песка наряду с кварцем примерно в одинаковых соотношениях входят иллит, кальцит, плагиоклаз и полевой шпат. Высокая дисперсность песка подтверждается результатами ситового анализа, согласно которому 50% песка представлено фракцией размером частиц менее 60 мкм, что отвечает необходимым требованиям.

Для получения фритты выбранного состава приготовлена шихта, включающая исследуемый песок и флюсующую добавку в виде кальцинированной соды в количестве 80 и 20 мас. % соответственно. Рассчитанный состав стекла имеет следующее содержание оксидов, мас. %: SiO_2 – 66,3; Na_2O – 13,4; CaO – 6,5; Al_2O_3 – 6,8; Fe_2O_3 – 3,7; K_2O – 1,8; MgO – 0,8; MnO – 0,1; TiO_2 – 0,5. Значение модуля вязкости, рассчитанного по формуле, составляет 1,8, что попадает в рекомендуемый интервал:

$$M_B = (M_{SiO_2} + 2M_{Al_2O_3}) / (2M_{Fe_2O_3} + M_{CaO} + M_{MgO} + 2M_{K_2O} + 2M_{Na_2O}), \quad (1)$$

где M_B – модуль вязкости; M_{RmOn} – количество соответствующих оксидов, мас. %.

Получение пеностеклокристаллического материала осуществляли по двухстадийной технологии (патент РФ

to estimate preliminary viscosity properties of the glass by its composition using viscosity modulus, which value can be in range 1,6–1,8 [4]. The second selection condition is formation of not less than 70% of melting at temperature not exceeding 900°C, what has been stated by results of previous experiments [5]. The third condition is hydrolytic stability of glass (not below the 3rd class) and the presence of active oxidizing component in sufficient quantity to carry out foaming reactions, for example, presence of SO_3 in quantity not less than 0,2%. One of the main requirements to all blend components are their dispersiveness; particle size must not exceed 100 μm [3].

Glass composition corresponding to the above mentioned requirements, selected by the state diagram of Na_2O – CaO – SiO_2 , has the following content of components, mass %: Na_2O – 14, CaO – 13, SiO_2 – 73. The composition of sand under investigation according to results of chemical analysis is presented by relatively low quantity of main glass forming oxide (SiO_2) and sufficiently high quantity of the alkali metal oxides, aluminas, and iron oxides (Table. 1). According to data of X-ray phase analysis sand contains together with quartz and illite, tiff, plagioclase, and feldspar in about equal proportions. High dispersiveness of sand is confirmed by results of screen analysis according which 50% of sand is presented by fraction of particles less than 60 μm that meets necessary requirements.

To obtain frit of selected composition one prepared a blend containing sand under investigation and fluxing addition in form of calcined soda in quantity of 80 and 20 mass %, accordingly. Calculated composition of glass has following oxide content, mass %: SiO_2 – 66,3; Na_2O – 13,4; CaO – 6,5; Al_2O_3 – 6,8; Fe_2O_3 – 3,7; K_2O – 1,8; MgO – 0,8; MnO – 0,1; TiO_2 – 0,5. Value of viscosity module, calculated according to the formula, is 1,8, that falls into the recommended interval.

$$M_B = (M_{SiO_2} + 2M_{Al_2O_3}) / (2M_{Fe_2O_3} + M_{CaO} + M_{MgO} + 2M_{K_2O} + 2M_{Na_2O}), \quad (1)$$

where M_B is viscosity module; M_{RmOn} is quantity of the corresponding oxides, mass %.

Preparation of foam crystalline material has been carried out by two stage technology proposed in the paper (RF Patent № 2326841 «The method for preparation of granulate for production of foam glass and foam crystalline material»). The first stage includes synthesis of frit consisting of glass (not less than 70%) and residual crystalline phase (not more than 30%), that is provided by chemical composition of a blend [6]. The second stage includes preparation of foam forming blend from frit powder with obtaining finished foam material.

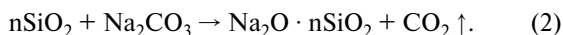
Results of Differential – thermal analysis (DTA) showed that at heating of the blend of selected composition up to 1000°C one observed endo-effects corresponding to removal of hygroscopic and crystallization water of the blend (82 and 245°C), polymorphic transitions of quartz (571°C), melting of forming double salts and eutectics (733 and 797°C). The main mass losses occur at temperature range of 500–800°C, corresponding to silication reactions. At temperature of 800°C thermogravimetric curve comes out on horizontal that

Таблица 1

Химический состав, содержание оксидов, мас. % / Chemical composition, content of oxides, mass %									
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	$CaO+MgO$	Na_2O+K_2O	P_2O_5	SO_3	Органика / Organic
69,67	0,47	7,12	3,93	0,09	7,75	2,66	0,15	0,03	0,16
Минералогический состав, мас. % / Mineralogical structure, mass %									
Кварц / Quartz	Иллит / Illite	Плагиоклаз / Plagioclase	Калиевый полевой шпат / Potassium feldspar	Кальцит / Calcite	Рутил (анатаз) / Rutile (anatase)	Гидроксид железа / Ferric hydroxide	Органика / Organic		
50	15	5–10	10	10–15	1	5	< 1		
Гранулометрический состав, мас. % / Granulometric structure, mass %									
< 2 мкм / μm			2–63 мкм / μm				> 63 мкм / μm		
6,8			49,7				43,5		

№ 2326841 «Способ получения гранулята для производства пеностекла и пеностеклокристаллических материалов»). На первой стадии синтезировалась фритта, состоящая из стекла (не менее 70%) и остаточной кристаллической фазы (не более 30%), что обеспечивается химическим составом шихты [6]. На второй стадии из порошка фритты готовилась пенообразующая смесь с получением готового пеноматериала.

Результаты ДТА показали, что при нагреве шихты выбранного состава до 1000°C наблюдаются эндозффекты, отвечающие удалению гигроскопической и кристаллизационной воды шихты (82 и 245°C), полиморфным превращениям кварца (571°C), плавлению образующихся двойных солей и эвтектик (733 и 797°C). Основные потери массы приходятся на температурный интервал 500–800°C, соответствующий реакциям силикатообразования. При температуре 800°C термогравиметрическая кривая выходит на горизонталь, что указывает на полное связывание карбоната натрия и завершение реакций силикатообразования по уравнению (2).



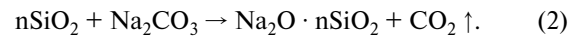
По данным термического анализа установлено, что термообработка исследуемой шихты при температуре 800–900°C обеспечивает полное завершение процессов силикатообразования. Для подтверждения данного предположения проведен рентгенофазовый анализ фритты, полученной при в данном интервале температуры (с шагом 25°C). Согласно полученным результатам на всех рентгенограммах наблюдается аморфное гало, указывающее на присутствие стеклофазы, и максимумы отражения, отвечающие за кристаллическую фазу. По результатам количественного рентгенофазового анализа установлено, что фритта состоит из стеклофазы в пределах от 66 до 72%, остальное – кристаллическая фаза, представленная остаточным кварцем ($d=3,342$ нм; $2\theta=26,7^\circ$), полевым шпатом и силикатом $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Дифференциально-термический анализ фритты показал отсутствие экзотермических эффектов как при нагревании до 1000°C, так и при охлаждении до 200°C, что свидетельствует об отсутствии процессов кристаллизации. ДТА пенообразующих смесей, приготовленных на основе фритт, полученных при разной температуре (800 до 900°C) с добавлением сажи (0,5%), показал присутствие экзо- и эндозффектов, соответствующих процессам окисления газообразователя и плавлению стекловидной фазы. С увеличением температуры получения фритты температура экзозффекта смещается в более высокую область; так, для смеси из фритты (800°C) эфффект приходится на 463,7°C, в то время как для фритты (900°C) значение составляет 498,6°C, что обусловлено отличием фазового состава фритт. Согласно результатам количественного РФА при увеличении температуры спекания фритты с 800, 825, 850 до 900°C, содержание кристаллической фазы уменьшается с 34, 32, 29 до 27%.

Смещение температуры окисления в более высокую область благоприятно для процесса вспенивания, так как снижается вероятность раннего выгорания газообразователя. Общие потери массы при этом для фритты (800°C) в пять раз больше по сравнению с пенообразующей смесью, приготовленной из фритты (900°C). Кроме того, на термограммах смесей их низкотемпературных фритт (800 и 825°C) наблюдается несколько эндозффектов, на фритте с температурами 850 и 900°C по одному, что указывает на большую неоднородность низкотемпературных фритт и присутствие нескольких фаз, отличающихся температурой плавления.

Вспенивание гранул ($d=10$ мм), приготовленных из пенообразующих смесей (удельная поверхность

shows total binding of sodium carbonate and completion of silication reaction according to equation (2).



It is stated by data of thermal analysis that thermal treatment of the blend under investigation at temperatures of 800–900°C secures total completion of silication processes. To confirm this supposition one carried out X-ray phase analysis of frit prepared at temperatures of 800–900°C (with step of 25°C). It is seen from obtained results, that amorphous halo pointing on the presence of glass phase and reflection maximums responsible for crystalline phase are observed on all X-ray images. Results of quantitative X-ray phase analysis show that frit consists of glass phase in range from 66 to 72%, remaining crystalline phase presented by residual quartz ($d=3,342$ nm; $2\theta=26,7^\circ$), feldspar and silicate $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Differential – thermal analysis of frit showed no exothermic effects both at heating up to 1000°C, and at cooling to 200°C, that testifies absence of crystallization processes. DTA of foam forming mixtures prepared on the basis of frits prepared at various temperatures (from 800 to 900°C) with addition of soot (0,5%) showed presence of exo- and endo-effects corresponding to processes of oxidation of gas forming agent and melting of glassy phase. Increase of frit preparation temperature biases exo-effect temperature in higher field, so for admixture from frit (800°C) effect occurs at 463,7°C, while for frit (900°C) value is 498,6°C, that is conditioned by differences of phase composition of frits. According to quantitative XFA results when sintering temperature of frit increased from 800, 825, 850 to 900°C, content of crystalline phase decreased from 34, 32, 29 to 27%.

Bias of oxidation temperature in higher field is favorable for foaming process since probability of early burning out of gas forming agent decreases. Total mass losses for frit (800°C) is 5 times more in comparison with foam forming admixture prepared from frit (900°C). In addition, thermograms of admixtures of low temperature frits (800 and 825°C) show some endo-effects, thermograms of frits with temperatures 850 and 900°C show one endo-effect that points on large inhomogeneity of low temperature frits and the presence of some phases differing with melting temperature.

Foaming of pellets ($d=10$ mm), prepared from foam forming admixtures (specific surface 6000 cm²/g), has been performed in temperature range 900–975°C (with step 25°C) with exposure at maximal temperature in 20 minutes. It is stated that foam material with relatively uniform fine porous structure is obtained at foaming temperature of 950°C. While macrostructure of the samples obtained at 900–925°C has dense crust with thickness more than 3 mm, and the samples obtained at 975°C are deformed in consequence of vitrification and show random structure with the presence of large pores with size more than 5 mm. It is stated by XFA data that if foaming temperature increases from 900 to 975°C quantity of crystalline phase in finished foam material decreases from 23% to 8%.

One traces connection of foam material macrostructure with temperature of preparation of frit, from which foam forming admixture is obtained. Photographs of macrostructures of samples prepared at foaming at 950°C from frit synthesized at 800, 825, 850, and 900°C are presented on Fig. 1. The foam material obtained from frit at 900°C is the most optimal from point of view of pore size and uniformity of their distribution.

Values of the main physical – mechanical properties of samples prepared from frit synthesized at various temperatures (Fig. 2) allow to make a note of following laws in changes of properties. If temperature of frit synthesis increases from 800 to 900°C, density of pellets decreased on an average in two times, strength – in four times, and water absorption – in 13 times. It is necessary to note, that strength values in this case are obtained by developed express – method (RF Patent for useful model № 74215 «Device to determine strength of pelletized material»), allowing to carry out comparative anal-

6000 см²/г), осуществлялось в температурном интервале 900–975°C (с шагом 25°C) с выдержкой при максимальной температуре 20 мин. Установлено, что пеноматериал с относительно равномерной мелкопористой структурой получается при температуре вспенивания 950°C. В то время как макроструктура образцов, полученных при 900–925°C, имеет плотную корку толщиной более 3 мм, а образцы, полученные при 975°C, деформируются вследствие оплавления и имеют неравномерную структуру с присутствием крупных пор размером более 5 мм. По данным РФА установлено, что в готовом пеноматериале количество кристаллической фазы уменьшается с 23 до 8% при увеличении температуры вспенивания с 900 до 975°C.

Прослеживается связь макроструктуры пеноматериала с температурой получения фритты, из которой приготовлена пенообразующая смесь. На рис. 1 представлены фотографии макроструктуры образцов, полученных при вспенивании 950°C из фритт, синтезированных при 800, 825, 850 и 900°C. Наиболее оптимальным с точки зрения размера пор и равномерности их распределения является пеноматериал, полученный из фритты 900°C.

По значениям основных физико-механических свойств образцов, полученных из фритты, синтезированной при различных температурах (рис. 2), можно отметить следующие закономерности в изменении свойств. С увеличением температуры синтеза фритты с 800 до 900°C плотность гранул уменьшается в среднем в два раза, прочность в четыре раза, водопоглощение в 13 раз. Необходимо отметить, что значения прочности в данном случае получены по разработанной экспресс-методике (патент на полезную модель РФ № 74215 «Устройство для определения прочности гранулированного материала»), позволяющей быстро проводить сравнительный анализ прочностных характеристик гранул различного состава. Прочность гранул, определенная по стандартной методике (ГОСТ 9758–86 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний»), находится на уровне 4–6 МПа.

Сравнительная характеристика образцов, полученных на основе отсевов строительных песков, с другими теплоизоляционными материалами показывает, что по основным свойствам материал занимает промежуточное положение между пеностеклом и керамзитом (табл. 2). По значению коэффициента прочности, представляющего собой отношение прочности к плотности, пеностеклокристаллический материал превосходит пеностекло и керамзит. Он отличается высокой прочностью, низким водопоглощением и относительно низким коэффициентом теплопроводности, что позволяет рекомендовать его как теплоизоляционно-конструкционный.

Выводы

1. Отсевы строительных песков с содержанием SiO₂ порядка 70 мас. % и размером частиц менее 60 мкм пригодны для получения пеностеклокристаллического

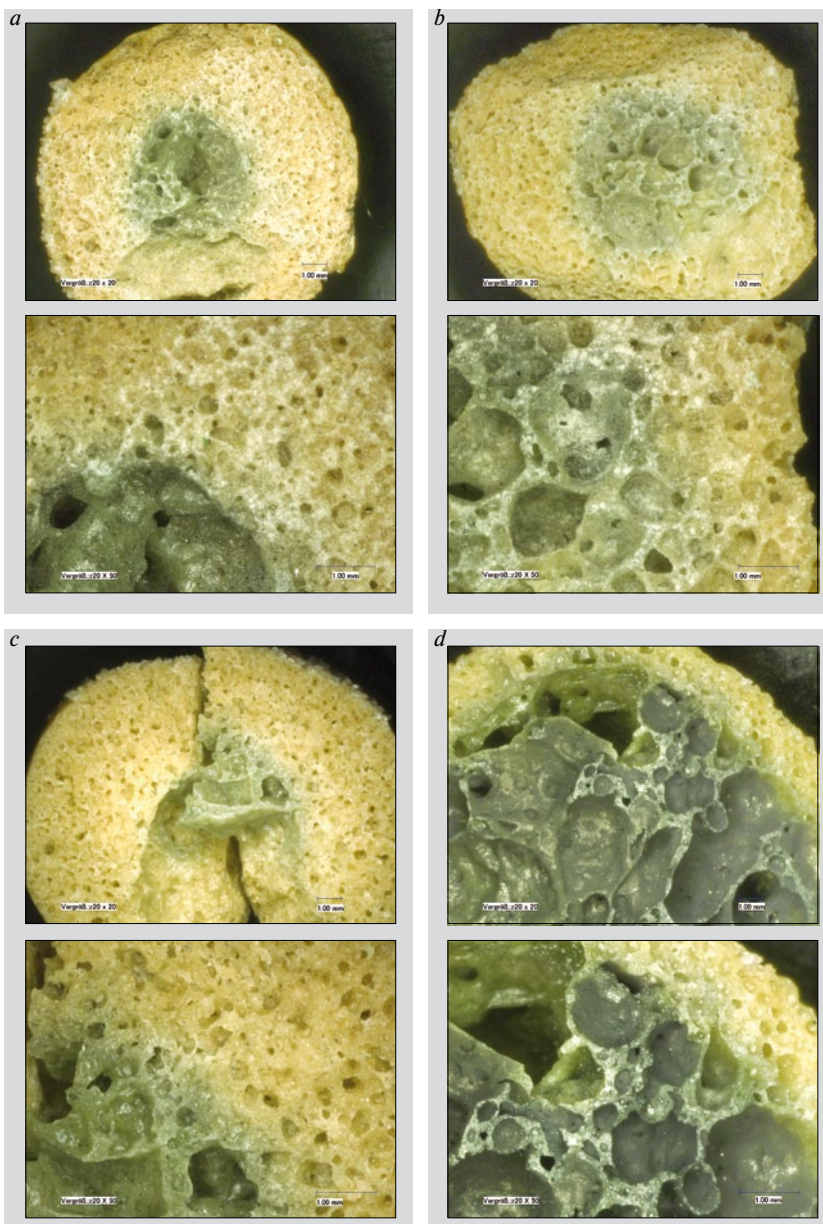


Рис. 1. Макроструктура пеноматериала, полученного из фритты, синтезированной при: а – 800; б – 825; в – 850; д – 900°C

Fig. 1. Macrostructure of the foam material received from frit, synthesized at: a – 800; b – 825; c – 850; d – 900°C

analysis of strength characteristics of pellets of different compositions. Strength of pellets defined with standard methods (GOST 9758–86 «Non-organic porous aggregated for construction works. Test methods») is on level of 4–6 МПа.

Comparative characteristic of the samples prepared on the basis of mortar sand screenings with other heat insulating materials shows that the material occupies intermediate position between foam glass and expanded clay (Table 2). The value of strength coefficient of the foam crystalline material, which is ratio of strength to density, exceeds one of foam glass and expanded clay. Material differs with high strength, low water absorption and relatively low heat conduction coefficient that allows to recommend its as heat – insulating and construction material.

Conclusions.

1. Screenings of mortar sands with content of SiO₂ about 70 mass % and size of particles less than 60 μm are suitable for preparation of foam crystalline material from low temperature frit synthesized at temperature of 900°C. Glass phase of frit is not crystallized in range of foaming temperature, has sufficient viscosity and temperature of its pyroplastic state

Таблица 2

Гранулированный материал / The granulated material	Насыпная плотность, кг/м ³ / Bulk density, kg/m ³	Прочность при сжатии в цилиндре, МПа / Strength at compression in the cylinder, MPa	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) / Heat conduction coefficient, W/m·K	Водопоглощение объемное, мас. % / Water absorption volume, mass %	Коэффициент прочности / Strength coefficient
Пеностеклокристаллический / Foamglass-crystal	300–450	4,5–5,5	0,09–0,1	0,5–0,7	1,3
Пеностекло из стеклобоя / Foamglass from a cullet	100–250	1–1,5	0,06–0,08	не более 5	0,7
Керамзит / Clayite	300–800	0,6–4,5	0,10–0,16	8–20	0,5

ского материала из низкотемпературной фритты, синтезированной при температуре 900°C. Стеклофаза фритты не кристаллизуется в температурном интервале вспенивания, обладает достаточной вязкостью, а температура ее пиропластического состояния совпадает с температурой окисления газообразователя.

- С ростом температуры синтеза с 800 до 900°C количество стеклофазы во фритте увеличивается с 66 до 73%. Кристаллическая фаза фритты представлена остаточным кварцем и полевым шпатом, а также появлением новой фазы в виде силиката Na₂O·CaO·3SiO₂. Содержание кристаллической фазы в готовом пеноматериале снижается с 23 до 8% в зависимости от температуры вспенивания от 900 до 975°C.
- Оптимальной для получения пеноматериала с улучшенными свойствами является фритта, синтезированная при 900°C, и температура вспенивания 950°C. Полученный пеностеклокристаллический материал имеет повышенную прочность до 5,5 МПа при насыпной плотности 450 кг/м³ и низкое водопоглощение, не превышающее 1 мас. %.

Ключевые слова: пеностеклокристаллический материал, отсеvy песков, прочность, теплоизоляция, фритта.

Список литературы

- Одабаи-Фард В.В., Петров И.В. Решение вопросов экологии в Германии при разработке месторождений нерудного сырья // *Строительные материалы*. 2012. № 9. С. 52–54.
- Schmitz M., Röhling S., Dohrmann R. Waschschlamm: Ein vernachlässigtes heimisches Rohstoffpotenzial // *Gesteins Perspektiven*. 2012. № 8. Pp. 16–18.
- Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н. Перспективы использования тонкодисперсных кварцевых песков в производстве пеностеклокристаллических материалов // *Стекло и керамика*. 2008. № 9. С. 28–30.
- Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н., Поплетнева Ю.В. Оценка вязкости стекла и стеклокристаллической композиции в температурном интервале их вспенивания // *Стекло и керамика*. 2009. № 7. С. 6–9.
- Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С., Абияка А.Н. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов // *Стекло и керамика*. 2009. № 10. С. 5–8.
- Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н. Расширение сырьевой базы для получения пеностеклокристаллических материалов // *Строительные материалы*. 2009. № 7. С. 54–56.

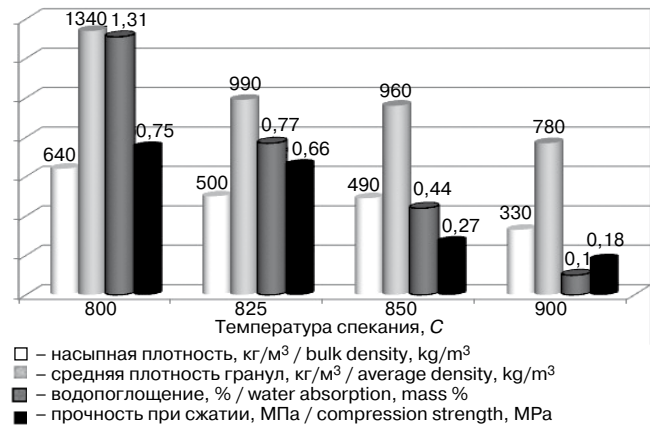


Рис. 2. Свойства пеноматериала, полученного из фритты, синтезированной при: а – 800; б – 825; в – 850; д – 900°C

Fig. 2. Properties of the foam material received from frit, synthesized at: а – 800; б – 825; в – 850; д – 900°C

- coincides with temperature of oxidation of gas forming agent.
- If the synthesis temperature increases from 800 to 900°C quantity of glass phase in frit increases from 66 to 73%. The crystalline phase of frit is presented by residual quartz and feldspar as well as appearance of new phase in form of silicate Na₂O·CaO·3SiO₂. Content of crystalline phase in finished foam material decreases from 23 to 8% in dependence on increase of foaming temperature from 900 to 975°C.
- Frit synthesized at 900°C and foaming temperature 950°C are optimal for preparation of foam material with improved properties. Prepared foam crystalline material has higher strength up to 5,5 МПа at bulk density 450 kg/m³ and low water absorption not exceeding 1 mass %.

Keywords: foamglass-crystal material, eliminations of sand, strength, thermal insulation, glass frit.

References

- Odabai-Fard V.V., Petrov I.V. Solution of environmental problems in Germany at development of non-ore raw materials deposition. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2012. No. 9. Pp. 52–54 (in Russian).
- Schmitz M., Röhling S., Dohrmann R. Waschschlamm Ein vernachlässigtes heimisches Rohstoffpotenzial. *Gesteins Perspektiven*. 2012. No. 8. Pp. 16–18.
- Kaz'mina O.V., Vereshchagin V.I., Abiyaka A.N. Prospects of using fine quartz sands in foam glass ceramic materials. *Steklo i keramika*. 2008. No. 9. Pp. 28–30 (in Russian).
- Kaz'mina O.V., Vereshchagin V.I., Abiyaka A.N., Popletneva Yu.V. Estimation of glass viscosity and glass ceramic compositions in temperature interval of their foaming. *Steklo i keramika*. 2009. No. 7. Pp. 6–9 (in Russian).
- Kaz'mina O.V., Vereshchagin V.I., Semukhin B.S., Abiyaka A.N. Low-temperature synthesis of the quenched cullet from the silica-based batch in production of foam materials. *Steklo i keramika*. 2009. No. 10. Pp. 5–8 (in Russian).
- Kaz'mina O.V., Vereshchagin V.I., Abiyaka A.N. Widening of raw material basis for obtaining of foam crystalline materials. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2009. No. 7. Pp. 54–56 (in Russian).

Деформируемость минераловатных плит при длительном сжатии

Приведены результаты исследования ползучести минераловатных (MW) плит при сжимающих напряжениях σ_c в относительном интервале $0,25 \leq \sigma_c/\sigma_{10\%} \leq 0,6$. По опытным данным установлена область линейной ползучести при $\sigma_c/\sigma_{10\%} \leq 0,35$. Выявлена зависимость податливости l_c минераловатных плит при ползучести от величины податливости ϵ_0/σ_c при нагружении сжимающим напряжением $\sigma_c = 0,35\sigma_{10\%}$. Изменение податливости при ползучести l_c с течением времени учтено коэффициентом m_t . Представлена возможность прогностической оценки деформации ползучести минераловатных плит при постоянном сжимающем напряжении $\sigma_c = 0,35\sigma_{10\%}$ для упреждения на 10 лет по эмпирическим зависимостям для l_c и m_t .

Ключевые слова: минераловатные плиты, длительное сжатие, деформация ползучести, область линейной ползучести, прогнозирование.

I.Ya. GNIPP, Candidate of Technical Sciences, S.I. WAYTKUS, Candidate of Technical Sciences
The Gediminas Vilnius Technical University (28 Linkmyanu str., 08217 Vilnius, Lithuania)

Deformability of Mineral Wool Slabs Under Long-Time Compression

Results of the study of creeping of mineral wool (MW) slabs under compressive stresses σ_c within the relative interval of $0,25 \leq \sigma_c/\sigma_{10\%} \leq 0,6$ are presented. According to the experimental data the field of linear creeping at $\sigma_c/\sigma_{10\%} \leq 0,35$ is established. The dependence of compliance l_c of mineral wool slabs at creeping on the value of compliance ϵ_0/σ_c under compressing stress $\sigma_c = 0,35\sigma_{10\%}$ is revealed. The change in compliance at creeping l_c during the time is accounted by the coefficient m_t . The possibility of prognostic assessment of creeping deformation of mineral wool slabs under the permanent compression stress of $\sigma_c = 0,35\sigma_{10\%}$ for advance of 10 years according to empiric dependences for l_c and m_t is presented.

Keywords: mineral wool slabs, long time compression, creeping deformation, linear creeping field, porecasting.

При применении минераловатных плит (MW) в качестве конструкционного утеплителя, находящегося в условиях длительного воздействия постоянного напряжения сжатия проблема прогнозирования их деформации ползучести представляет научный и прикладной интерес. Изучение деформируемости минераловатного утеплителя при сжимающих нагрузках сопряжено с необходимостью проведения длительных экспериментов [1, 2]. Задача облегчается при использовании метода экстраполяции [3], позволяющего прогнозировать деформируемость минераловатных плит при постоянном сжатии на длительный срок при условии правильного выбора расчетной модели [2, 4]. Такие сведения необходимы для эффективного использования MW изделий при устройстве теплоизоляции зданий и сооружений [5, 6]. В [2] рекомендуется определение деформаций ползучести при сжимающих напряжениях $\sigma_c \leq 0,35\sigma_{10\%}$. Однако квазилинейная связь между напряжениями и соответствующими деформациями при кратковременном сжатии минераловатных плит конструкционного назначения наблюдается до напряжения равного (60–75%) значения $\sigma_{10\%}$, т. е. до предельного (критического) напряжения σ_{cr} [7].

Цель работы – установить область квазилинейной связи между напряжениями и соответствующими им деформациями ползучести при постоянном сжатии и представить практическую методику прогностической оценки деформации ползучести для упреждения на 10 лет при сжимающем напряжении $\sigma_c = 0,35\sigma_{10\%}$.

Для прогностической оценки величины деформации ползучести использованы данные настоящих испытаний деформируемости минераловатных плит с предельным уровнем сжимающего напряжения CS(10) равным 20, 30 и 40 кПа и результаты исследований минераловатных (MW) изделий с CS(10) равным 40–80 кПа, представленные в [8].

Работа посвящена исследованию ползучести жестких минераловатных плит, применяемых для утепления совмещенных покрытий (в качестве нижнего, среднего или верхнего слоев системы теплоизоляции) – серии 1, 3–8, 14–16; стен фасадов зданий – серии 2; утепления покрытий резервуаров – серии 9–13 (табл. 1). Результаты

экспериментальных испытаний и данные регрессионного анализа деформаций ползучести минераловатных образцов при постоянно сжимающем напряжении ($0,25–0,6$) $\sigma_{10\%}$, аппроксимированных регрессионной зависимостью (2) приведенной к линейному виду, даны в табл. 1. Испытывали плиты с частично гофрированной структурой изготовленные ведущими европейскими предприятиями. Плотность плит 60–110 кг/м³ при изменении содержания связующего от 3,2 до 5,6 мас. %.

Для сравнительной оценки результатов исследований ползучести проводили испытания на кратковременное сжатие образцов плит согласно [9] при сжимающих напряжениях, действующих перпендикулярно их поверхности. Скорость нагружения составляла ($0,1 d_s \pm 25\%$) мм/мин (d_s – толщина образца, мм). Испытывали образцы квадратной формы со стороной равной 200 мм согласно [1, 9] и в соответствии с размерами образцов, испытываемых при длительном сжатии [2] и высотой, равной толщине минераловатных плит.

Экспериментальные выборки производили из подготовленных минераловатных образцов с близкими исходными значениями плотности. Испытания выполняли спустя 1,5 мес после изготовления плит.

Кратковременное сжатие образцов проводили на компьютеризированной испытательной машине H10KS (Hounsfield, Англия). Погрешность силоизмерения составляла 1–11 Н. Точность измерения продольной деформации образцов по перемещению траверсы составляла 0,01 мм. Длина мерной базы равна начальной толщине (высоте) образца при удельной нагрузке 250 Па.

При проведении испытаний использовали базовые программы управления управления QMAT Professional ver. 3.83. Для каждого образца были рассчитаны прочность при сжатии $\sigma_{10\%}$ и предельное (критическое) напряжение σ_{cr} при превышении которого малые приращения напряжения вызывают большой прирост деформации и отклонение диаграммы от квазилинейности. Значение σ_{cr} определяли по методике, представленной в [12].

В качестве критерия оценки деформируемости минераловатных плит при длительном сжатии использовали деформацию ползучести описанных выше образцов,

Таблица 1

Серии испытаний	Результаты испытаний образцов при сжимающей нагрузке										Результаты регрессионного анализа ^{а)}				Прогностические точечные значения ^{в)} деформации ползучести $\bar{\varepsilon}_c(T)$, % для упреждения, ГГ.		
	Кратковременной ^{б)}					Длительной ^{в)}					Значения постоянных коэффициентов уравнения (3)	$S^r_{\log \varepsilon_c}$	$R^2_{\log \varepsilon_c \cdot \log t}$	5	10		
	ρ , кг/м ³	$\sigma_{10\%}$, кПа	$\sigma_{ср}$, кПа	σ_c , кПа	ε_0 , %	d_p , мм	ρ , кг/м ³	d_p , мм	σ_c , кПа	ε_0 , %						$\varepsilon_c(t_p)$, %	t_p , сут
1	98,2	36,3	26,2	21,2	3,42	2,17	98,4	21,2	3,42	2,17	69	-0,3052	0,1951	0,0075	0,986	4,04	4,63
2	108	48,9	32,1	25,6	3,19	1,03	98,7	25,6	3,19	1,03	65	-0,1772	0,0585	0,0024	0,987	1,5	1,6
3	99,5	38,3	26,4	13,3	1,97	0,12	137	13,3	1,97	0,12	65	-1,478	0,1711	0,0104	0,968	0,193	0,215
4	97	41,1	31,2	14,2	2	0,1	97,8	14,2	2	0,1	65	-1,4374	0,1273	0,0199	0,819	0,139	0,151
5	104	46,2	34,8	16,2	2,82	0,12	58,1	16,2	2,82	0,12	65	-1,6328	0,2158	0,0168	0,948	0,208	0,237
6				13,1	1,73	0,23	137	13,1	1,73	0,23	65	-1,5671	0,1906	0,0508	0,96	0,359	0,394
7	98,5	37,7	23,9	20,3	2,83	0,95	137	20,3	2,83	0,95	65	-0,5058	0,1529	0,0039	0,985	1,51	1,66
8				17,1	2,41	0,46	137	17,1	2,41	0,46	65	-0,8207	0,1541	0,0045	0,993	0,748	0,827
9				7,9	1,16	0,06	98,5	7,9	1,16	0,06	65	-1,9856	0,2343	0,0107	0,983	0,144	0,173
10	93	31,6	22,8	11,1	1,77	0,12	92,9	11,1	1,77	0,12	65	-2,0591	0,2623	0,0141	0,983	0,288	0,348
11				15,8	3,06	0,71	98,4	15,8	3,06	0,71	65	-1,7825	0,3375	0,0251	0,971	2,3	2,95
12				19	4	2,27	98,6	19	4	2,27	65	-1,8058	0,3598	0,0204	0,987	7,34	9,48
13	61,9	22,4	16,7	9,2	1,72	0,22	61,2	9,2	1,72	0,22	65	-0,8514	0,3716	0,0268	0,973	0,463	0,563
14				8,2	1,94	0,15	98,3	8,2	1,94	0,15	65	-1,552	0,2347	0,0116	0,982	0,349	0,411
15	98,4	32,4	23,7	11,5	2,86	0,32	98,9	11,5	2,86	0,32	65	-1,5576	0,237	0,01	0,991	0,533	0,592
16				14,7	3,02	0,52	99,6	14,7	3,02	0,52	65	-0,9786	0,1519	0,0069	0,989	0,797	0,872

а) Линейный регрессионный анализ выполнен начиная со значений деформации ползучести $\varepsilon_c(t=168 \text{ ч})$ [2]. Над чертой указаны значения для уравнения (3), аппроксимированного по данным прямого эксперимента продолжительностью $t_p=65$ сут., под чертой – $t_p=122$ сут.

б) Представлены результаты испытаний 12 образцов для выбора параметров длительного сжатия.

в) ρ , d_p , σ_c , ε_0 , $\varepsilon_c(t_p)$ – средние значения показателей 5 образцов.

г) Средняя квадратическая ошибка линейного в логарифмах тренда $S_{\log \varepsilon_c} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [\log \varepsilon_c(t_i) - \log \bar{\varepsilon}_c(t_i)]^2}{n - m}}$; $\varepsilon_c(t_i)$ – фактическое значение временного ряда (на участке ретроспекции), $\bar{\varepsilon}_c(t_i)$ – расчетное значение ряда (значение тренда); n – число точек ряда наблюдений; m – число параметров уравнения тренда ($m=2$ – линейный тренд).

д) Вычислены на базе прямого эксперимента продолжительностью $t_p=122$ сут.

которую измеряли на специальных стендах [2, 8], обеспечивающих постоянство приложенного напряжения в течение фиксированного интервала времени равного 122 сут. Деформации ползучести определяли по методике, изложенной в ГОСТ Р ЕН 1606 [2], при статическом напряжении в относительном интервале $0,25 \leq \sigma_c / \sigma_{10\%} \leq 0,6$ (согласно [2] для напряжения σ_c рекомендованы уровни $\sigma_{10\%}$ 0,15–0,35). Погрешность длительного сжимающего напряжения не превышала 1%, а измерения деформации ползучести – 0,005 мм. Каждый эксперимент проводили одновременно на пяти образцах одинаковой плотности, нагружение и снятие отсчетов по индикаторам осуществляли в соответствии с требованиями [2]. За начало ползучести принимали отсчет деформации спустя 60 ± 5 с после начала нагружения.

Исследования выполнены при температуре окружающего воздуха $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $-50 \pm 5\%$.

На основании опытных данных испытанных выборок минераловатных образцов при кратковременном сжатии в работе приведены средние значения $\bar{\sigma}_{10\%}$, $\bar{\sigma}_c$.

Статистическая обработка экспериментальных данных при длительном сжатии выполнена для продолжительности прямого эксперимента t_n равной 65 и 122 сут. Значения относительных деформаций ползучести $\varepsilon_c(t)$, %, вычисляли по формуле:

$$\varepsilon_c(t) = \frac{X(t) - X_0(t=60 \text{ с})}{d_s} \cdot 100 = \frac{X_c(t)}{d_s} \cdot 100, \quad (1)$$

где $X_0(t=60 \text{ с})$ – уменьшение высоты (толщины) образца в момент времени $t=60 \text{ с}$ от начала приложения сжимающей нагрузки, мм; $X(t)$ – уменьшение высоты образца в фиксируемый момент времени t , мм; d_s – значение начальной высоты образца при удельной нагрузке 250 Па, мм.

Согласно [2] деформации ползучести минераловатных образцов при сжимающей нагрузке аппроксимировали зависимостью Финдли (Findley W.N.):

$$\bar{\varepsilon}_c(t) = b_0 t^{b_1}, \quad (2)$$

где $\bar{\varepsilon}_c(t)$ – среднее значение деформации ползучести в момент времени t , %; b_0 , b_1 – константы, зависящие от свойств материала; t – время, ч.

После логарифмирования степенную зависимость (2) запишем:

$$\log \bar{\varepsilon}_c(t) = \log b_0 + b_1 \log t. \quad (3)$$

Количественно деформацию ползучести можно измерить податливостью I_c при ползучести (I_c – *удельная относительная деформация ползучести в фиксируемый момент времени t , вызванная единичным напряжением, приложенным в момент времени $t \leq 15$ с [2]*). В пределах линейной ползучести:

$$I_c(t) = \frac{\varepsilon_c(t_n)}{\sigma_c}. \quad (4)$$

Таким образом, деформации ползучести можно получить умножением значения податливости при ползучести, вызванной единичным напряжением, на некоторое напряжение σ_c :

$$\varepsilon_c(t) = \sigma_c \cdot F[I_c(t)], \quad (5)$$

где $F[I_c(t)]$ – некоторая функция времени, выражающая рост деформаций ползучести от единичного напряжения, например, равного 1 МПа.

Тогда

$$I_c(t) = \frac{\varepsilon_c(t)}{\sigma_c} = F[I_c(t)]. \quad (6)$$

Все факторы, влияющие на значения деформации ползучести, соответственно влияют на податливость при ползучести.

Правая часть равенства (6) в работе представлена в виде:

$$F[I_c(t)] = I_c(t_n) \cdot m_i, \quad (7)$$

где m_i – коэффициент, $i=1,2$.

Выбор уравнения податливости I_c при ползучести для аппроксимации экспериментальных данных представляет собой задачу, которая не решается однозначно, а сводится к получению ряда альтернатив. Путем сравнения коэффициентов детерминации выбрана зависимость линейного вида, характеризующаяся простотой расчетов и позволяющая с достаточной точностью находить количественные значения показателей деформируемости минераловатных изделий при постоянном сжатии:

$$I_c = b \cdot \frac{\varepsilon_0}{\sigma_c}, \quad (8)$$

где σ_c – значение постоянной сжимающей нагрузки, МПа; ε_0 – деформация, возникающая в момент времени $t=60 \text{ с}$ от начала приложения удельной нагрузки σ_c ; b – постоянный коэффициент, вычисленный по экспериментальным данным методом наименьших квадратов [11].

При длительном воздействии ($T_i > t_n$) постоянного сжимающего напряжения σ_c увеличение податливости при ползучести учитывается дополнительным умножением на коэффициент m_i (где $i=1,2$), который аппроксимирован зависимостью (9):

$$m_i = a_0 \cdot T^{a_1}, \quad (9)$$

приведенной к линейному виду:

$$\log m_i = \log a_0 + a_1 \log T,$$

где $m_i = \frac{I_c(T_i)}{I_c(t_n)}$ – коэффициент учитывающий изменение податливости при ползучести во времени; $I_c(T_i)$ – податливость при ползучести для момента времени T_i ч; $I_c(t_n)$ – податливость, определенная для фиксированной продолжительности эксперимента (в настоящей работе принято $t_n=65, 122$ сут); T – время, ч; a_0 , a_1 – постоянные коэффициенты, вычисляемые по экспериментальным данным методом наименьших квадратов.

При этом предполагается, что изменение податливости при ползучести формируется под действием множества факторов, причем не представляется возможным выделить порознь их влияние, значение m_i связывается с течением времени. Введение учета влияния времени не претендует на точное прогнозирование хода деформации на длительный срок, исчисляемый годами, так как за несколько лет механические свойства образца вследствие старения материала неизбежно изменятся. Экстраполяция податливости при ползучести по времени заключается в подстановке соответствующей величины периода упреждения в формулу:

$$I_c(t) = I_c(t_n) \cdot m_i = I_c(t_n) \cdot a_0 \cdot T_i^{a_1}, \quad (10)$$

где T_i – период упреждения, ч (принимается как текущая координата времени $T_i \leq 88 \cdot 10^3$).

На рис. 1 представлены опытные данные и линии регрессии относительных деформаций ползучести минераловатных образцов, вычисленные по выражению (3) на базе экспериментов продолжительностью $t_n=122$ сут. Данные их математико-статистической обработки приведены в табл. 1. Здесь же для каждой серии испытаний на ползучесть представлены:

- характеристики образцов (плотность, толщина, прочность при сжатии $\sigma_{10\%}$, предельное (критическое) напряжение σ_c);
- значения длительно действующей сжимающей удельной нагрузки σ_c , а также деформации $\varepsilon_0 = \left(\frac{X_0(t=60 \text{ с})}{d_s} \cdot 100 \right)$, %, возникающей в момент времени $t=60 \text{ с}$ от начала приложения нагрузки и развивающейся во времени деформации ползучести ε_c в момент окончания прямого эксперимента $\varepsilon_c(t_n)$;

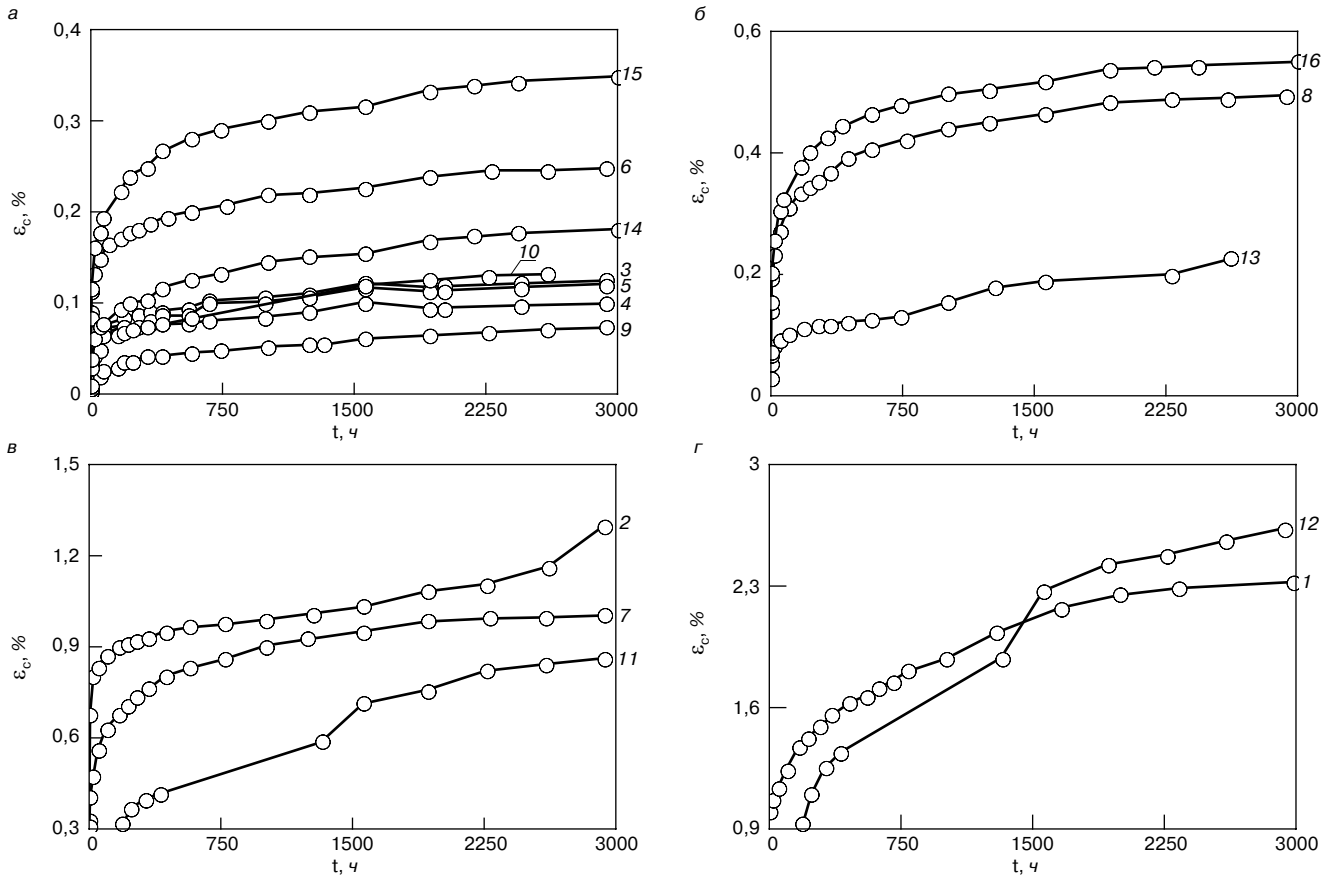


Рис. 1. Развитие деформаций ползучести ϵ_c минераловатных образцов при сжимающих напряжениях σ_c в долях от напряжения $\sigma_{10\%}$: 0,25–0,35 (а); 0,4–0,45 (б); 0,5–0,54 (в); 0,58–0,60 (г). (—) – аппроксимация уравнением (2). Цифры у кривых – номера серий испытаний по табл. 1

- продолжительность прямого эксперимента t_n ;
- постоянные параметры $\lg b_0$ и b_1 уравнения (3), а также среднеквадратические отклонения $S_{\lg \epsilon_c}$;
- прогностические точечные значения деформаций ползучести $\bar{\epsilon}_c(T_i)$ для упреждения на 5 и 10 лет (вычислены экстраполяцией по времени [1, 2]).

Как видно из рис. 1, линии регрессии ϵ_c представляют собой семейство расходящихся от начала координат кривых ползучести, на основании которых вычисленные по формуле (4) значения податливости при ползучести для момента времени $t=122$ сут приведены на рис. 2. Значения $I_c(t_n=122 \text{ сут})$ приняты из условия выравнивания продолжительности экспериментов при не-

значительном выходе за рамки диапазона наблюдений (табл. 1, столбец 10). Последние имеют незначительную погрешность (однако при этом учитывали весь ход процесса исследования ползучести, аппроксимированного эмпирическим уравнением (3)).

Экспериментальные значения податливости при ползучести $I_c(t_n=122 \text{ сут})$, МПа⁻¹, аппроксимированы регрессионной моделью вида (рис. 2):

$$\bar{I}_c(t_n=122 \text{ сут}) = b_0 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_{10\%}} \right)^{b_1}, \quad (11)$$

где b_0 , b_1 – постоянные параметры, вычисленные по экспериментальным данным методом наименьших ква-

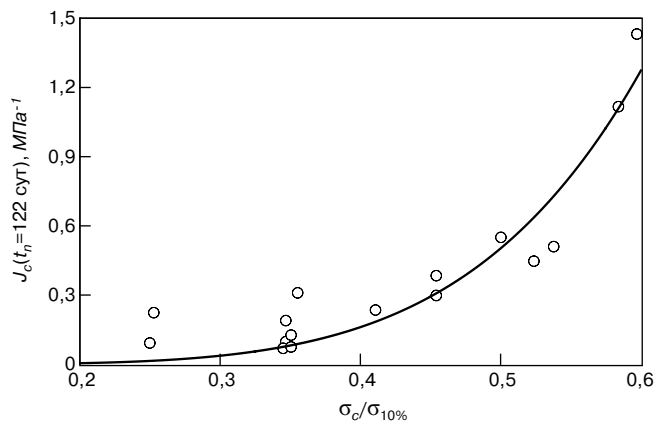


Рис. 2. Экспериментальные значения $I_c(t_n=122 \text{ сут})$ минераловатных образцов в зависимости от отношения $\sigma_c/\sigma_{10\%}$. Точки \circ – экспериментальные значения по формуле (4); график – аппроксимация регрессионной моделью (11)

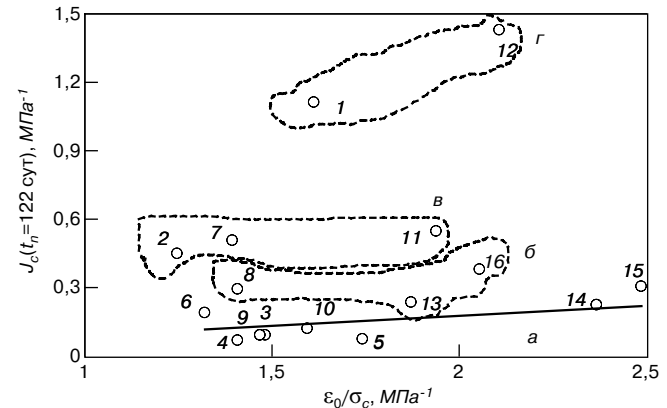


Рис. 3. Значения $I_c(t_n=122 \text{ сут})$ минераловатных образцов в зависимости от податливости ϵ_0/σ_c при их нагружении. Точки \circ – см. пояснения рис. 1, 2. Сплошная линия – аппроксимация уравнением (12) в относительном интервале $\sigma_c/\sigma_{10\%} \leq 0,35$. Цифры у точек – номера серий испытаний по табл. 1 и рис. 1

Таблица 2

Значения постоянных параметров уравнения (11)		$S_{I_c(t_n=122 \text{ сут})}$, МПа ⁻¹	$\eta_{I_c}^2 \frac{\sigma_c}{\sigma_{10\%}}$	$\delta^a = t_{\alpha;f} \cdot S_{I_c(t_n=122 \text{ сут})}$, МПа ⁻¹
b_0	b_1			
17,24	5,1	0,128	0,896	0,172

a) Односторонний доверительный интервал для прогностической оценки податливости при ползучести $I_c(t_n=122 \text{ сут})$ при уровне значимости $\alpha=0,1$ и $f=n-m=14$.

Таблица 3

Продолжительность эксперимента t_n , сут	Количество серий испытаний n	Результаты регрессионного анализа ^{a)}			$\delta^b = t_{\alpha;f} \cdot S_{I_c}$, МПа ⁻¹	Использование экспериментальных значений $\epsilon_c(t_n)$ при напряжениях $\sigma_c=0,35\sigma_{10\%}$. Источник.
		Коэффициент b зависимости (8)	S_{I_c} , МПа ⁻¹	$R^2_{I_c, \frac{\epsilon_0}{\sigma_c}}$		
65	17	0,088	0,046	0,488	0,061	Настоящие исследования – образцы серий 3–6, 9, 10, 14, 15 (табл. 1) и экспериментальные результаты из [8] – образцы серий 3, 5, 10–16 ^{в)}
122	17	0,099	0,0508	0,493	0,068	

a) Регрессионные уравнения по данным экспериментов продолжительностью t_n равной 65 и 122 сут адекватны при уровне зависимости $\alpha=0,1$.
 б) Односторонний доверительный интервал для прогностической оценки податливости при ползучести $I_c(t_n)$ с вероятностью $P=(1-\alpha)=0,9$.
 в) Для статистических расчетов из [8] не использованы экспериментальные значения $\epsilon_c(t_n)$ минераловатных образцов серий 4, 8, 9, 17, 18, которым свойственна преимущественно горизонтально слоистая структура и малое содержание синтетического связующего, что значительно отличает их по напряжениям $\sigma_{10\%} = f(\rho)$ от других серий с частично гофрированной структурой [12] и серий 1, 2, 6 и 7 на основании предварительной проверки «на аномальность» значений $\epsilon_c(t_n)$, выполненной в предположении одномерной системы измерений [11].

дратов. Результаты регрессионного анализа зависимости величины $I_c(t_n=122 \text{ сут})$ минераловатных образцов от отношения $\sigma_c/\sigma_{10\%}$ даны в табл. 2.

По опытным данным левого участка зависимости (11) (рис. 2) значения $I_c(t_n=122 \text{ сут})$ по результатам определения ϵ_0/σ_c (податливость минераловатных образцов при нагружении сжимающим напряжением $\sigma_c \leq 0,35\sigma_{10\%}$ аппроксимированы уравнением (адекватно эксперименту):

$$I_c(t_n=122 \text{ сут}) = 0,088 \frac{\epsilon_0}{\sigma_c}, \quad (12)$$

со среднеквадратическим отклонением $S_{I_c} = 0,06$ ($\delta = 0,085 \text{ МПа}^{-1}$ при $P=90\%$, односторонний критерий) и коэффициентом детерминации $R^2=0,5$ (рис. 3). Последний позволяет судить о значительной связи между признаками I_c и ϵ_0/σ_c (около 50% вариации I_c зависит от вариации ϵ_0/σ_c). Средние значения $I_c(t_n=122 \text{ сут})$ в относительном интервале $\sigma_c/\sigma_{10\%} \leq 0,35$ представляет прямую линию, проходящую через точку с координатами $\epsilon_0/\sigma_c=0; I_c=0$. Таким образом, деформации ползучести ϵ_c линейно зависят от показателя ϵ_0/σ_c . В этой области функция времени может быть задана графиком, таблицей или аналитической зависимостью.

При увеличении сжимающего напряжения (правый участок на рис. 2) податливость при ползучести $I_c(t_n=122 \text{ сут})$ быстро увеличивается. Это свидетельствует о том, что мера нелинейности ползучести минераловатных плит является функцией σ_c , т. е. нелинейность зависимости деформаций ползучести от напряжений возрастает. Рост тем сильнее, чем больше значение действующего напряжения σ_c . За начало нелинейности следует принять отношение $\sigma_c/\sigma_{10\%} > 0,35$.

На рис. 4 представлены опытные данные и линии регрессии податливости при ползучести минераловатных образцов, аппроксимированные по выражению (8) на базе экспериментов продолжительностью t_n равной 65 и 122 сут. Результаты регрессионного анализа податливости $I_c(t_n)$ при ползучести минераловатных образцов по результатам определения податливости ϵ_0/σ_c при их нагружении удельной нагрузкой $\sigma_c = 0,35\sigma_{10\%}$ приведены в табл. 3.

По представленным в табл. 1 прогностическим точечным значениям деформации ползучести $\bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})$ и используя результаты $\bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})$ работы [8] рассмотрена возможность вычисления прогностической оценки деформации ползучести при фиксированной сжимающей удельной нагрузке $\sigma_c = 0,35\sigma_{10\%}$ для упреждения на $T=10 \text{ лет}$ основании эмпирических зависимостей (8) и (10).

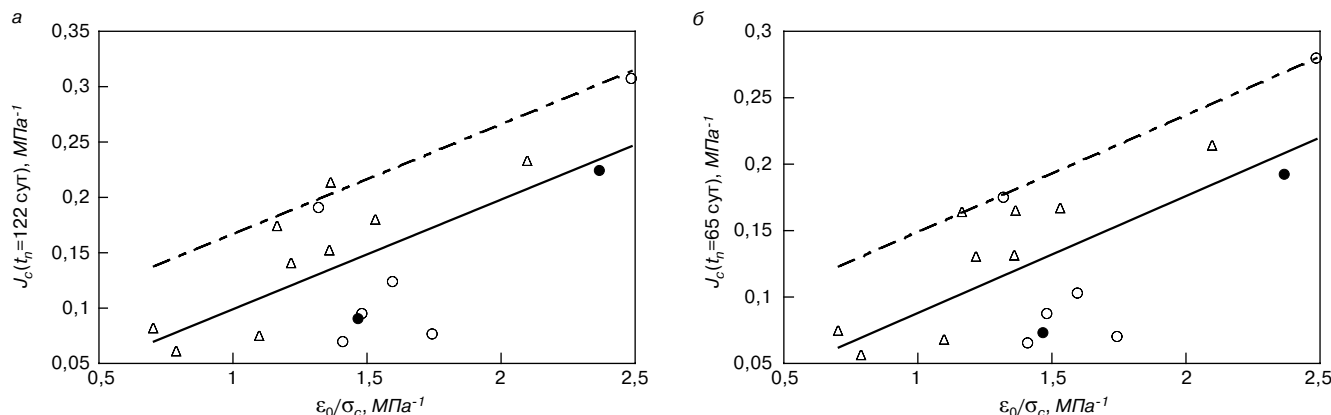


Рис. 4. Линия регрессии податливости при ползучести $I_c(t_n=122 \text{ сут})$ (а) и $I_c(t_n=65 \text{ сут})$ (б) по результатам определения податливости при нагружении ϵ_0/σ_c . Точки – экспериментальные значения I_c при σ_c в долях от $\sigma_{10\%}$: ○ (настоящие исследования), △ из [8] – 0,35; ● (настоящие исследования) – 0,25. Сплошная линия – средние значения. Пунктирная линия – максимальные прогнозируемые значения

Таблица 4

Обозначение коэффициента m_i	Продолжительность эксперимента t_n , сут	Количество отношений I_c	Результаты регрессионного анализа			
			Постоянные коэффициенты зависимости (9)		$S_{\log m_i}$	$R^2_{\log m_i \cdot \log T}$
			$\log a_0$	a_1		
m_1	65	78	-0,442	0,138	0,051	0,632
m_2	122	78	-0,482	0,139	0,036	0,778

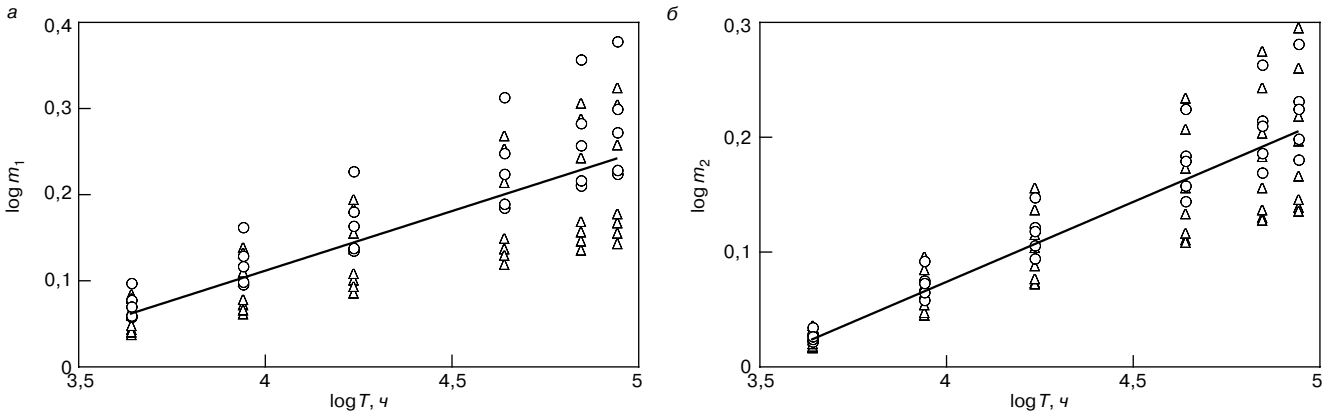


Рис. 5. Линия регрессии значений коэффициента m_i по данным прямого эксперимента продолжительностью 65 сут (а) и 122 сут (б) и $\sigma_c=0,35\sigma_{10\%}$ (логарифмическая система значений m_i и T). Точки – \circ (настоящие исследования), Δ из [8] – экспериментальные значения $\log m_i$ для минераловатных образцов прочностью при сжатии CS(10) в интервале 0,02–0,08 МПа

Прогностическую величину деформации ползучести определяли по формуле:

$$\bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет}) = \bar{I}_c(t_n=122 \text{ сут}) \cdot \sigma_c \cdot m_2, \quad (13)$$

где $\bar{I}_c(t_n=122 \text{ сут})$ – вычисляемое по эмпирической зависимости (8) значение податливости при ползучести

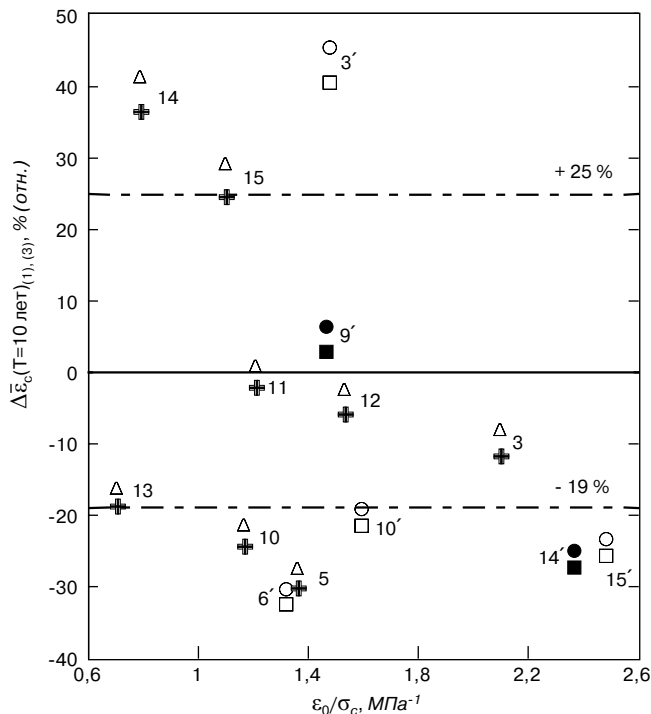


Рис. 6. Относительное отклонение прогнозируемых значений деформаций минераловатных образцов при сжимающем напряжении $\sigma_c \leq 0,35\sigma_{10\%}$ для упреждения на 10 лет вычисленных с использованием регрессионных зависимостей (8) и (10), от экспериментальных значений, аппроксимированных уравнением (3) на базе прямого эксперимента $t_n=122$ сут. Точки – \circ , \bullet (настоящие исследования), Δ из [8] – на базе эксперимента $t_n=122$ сут. То же, $t_n=65$ сут; точки – \square , \blacksquare ; +. Цифры у точек – серии испытаний: 3', 6', 9', 10', 14', 15' (табл. 1, соответственно 3, 6, 9, 10, 14, 15) и 3, 5, 10–15 из [8]. (-----) – средние значения $\Delta \bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(1)}$

по данным эксперимента продолжительностью $t_n=122$ сут, МПа^{-1} (рис. 4, а); σ_c – постоянно сжимающее напряжение, МПа; m_2 – коэффициент, учитывающий увеличение податливости при ползучести, вычисляемый по зависимости (9) с числовыми параметрами (табл. 4) (графическая интерпретация, рис. 5, б). В табл. 4 приведены результаты статистической обработки значений коэффициента m_i по результатам определения податливости при ползучести минераловатных образцов на базе эксперимента продолжительностью 65 и 122 сут.

Значения деформаций $\bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(1)}$ (на базе эксперимента $t_n=122$ сут) сравнивали со значениями $\bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(2)}$, непосредственно полученными по экспериментальным уравнениям 8 серий минераловатных образцов настоящих исследований и 9 серий – работы [8]. Относительную разность, %, точечных значений определяли по формуле:

$$\Delta \bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(1)} = \frac{\bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(1)} - \bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(2)}}{\bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(2)}} \cdot 100, \quad (14)$$

где $\bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(1)}$ – точечное значение деформации ползучести, вычисленное на основании эмпирических зависимостей (8) и (13); $\bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(2)}$ – экспериментальное значение деформации ползучести, определяемое по эмпирическому уравнению (3) с постоянными коэффициентами $\log b_0$ и b_1 , представленными в настоящих исследованиях (табл. 1) и в [8].

Исходя из данных рис. 6 отметим, что в 17 исследованных случаях отклонения $\Delta \bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(1)}$ в среднем составляют: в девяти случаях -19% (отн.)² и $+25\%$ (отн.) в пяти случаях. Для остальных трех случаев отклонение больше $+60\%$ (отн.).

Прогностическая оценка деформаций ползучести $\bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(3)}$, рассчитанная для случая $t_n=65$ сут по зависимостям (8) и (10) по сравнению с непосредственно получаемой по экспериментальным уравнениям настоящих исследований и работы [8] имеет относительное отклонение $\Delta \bar{\epsilon}_c(T=10 \text{ лет})_{(3)}$ в среднем -20% (отн.) в десяти случаях и $+26\%$ (отн.) в четырех случаях, а для остальных трех случаев больше $+60\%$ (отн.) (рис. 6).

Экстраполяция — операция, основывающаяся на ряде допущений [13]. Поэтому на базе эксперимента $t_n=65$ сут при постоянном сжимающем напряжении $\sigma_c=0,35\sigma_{10\%}$ прогностическую оценку деформаций ползучести минераловатных плит с использованием эмпирических зависимостей (8) и (10) можно признать удовлетворительной и допустимо использовать при отсутствии данных длительных экспериментов.

Значение ε_0/σ_c , МПа⁻¹ (податливость при нагружении постоянно сжимающим напряжением $\sigma_c \leq 0,35\sigma_{10\%}$) может быть определено при кратковременном сжатии минераловатных образцов с учетом рекомендаций ГОСТ Р EN 1606 относительно скорости нагружения ($t \leq 15$ с) и момента времени взятия первого отсчета деформации ($t=60$ с от начала нагружения).

Список литературы

1. EN 13162:2008 E. Thermal insulating products for building — Factory made mineral wool (MW) products. Specification. CEN, 2008.
2. EN 1606:1996+AC:1997+A1:2006 E. Thermal insulating products for building applications. Determination of compressive creep. CEN, 2006 (ГОСТ Р EN 1606–2010. Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения ползучести при сжатии. С. 16).
3. Horvath J.S. Mathematical modelling of the stress-strain-time behaviour of geosynthetics using the Findley equation: general theory and application to EPS—block geofoam. *Manhattan College Research report No. CE/GE–98–3*. New-York. USA. May 1998.
4. Gnip I.; Vaitkus S.; Kersulis V.; Vejelis S. Analytical description of the creep of expanded polystyrene (EPS) under long-term compressive loading // *Polymer Testing* 30:2011. Pp. 493–500.
5. EN 13500:2004+AC:2006. Thermal insulation products for building — Extremal thermal insulation composite systems (ETICS) based on mineral wool. Specification. CEN, 2006.
6. Кобелев В.Н., Коварский Л.М., Тимофеев С.И. Расчет трехслойных конструкций. М.: Машиностроение, Справочник. 1984. 304 с.
7. Gnip I., Kersulis V., Vaitkus S., Vejelis S. Predicting the deformability of mineral wool slabs under constant compressive stress // *Constr. Build. Mater.* 2009;23; 1928–1934.
8. Gnip I., Vaitkus S., Kersulis V., Vejelis S. Long-term prediction of creep strains of mineral wool slabs under constant compressive stress. *Mech Time Depend Mater* (2012)16:31–46. DOI 10. 1007/s11043-011-9152.
9. EN 826:1996 E. Thermal insulating products for building applications. Determination of compression behaviour. CEN, 1996.
10. Гнип И.Я., Вайткус С.И., Кершулис В.И., Веялис С.А. Деформативность полистирольного пенопласта при кратковременном сжатии // *Механика композит. материалов*. 2007. Т. 43. № 5. С. 639–656.
11. Айвазян С.А. Статистическое исследование зависимостей. Применение методов корреляционного и регрессионного анализов и обработка результатов эксперимента. М.: Металлургия, 1968. 228 с.
12. (Electronic Version): StatSoft, Inc.(2010). *Electronic Statistics Textbook*. Tulsa, OK: StatSoft. WEB: <http://www.statsoft.com/textbook/>.
13. Bergonner S., Hild F., Rieunier J-B., Roux S. Strain heterogeneities and local anisotropy in crimped glass wool // *J. Mat Science*. 2005;40:5949–5954.
14. Четыркин Е.М. Статистические методы прогнозирования. М.: Статистика, 1977. 200 с.

¹ Линия $\Delta \bar{\varepsilon}_c(T=10 \text{ лет})_2 = 0$ соответствует экстраполяции по времени на 10 лет по принятой согласно [1] продолжительности прямого эксперимента, равной 122 сут.

² Пометка (отн.) указывает на относительную разницу расчетных и экспериментальных значений, когда единицей измерения ε_c является процент.

В работе представлены результаты исследований минераловатных (MW) плит при сжимающих напряжениях в относительном интервале $0,25 \leq \sigma_c/\sigma_{10\%} \leq 0,6$. По опытным данным установлено наличие области линейной ползучести минераловатных плит при $\sigma_c/\sigma_{10\%} \leq 0,35$, в которой деформации ползучести ε_c линейно зависят от напряжения σ_c .

На основании математико-статистического анализа опытных данных длительных экспериментов продолжительностью $t_n=122$ сут представлена возможность прогностической оценки деформаций ползучести минераловатных плит для упреждения на 10 лет при постоянном сжатии их напряжением $\sigma_c=0,35\sigma_{10\%}$, используя эмпирические зависимости (8) и (10) с числовыми параметрами приведенными в табл. 3 и 4.

References

1. EN 13162:2008 E. *Thermal insulating products for building. Factory made mineral wool (MW) products*. Specification. CEN. 2008.
2. EN 1606:1996+AC:1997+A1:2006 E. *Thermal insulating products for building applications. Determination of compressive creep*. CEN, 2006 (GOST R EN 1606–2010. Izdelija teploizoljacionnye, primenjaemye v stroitel'stve. Metod opredelenija polzuchesti pri szhatii. P. 16).
3. Horvath J.S. Mathematical modelling of the stress-strain-time behaviour of geosynthetics using the Findley equation: general theory and application to EPS—block geofoam. *Manhattan College Research report No. CE/GE–98–3*. New-York. USA. May 1998.
4. Gnip I.Y.; Vaitkus S. Kersulis V. Vejelis S. Analytical description of the creep of expanded polystyrene (EPS) under long-term compressive loading. *Polymer Testing* 30:2011. Pp. 493–500.
5. EN 13500:2004+AC:2006. *Thermal insulation products for building — Extremal thermal insulation composite systems (ETICS) based on mineral wool*. Specification. CEN. 2006.
6. Kobleev V.N., Kovarskij L.M., Timofeev S.I. *Raschet trehslojnyh konstrukcij: Spravochnik [Calculation of three-layer designs]*. M.: Mashinostroenie, 1984. 304 p. (in Russian).
7. Gnip IJ, Kersulis V., Vaitkus S., Vejelis S. Predicting the deformability of mineral wool slabs under constant compressive stress. *Construction and Building Materials*. 2009;23; 1928–1934.
8. Gnip I., Vaitkus S., Kersulis V., Vejelis S. *Long-term prediction of creep strains of mineral wool slabs under constant compressive stress*. *Mech Time Depend Mater* (2012)16:31–46. DOI 10. 1007/s11043-011-9152.
9. EN 826:1996 E. *Thermal insulating products for building applications*. Determination of compression behaviour. CEN, 1996.
10. Gnip I.Ja., Vajtkus S.I., Kershulis V.I., Vejalis S.A. Deformativnost of polystyrene polyfoam at short-term compression. *Mehanika kompozitnich materialov*. 2007. T.43. No. 5. Pp. 639–656 (in Russian).
11. Ajvazjan S.A. Statisticheskoe issledovanie zavisimostej. *Primenenie metodov korrelyacionnogo i regressionnogo analizov i obrabotka rezul'tatov jeksperimenta [Statistical research of dependences. Application of methods of correlation and regression analyses and processing of results of experiment]*. M.: Metallurgija. 1968. 228 p. (in Russian).
12. StatSoft, Inc.(2010). *Electronic Statistics Textbook*. Tulsa, OK: StatSoft. (Electronic Version) <http://www.statsoft.com/textbook/>.
13. Bergonner S., Hild F., Rieunier J-B. Roux S. Strain heterogeneities and local anisotropy in crimped glass wool. *J. Mat Science* 2005;40:5949–5954.
14. Chetyrkin E.M. *Statisticheskie metody prognozirovanija [Statistical methods of forecasting]*. M.: Statistika. 1977. 200 p. (in Russian).

УДК 691.327

Е.М. ЧЕРНЫШОВ, д-р техн. наук, академик РААСН; Г.С. СЛАВЧЕВА, д-р техн. наук

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

Управление эксплуатационной деформируемостью и трещиностойкостью макропористых (ячеистых) бетонов. Часть 1. Контекст проблемы и вопросы теории*

Представлено научное обобщение по проблеме развития эксплуатационных влажностных и карбонизационных деформаций макропористых силикатных и цементных бетонов. Механизм влажностных деформаций рассмотрен через изменение напряженного состояния материала в результате действия сил связи его твердой фазы и порового пространства с водой. Обосновано введение модели вероятного и фактического деформирования структуры ячеистого бетона при обезвоживании. Механизм карбонизационных деформаций раскрыт в рамках макрокинетики физико-химических гетерогенных процессов взаимодействия структуры с углекислотой воздуха. Показано, что мера деформирования и деструкции материала зависит от степени карбонизации и величины ее градиента по размеру строительной конструкции. Сформулированы структурные факторы управления эксплуатационной деформируемостью макропористого (ячеистого) бетона, приведена система рецептурно-технологических факторов их регулирования.

Ключевые слова: ячеистые бетоны, влажностная усадка, карбонизационная усадка.

E.M. CHERNYSHOV, Doctor of Technical Sciences, Academician of RAACS; G.S. SLAVCHEVA, Doctor of Technical Sciences
The Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering (84 20-letiya Oktyabrya str., Voronezh, 394006, Russian Federation)

Control over Operational Deformability and Crack Resistance of Macro-porous (Cellular) Concretes: Context of Problem and Issues of Theory

The scientific generalization of the problem of operational moist and carbonizing deformation of macro-porous silicate and cement concretes is presented. The mechanism of moist deformations is considered through the change of stress condition of the material as a result of action of binding forces of its hard phase and the porous space with water. The introduction of the model of probable and actual deformation of structure of cellular concrete in the course of dehydration is substantiated. The mechanism of carbonizing deformations is revealed within the frame of macro-kinetics of physical and chemical heterogeneous processes of interaction of the structure with air carbon dioxide. It is shown that the measure of deformation and destruction of the material depends on the degree of carbonization and the value of its gradient on the size of the building structure. Structural factors of control over the operational deformation of macro-porous (cellular) concrete are formulated; the system of prescribed-technological factors of their regulation is presented.

Keywords: cellular concretes, moist shrinkage, carbonizing shrinkage.

Постоянно расширяющееся применение в строительстве макропористых (ячеистых) бетонов обусловлено технико-экономическим потенциалом их конкурентоспособности, подтвержденным в том числе и в кризисный для многих стеновых материалов период введения известных изменений № 3 к СНиП II-3-79* «Строительная теплотехника». Но на фоне высокой эффективности, несмотря на более чем 50-летний опыт массового использования, проблема эксплуатационной деформируемости и трещиностойкости этих бетонов остается по-прежнему актуальной [1–9].

Обращаясь к этой проблеме, необходимо специально отметить, что за 50 лет, а особенно за последние 20 лет, в практике производства и применения данных бетонов произошли этапные изменения и сменилось несколько их поколений. В настоящее время мы являемся свидетелями принципиально нового витка в развитии их производства и применения, если в качестве первого витка иметь в виду науку и практику 1940–1960-х гг., когда осваивались пено- и газобетоны, пено- и газосиликаты, технологии пропаренных и автоклавных ячеистых бетонов и т. п. В тот период наряду с успехами рождения и утверждения пено- и газобетонов имели место и явно негативные результаты в отношении их усадочности и трещиностойкости, вследствие чего в практике строительства преимущество было отдано автоклавным их разновидностям. Но радикальные этапные изменения происходили и в последующем. В отличие от периода 1960–1990-х гг. ячеистые бетоны в современном строительстве применяются в основном не

в виде крупноразмерных армированных стеновых изделий, а в виде кладки из мелкоштучных блоков. В качестве альтернативы автоклавным технологиям просматривается тенденция возврата к использованию заводских неавтоклавных технологий, технологий естественного твердения в построечных условиях при возведении зданий монолитным способом. Это обостряет проблему.

Определяющим свойством макропористых (ячеистых) бетонов всегда являлась их конструкционная трещиностойкость, обуславливаемая технологической и эксплуатационной деформируемостью материала. Во многом именно показателями трещиностойкости определяется работоспособность и долговечность конструкций из них. Для некоторых разновидностей ячеистых бетонов это свойство в настоящее время оказывается камнем преткновения. Вот почему важным представляется обобщение накопленного большого научного и практического знания по указанной проблеме.

Авторы при подготовке статьи сочли целесообразным предложить рассмотрение проблемы в контексте технологических и инженерных ее сторон как в отношении разновидностей технологий, структур макропористых бетонов и вариантов конструкций из них, так и в отношении построенных и вновь строящихся объектов.

Научное обоснование факторов управления деформативными свойствами и эксплуатационной трещиностойкостью ячеистых (макропористых) бетонов в конструк-

* Статья подготовлена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки Воронежскому ГАСУ на 2013 г., а также плана фундаментальных НИР РААСН.

Движущие силы и система процессов, определяющих деформирование макропористых (ячеистых) бетонов в их жизненном цикле

Периоды жизненного цикла		Технологический цикл			Эксплуатационный цикл		
		Твердение материала	Распалубка	Твердение и набор прочности	Загрузка	Работа под нагрузкой	
Тип системы материал-среда		Закрытая		Открытая			
Движущие силы изменений состояния материала	Внутренние	Неравновесное термодинамическое состояние системы твердения					
	Внешние	Неравновесное со средой тепловое состояние материала					
		-	Неравновесное со средой вещественное состояние материала			Неравновесное напряженное состояние материала от воздействия механической нагрузки	
			-				
Процессы изменения состояния материала	От внутренних движущих сил	Гидратация и твердение					
		Тепловыделение					
	От внешних движущих сил	Теплообмен со средой (нагревание-охлаждение)					
		-	Массообмен со средой (высыхание, увлажнение-высушивание)				
Химическая коррозия							
		Сжатие-растяжение					
Состояние материала в строительной конструкции	Градиентное по степени гидратации и твердения						
	Градиентное по температуре						
	-	Градиентное по влажности					
		Градиентное по степени химической коррозии					
	Градиентное по уровню напряжений						
Составляющие объемных изменений материала в конструкции	Контракция						
	Температурные деформации						
	-	Влажностные деформации					
		Деформации от химической коррозии					
		-	Деформации от механической нагрузки				
Мгновенные			Длительные				

циях определяется следующим пониманием проблемы проявления материалом деформаций:

– эксплуатационное деформирование материала в строительной конструкции является частью и отражением процесса сопротивления разрушению и сопровождается его деструкцией вследствие возможного трещинообразования;

– напряжения и деформации материала при работе в конструкциях складываются под воздействием внутренних и внешних движущих сил изменений его состава, структуры и развиваются в условиях формирования макро- и микроградиентности состояния материала в конструкции;

– потенциал внутренних движущих сил изменений обусловлен неравновесностью термодинамического состояния развивающейся и эволюционирующей системы твердения, а потенциал внешних сил – мерой неравновесности энергетического и вещественного состояния материала по отношению к условиям и факторам внешней среды;

– динамика процессов изменения состояния материала определяется качественными особенностями полученной в технологическом цикле структуры материала

и интенсивностью действия на него факторов среды в эксплуатационном цикле;

– результат деформирования является следствием складывающегося в структуре материала баланса сил и напряжений при развитии совокупности механо-физико-химических процессов твердения материала в технологическом цикле и процессов структурных изменений в нем под влиянием внешней среды;

– управление эксплуатационной трещиностойкостью материала рассматривается через возможность изменения потенциала сил его деформирования посредством регулирования параметров его состава, структуры и состояния на момент изготовления и посредством изменения условий и интенсивности эксплуатационных воздействий на конструкцию.

Раскрывая и конкретизируя эти положения, целесообразно исходить из представлений, отражающих наиболее общий и потенциально наиболее неблагоприятный вариант формирования и изменения свойств ячеистых (макропористых) бетонов, каковым является вариант получения материала при твердении и последующей его службе в монолитных конструкциях (табл. 1).

Развивающиеся во времени в условиях воздействия внешних и внутренних движущих сил реакции синтеза новообразований и твердения материала с соответствующими тепловыми экзотермическими эффектами, развивающиеся градиентные процессы тепло- и массообмена образующего массива материала со средой, наблюдаемые процессы сжатия и растяжения материала от механических нагрузок сопровождаются соответствующими объемными изменениями $\Sigma \varepsilon_{TЭ}$ в технологическом и эксплуатационном цикле. Они отражают синергетическое совмещение физико-химических самопроизвольных деформаций системы твердения $\varepsilon_{ТВ}$, температурных ε_t и влажностных ε_w деформаций, деформаций от химической коррозии (в том числе карбонизации) $\varepsilon_{карб}$ и, наконец, от действия механической нагрузки $\varepsilon_{мех}$:

$$\Sigma \varepsilon_{TЭ} = f(\varepsilon_{ТВ}; \varepsilon_t; \varepsilon_w; \varepsilon_{карб}; \varepsilon_{мех}; \tau). \quad (1)$$

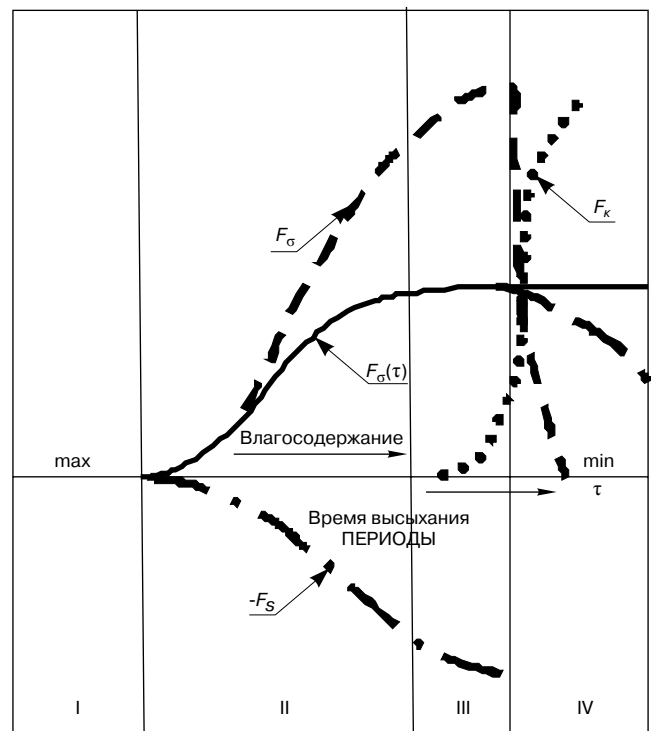
Критерием потенциала сопротивления материала трещинообразованию $K_{тр}(\tau)$ в конструкциях может служить соотношение между его предельной растяжимостью $\varepsilon_p(\tau)$ и синергетически суммированными деформациями в технологическом и эксплуатационном цикле $\Sigma \varepsilon_{TЭ}(\tau)$:

$$K_{тр}(\tau) = \varepsilon_p(\tau) / \Sigma \varepsilon_{TЭ}(\tau). \quad (2)$$

Данное соотношение, рассматриваемое в качестве показателя для прогнозирования трещиностойкости, отражает положение о том, что трещины в конструкции возникают в момент времени τ_i , когда в поверхностных растянутых слоях полные напряжения от деформаций $\Sigma \varepsilon_{TЭ}(\tau_i)$ превосходят предельную растяжимость $\varepsilon_p(\tau_i)$. Значение $K_{тр}(\tau_i) > 1$ отвечает полной трещиностойкости материала. Чем меньше будет значение $K_{тр}(\tau_i)$, тем более вероятным окажется образование трещин в материале и конструкции.

На фоне развития деформаций в ходе структурообразования и эволюции структуры, проявления деформаций от механической нагрузки, температурных воздействий решающий вклад в суммарную величину указанной совокупности деформаций вносят прежде всего **влажностные деформации и деформации от химической коррозии (карбонизации)**. Поэтому на механизме их проявления и факторах управления остановимся более детально.

С учетом анализа и обобщения классических представлений, изложенных в трудах А.С. Аведикова (А.С. Аведиков, М.С. Остриков, Г.Д. Дибров. Об усадочном напряжении в дисперсных структурах // Докл. АН СССР, серия Химия, 1965. Т. 163. № 4, 5, 6. С. 1185–1188); Г.Д. Диброва, К.Г. Красильникова, З.Н. Цилосани (А.Е. Десов, К.Г. Красильников, З.Н. Цилосани. Некоторые вопросы теории усадки бетона // Ползучесть и усадка бетона и железобетонных конструкций / Под ред. С.В. Александровского. М.: Стройиздат, 1976. С. 211–255; З.Н. Цилосани. Усадка и ползучесть бетона. Тбилиси: Мецниереба, 1979. 230 с.); А.Е. Шейкина и др. (А.Е. Шейкин. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня. М.: Стройиздат, 1974. 191 с.; К.Г. Красильников, Л.В. Никитина, Н.Н. Скоблинская. Физикохимия собственных деформаций цементного камня. М.: Стройиздат, 1980. 256 с.), **механизм влажностных деформаций набухания-усадки** рассматривается авторами [10, 11] в рамках положения о том, что их проявление предопределяется изменением напряженного состояния материала и изменением его объема вследствие «задействования» или «высвобождения» сил, участвующих в связи его твердой фазы и порового пространства с жидкой фа-



ПЕРИОДЫ

- I – удаление свободной воды,
- II – удаление капиллярно-насыщенной воды;
- III – удаление капиллярно-конденсированной воды, завершающееся полным исчезновением сил капиллярного стяжения;
- IV – удаление адсорбционной, гидратной и кристаллохимически связанной воды

Рис. 1. Развитие усадочного напряжения $F_{\sigma}(\tau)$ при удалении влаги из материала (по А.С. Аведикову, М.С. Острикову, Г.Д. Диброву); $F_{\sigma}(\tau)$ – равнодействующая составляющих усадочного напряжения; F_{σ} – силы капиллярной контракции; F_s – напряжения противодействия структуры; F_k – напряжения когезивно-адгезионного взаимодействия в контактах частиц

зой. В этом смысле укажем, что при увлажнении-обезвоживании любого элементарного объема материала проявляется действие: *капиллярных сил и сил поверхностного натяжения*, если в материале изменяется содержание свободной, капиллярно- и адсорбционно-связанной воды; *сил когезионных и адгезионного взаимодействия в контактах дисперсных частиц; сил внутренних связей в кристаллогидратах*, если в структуре изменяется содержание межслоевой, гидратной и межкристаллической воды; *сил упругого противодействия твердой фазы ее деформированию силами поверхностного натяжения* при полном обезвоживании на фоне одновременно протекающих релаксационных процессов в ней.

В итоге величина влажностных деформаций для всех характерных периодов увлажнения-обезвоживания материала оказывается функцией равнодействующей этих сил (рис. 1). Мера этих сил в материале принимается и считается зависящей от его состава и структуры, поскольку, собственно, этим и обуславливается возможное содержание в материале видов воды и баланс сил ее связи со структурой твердой фазы и порового пространства. Проявление же действия этих сил зависит от состояния и меры увлажнения-обезвоживания и соответственно вида удаляемой или поглощаемой структурой материала воды. В широком диапазоне варьирования состава и структуры силикатного (цементного) микробетона и ячеистого бетона величина удельной усадки материала для капиллярно-насыщенной и капиллярно-конденсированной воды может лежать в интервале $4 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-3}$; адсорбционной и межслоевой воды – $(3-4) \cdot 10^{-1}$ мм/м на

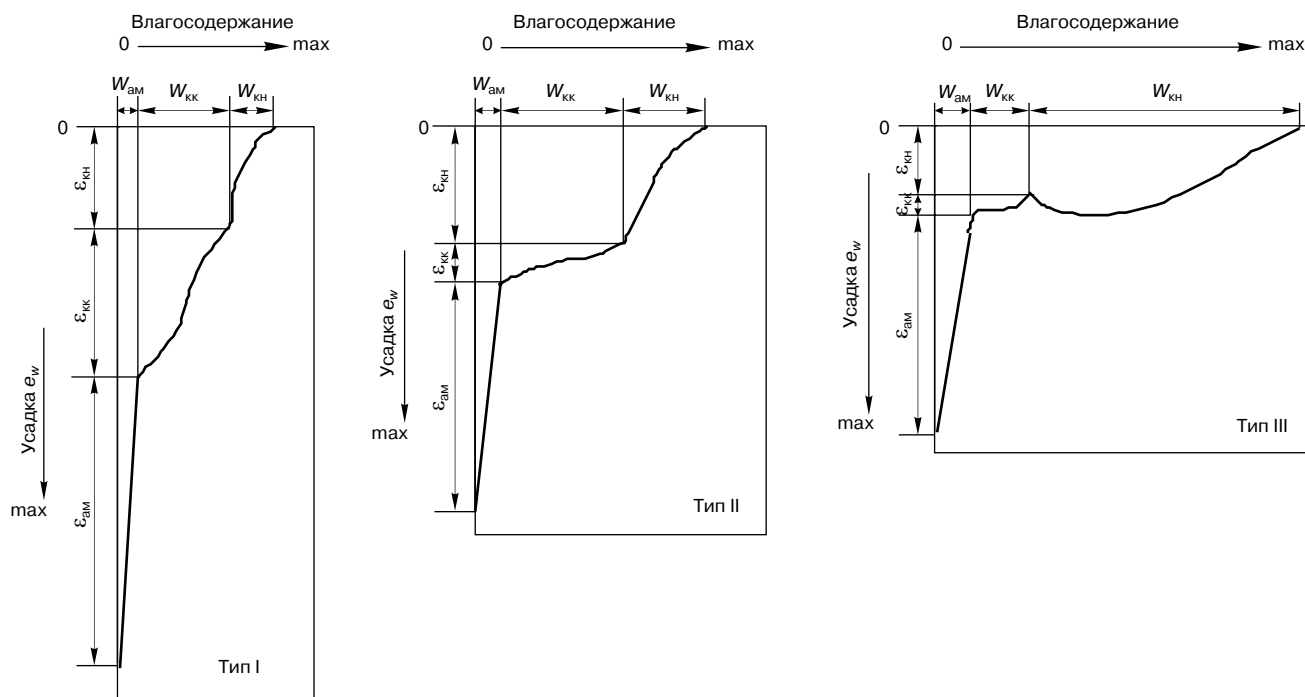


Рис. 2. Типичные кривые усадки строительных материалов при обезвоживании [11]: ϵ_w – полная влажностная усадка; $\epsilon_{кн}$ – усадка на этапе удаления капиллярно-насыщенной воды $W_{кн}$; $\epsilon_{кк}$ – усадка на этапе удаления капиллярно-конденсированной воды $W_{кк}$; $\epsilon_{ам}$ – усадка на этапе удаления адсорбционной и межслоевой $W_{ам}$

процент испаренной воды по массе. Показатели удельной усадки от удаления капиллярно-насыщенной и капиллярно-конденсированной воды могут отличаться на порядок в зависимости от состава и структуры материала. Воздействие адсорбционной и межслоевой воды на усадку по удельной ее величине на один-два порядка сильнее, чем капиллярно-насыщенной и капиллярно-конденсированной. На долю адсорбционно-связанной может приходиться более половины всей величины полной влажностной усадки материала.

В зависимости от сформировавшейся структуры бетона, в том числе ячеистого, обоснованно ввести [11] модели вероятного и фактического его деформирования при обезвоживании (модели влажностной усадки, рис. 2).

В соответствии с этим *тип I* кривых усадки присущ материалам со структурой, отличающейся повышенными величинами дисперсности частиц твердой фазы, суммарной площади их поверхности и запаса избыточной поверхностной энергии и одновременно с этим минимальными значениями размера пор. Именно это определяет максимальные значения величины усадки на всех этапах обезвоживания. *Тип III* свойствен материалу со структурой, характеристики составляющих твердой фазы которой отличаются относительно большей мерой закристаллизованности, а запас избыточной поверхностной энергии структуры оказывается минимальным. *Тип II* характерен для материалов с промежуточными значениями характеристик структуры.

Существо управления показателями влажностной усадки материала состоит в изменении характера и силы связи его твердой фазы и порового пространства с водой. Снижение силы взаимодействия материала с водой и соответственно уровня удельных и полных усадочных напряжений при ее удалении из порового пространства, с поверхности твердой фазы, из межслоевых пространств кристаллов цементирующего вещества может достигаться посредством уменьшения относительного содержания в материале объема цементирующего вещества $V_{цв}$ и пор $V_{п}$, увеличения в составе новообразова-

ний доли более закристаллизованных новообразований с пониженной удельной площадью поверхности $S_{цв}$ и удельной поверхностной активностью $q_{цв}$, изменения функции распределения объема пор по размерам в сторону увеличения их среднего эффективного радиуса r_3 и минимального содержания нанопор. Результативность такого модифицирования состава и структуры материала характеризуется возможностью кардинального (на полпорядка Т-порядок) снижения величины удельной и полной его усадки.

Влажностное деформирование ячеистых бетонов отражает физическую составляющую процессов деформирования, проявляющуюся в предположении и допущении отсутствия каких-либо существенных химических превращений в материале. Влажностное деформирование можно отнести к гиромеханике материала как части общей физико-химической механики проявления конструктивных и функциональных свойств. В этом контексте деформирование вследствие развития процессов карбонизации отражает химическую составляющую факторов изменения структуры материала в эксплуатационном цикле.

В рассмотрении механизма карбонизационных изменений материала следует прежде всего исходить из того, что реакции взаимодействия твердой фазы с углекислотой воздуха, развивающиеся с участием жидкой фазы, квалифицируются как гетерогенные реакции.

Говоря о гетерогенной реакции процесса карбонизации, необходимо иметь в виду его кинетическую и диффузионную составляющие. И это требует учета специфики поверхности твердой фазы – ее реакционной площади и реакционной активности единицы площади по отношению к CO_2 . Такая специфика определяется прежде всего минералогическим составом и морфологией новообразований цементирующего вещества.

Механизм действия химического реагента внешней среды (CO_2) на материал идентифицируется в рамках макрокинетики физико-химических гетерогенных процессов (Дж. Астарита. Массопередача с химической реакцией / Пер. с англ. Л.: Химия, 1971. 224 с.;

Система структурных и рецептурно-технологических факторов управления деформативными свойствами макропористого (ячеистого) бетона

Масштабный уровень структуры	Макроуровень (структурный уровень бетона)	Мезоуровень (структурный уровень микробетона)	Микроуровень (структурный уровень цементирующего вещества)
Анализируемая система	Макропористый бетон	Микробетон	Новообразования цементирующего вещества
Структурные составляющие	Микробетон, макропоры, капиллярные микропоры, вода всех форм связи	Зерна микронаполнителя остаточные зерна исходных компонентов, новообразования, капиллярные микропоры, капиллярная, адсорбционная и межслоевая вода	Скрытокристаллическая и кристаллическая морфологические разности, поры гелевые и кристаллического сростка, адсорбционная и межслоевая вода
Составляющие баланса внутренних сил в материале, определяющие его деформирование	<ul style="list-style-type: none"> – напряжения при развитии гидратации и химической коррозии (от уменьшения объема системы твердения, от кристаллизационного давления); – напряжения температурные; – напряжения от сил, участвующих в связи твердой фазы и пор с газовой и жидкой фазами (сил капиллярного стяжения, расклинивающего давления, поверхностного натяжения, межчастичного взаимодействия, сил внутренних связей в кристаллогидратах); – напряжения от воздействия механической нагрузки; – напряжения от сил упругого противодействия составляющих твердой фазы ее деформированию 		
Параметры состава и структуры, определяющие возможное изменение баланса внутренних сил на соответствующих масштабных уровнях	Соотношение объемов макропор и микробетона межпоровых перегородок, распределение по размерам макро- и микропор	Соотношение объемов зерен микронаполнителя, микропор, остаточных исходных компонентов и частиц новообразований, распределение по размерам зерен микронаполнителя и микропор	Состав новообразований, распределение по размерам частиц новообразований, их удельная поверхность; удельная поверхностная энергия новообразований
Рецептурно-технологические факторы управления составом и структурой	Дозировка поризующей добавки, продолжительность перемешивания, соотношение вяжущего и наполнителя	В/Т – дозировка и удельная поверхность зерен наполнителя	Условия гидратации и твердения, вид и дозировка химических добавок

Д.А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.). В соответствии с этим развитие процесса карбонизации отвечает существу внешней и внутренней задачи массопередачи. Внешней задачей массопередачи учитывается подвод CO_2 к поверхности массива материала в конструкции. Условия этого определяются параметрами среды – парциальным давлением или концентрацией химического реагента $p/p_{\text{хр}}$, температурой, а также техническими характеристиками поверхностных слоев конструкции. Внутренней задачей массопередачи отражается динамика переноса CO_2 через массив материала (стадия макродиффузии), кинетика физико-химического взаимодействия реагента и материала с образованием слоя нового вещества (отработанного слоя) на поверхности твердой фазы. Развитие процесса внутренней массопередачи (внутренней диффузии с химической реакцией) может лимитироваться: внутренней макродиффузией, зависящей от общего объема пор $V_{\text{п}}$ и дифференциальной пористости $dV_{\text{п}}/dr_{\text{п}}$ материала; кинетикой непосредственного взаимодействия реагента с цементирующим веществом материала на границе раздела твердая фаза – поровое пространство, что определяется минераломорфологическим составом и содержанием $C_{\text{н}}$, величиной площади поверхности цементирующего вещества $S_{\text{цв}}$ и его сродством $q_{\text{цв}}$ по отношению к химическому реагенту (В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.); диффу-

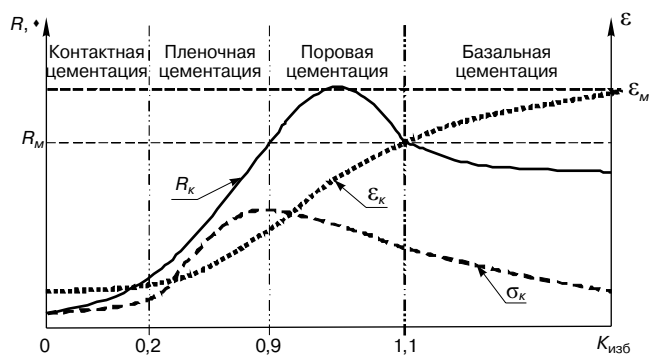
зией реагента к твердой фазе через появляющийся отработанный слой, т. е. внутренней микродиффузией.

Для скорости карбонизационных превращений материала $d\Phi/dt$ при действии CO_2 с учетом сказанного может быть принята следующая функциональная зависимость:

$$d\Phi/d\tau = f[V_{\text{п}}, \frac{dV_{\text{п}}}{dr_{\text{п}}}, (C_{\text{н}}, S_{\text{цв}}, q_{\text{цв}}), V_{\text{ж}}, (p/p_{\text{хр}}, T)]. \quad (3)$$

Эта зависимость комплексно и системно отражает в общем виде связь кинетики карбонизации с параметрами структуры материала.

Действие CO_2 среды сопровождается глубокой химико-минералогической перестройкой цементирующего вещества материала, то есть его метаморфизмом, являющимся причиной сложных объемных изменений в материале. В этой связи обратим внимание на ряд активности (по химическому сродству) минералов цементирующего вещества по отношению к CO_2 . В направлении понижения активности этот ряд включает портландит, высокоосновные, низкоосновные гидросиликаты кальция, тоберморит, гидрогранаты. Отметим также, что реакционная активность понижается с ростом закристаллизованности новообразований цементирующего вещества. Но во всех случаях продуктами карбонизации являются карбонаты кальция, гидрокарбосиликаты, гидрокарбоалюминаты, гидрокарбоферриты кальция и гель кремнекислоты, которые претерпевают вторичные превращения, связанные с обезвоживанием, со-



- **контактная цементация** $0,1 < K_{изб} < 0,2$ (объем матричного материала намного меньше объема межзерновых пустот; матричный материал присутствует только в точках контакта включений);
- **пленочная цементация** $0,2 < K_{изб} < 0,9$ (объем матричного материала меньше объема межзерновых пустот; матричный материал образует пленку на поверхности включений);
- **поровая цементация** $0,9 < K_{изб} < 1,1$ (объем матричного материала несколько превышает объем межзерновых пустот или равен ему);
- **базальная цементация** $K_{изб} > 1,1$ (объем матричного материала значительно больше объема межзерновых пустот; включения плавяют в матричном материале)

Рис. 3. Общий характер изменения прочности R_k , деформативности ϵ_k и внутренних напряжений от непроявившейся усадки σ_k композита в связи с типом цементации его структуры

проводящимся дополнительной усадкой. В масштабе макрообъема материала реакция карбонизации развивается послойно, по нормали к поверхности контакта объема материала со средой. Отсюда динамика формирования градиента и скорость карбонизации оказываются закономерно связанными с пористостью и структурой пористости бетона.

Мера деформирования материала и деструкции ΔR_t в связи с метаморфическими карбонизационными первичными и вторичными превращениями его структуры полагается и оказывается зависящей от степени фазовых превращений (степени карбонизации), величины градиента и скорости проявления градиента превращений по характеристическому размеру l_c строительной конструкции:

$$\Delta R_t = f(d\Phi/dt; d\Phi/dl_c; \frac{d\Phi/dt}{dl_c}). \quad (4)$$

Изложенные соображения определяют необходимость анализа и учета основных закономерностей кинетики и степени метаморфизма, меры изменения строительно-технических показателей материала в условиях действия химического реагента в зависимости: первое — от состояния цементирующего вещества при постоянном значении общей пористости материала; второе — от пористости при постоянном исходном содержании, составе и структуре цементирующего вещества; третье — от режима подвода химического реагента к поверхности конструкции.

Отметим, что существенным при работе материала в реальной среде оказывается не только мера возможного изменения его состояния при действии факторов среды, но и градиентный характер протекания процессов и такого изменения в конструкции. С формированием градиентного поля температуры, влажности, фазовых превращений материала, а именно со скоростью развития и величиной градиентов непосредственно связаны параметры напряженно-деформированного его состояния, интенсивность и мера накопления повреждений в нем [12]. Поэтому учет градиентного характера развития процессов изменения структуры в открытой системе представляется особенно важным с

точки зрения понимания условий управления стабильностью свойств ячеистых (макропористых) бетонов при эксплуатации.

Анализ механизма и причин объемных деформаций материала при изменении его влажностного состояния и карбонизации позволяет обозначить, как следствие, систему структурных и соответственно рецептурно-технологических факторов управления деформативными характеристиками (табл. 2). Важно учитывать, что при деформировании структурированной системы твердого тела определенные элементы его структуры являются «носителями» деформаций, а другие выполняют функции «противоусадочных» составляющих.

Носителем деформаций в бетоне выступает матричный материал и прежде всего его цементирующее вещество (система частиц новообразований с соответствующими микропорами). При этом деформативность матрицы определяется объемным соотношением минералогически и морфологически различных составляющих новообразований, которое зависит от динамики их накопления и преобразования в структуре бетона. Данной трактовке отвечает предлагаемый нами интегральный показатель $K_{зс}$, связанный с эволюцией структуры материала в технологическом цикле (рис. 3) и отражающий достигнутые на момент его получения пределы показателей состояния структуры по количественным и качественным характеристикам цементирующего вещества:

$$K_{зс} = \left(\frac{1}{\frac{S_{цв}}{C_n} q_{цв} K_{осн.цв}} \right)_i : \left(\frac{1}{\frac{S_{цв}}{C_n} q_{цв} K_{осн.цв}} \right)_{пред}, \quad (5)$$

где $S_{цв}$ — площадь поверхности частиц новообразований цементирующего вещества; $q_{цв}$ — удельная поверхностная энергия новообразований цементирующего вещества; C_n — содержание новообразований цементирующего вещества; $K_{осн.цв}$ — коэффициент основности новообразований цементирующего вещества.

Деформации материала в условиях действия эксплуатационной среды могут быть соотнесены с введенным интегральным показателем структуры $K_{зс}$:

$$\Sigma \epsilon_{тэ} = B \cdot K_{зс}^\Theta, \quad (6)$$

где B — коэффициент пропорциональности для конкретного материала; Θ — постоянная, характеризующая кинетику изменения деформационного состояния материала.

Соответственно этому может быть экспериментально найдена оптимальная величина $K_{зс}$, обеспечивающая минимизацию влажностной и карбонизационной усадки, что достигается посредством назначения рациональных параметров технологии.

В качестве противоусадочного каркаса в структуре бетона выступают зерна наполнителя, эффективность противодействия которых развитию деформаций и трещинообразованию зависит главным образом от их объемной доли, что определяет соотношение матричной и наполняющей составляющих (включений) в структуре, то есть тип получаемой цементации. Количественно данное соотношение характеризуется коэффициентом избытка объема матричного материала V_M по отношению к межзерновому объему $V_{мз}$ в системе сложения частиц включений:

$$K_{изб} = V_M / V_{мз}. \quad (7)$$

Специально отметим двойственную роль противоусадочного каркаса, которая состоит в том, что про-

тиводействие каркаса развитию объемных изменений одновременно приводит к росту внутренних напряжений от не проявившейся усадки матрицы.

В конгломератной структуре межпоровых перегородок макропористых бетонов существует оптимум соотношения их составляющих по критерию прочности R_k , деформативности ϵ_k и величине внутренних усадочных напряжений в матрице σ_k (рис. 3).

Безусловно, типом цементации закладывается конструкционный потенциал бетона, его деформативность, определяемые балансом сил структурных связей и усадочных напряжений. И это является одним из определяющих сущностных моментов технологического «структурного влияния» на характеристики физико-механического деформирования, реологические и прочностные свойства получаемого бетона.

Таким образом, в общей постановке, регулирование баланса сил и управление величиной возможной эксплуатационной усадки материала (влажностной и карбонизационной) достигаются посредством изменения количественных и качественных характеристик состава и композиционной структуры согласно общей зависимости:

Список литературы

1. Рахимбаев Ш.М., Дегтев И.А., Тарасенко В.Н., Аниканова Т.В. К вопросу снижения усадочных деформаций изделий из пенобетона // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2007. № 12. С. 41–44.
2. Шахова Л.Д., Самборский С.А., Палалане Ж.А. Причины деформационных усадок пенобетонов // *Строительные материалы*. 2010. № 3. С. 84–86.
3. Шинкевич Е.С. Трещиностойкость и деформативность комплексно-активированных известково-кремнеземистых композитов // *Современное промышленное и гражданское строительство*. 2011. Т. 7. № 4. С. 205–213.
4. Синица М.С., Сеземан Г.В., Чеснаускас В. Влияние влагосодержания автоклавного ячеистого бетона на его эксплуатационные свойства // *Строительные материалы*. 2005. № 12. С. 52–55.
5. Курзанов А.Д., Голубев В.А. Долговечность автоклавного ячеистого бетона и способы ее повышения // *Master's Journal*. 2013. № 1. С. 183–191.
6. Павленко Н.В., Череватова А.В., Строкова В.В. Особенности получения рациональной поровой структуры пенобетона на основе наноструктурированного вяжущего // *Строительные материалы*. 2009. № 10. С. 32–34.
7. Кузнецова Т.В., Френкель Д.Я., Кривобородов Ю.Р. Модифицирование портландцемента для устранения усадки бетона // *Цемент и его применение*. 2007. № 4. С. 54–55.
8. Фаликман В.Р., Сорокин Ю.В., Вайнер А.Я., Башлыков Н.Ф. Гидроксилсодержащие органические расширяющие добавки для снижения деформаций усадки бетона // *Строительные материалы*. 2005. № 8. С. 9–12.
9. Жуков А.Д., Чугунков А.В., Химич А.О. Неавтоклавный малоусадочный ячеистый бетон для монолитных конструкций // *Промышленное и гражданское строительство*. 2013. № 3. С. 21–22.
10. Чернышов Е.М., Славчева Г.С. Влажностное состояние и закономерности проявления конструкционных свойств строительных материалов при эксплуатации // *Academia. Архитектура и строительство*. № 4. 2007. С. 70–77.
11. Чернышов Е.М., Славчева Г.С. Физико-химическая природа взаимосвязи свойств строительных материалов с их влажностным состоянием // *Academia. Архитектура и строительство*. 2008. № 1. С. 87–92.

$$\sum \varepsilon_{TЭ} = A \left(\frac{V_{ц.в} + V_{пор}}{V_{зап}} \right)^a \cdot S_{тв.ф}^b \cdot r_{\varepsilon}^c \cdot q_{тв.ф}^d, \quad (8)$$

где A – коэффициент пропорциональности для конкретного материала; $V_{ц.в}$ – объем цементирующего вещества; $V_{пор}$ – объем пор; $V_{зап}$ – объем зерен наполнителя; $S_{тв.ф}$ – площадь поверхности частиц твердой фазы; $q_{тв.ф}$ – удельная поверхностная энергия твердой фазы; r_{ε} – средний эквивалентный радиус пор; a, b, c, d – показатели степени (меры) влияния определяющих параметров структуры материала на его влажностную и карбонизационную усадку.

Эффективность такого управляющего воздействия за счет оптимизации данных характеристик показана в [12–17] по силикатным и цементным ячеистым бетонам и характеризуется возможностью изменения величины деформаций материала в 3–4 раза. Это позволяет в производственных условиях обеспечить получение макропористых бетонов с величиной эксплуатационных деформаций не более 0,2–0,3 мм/м для автоклавного силикатного ячеистого бетона и не более 1 мм/м для цементного поризованного бетона естественного твердения.

References

1. Rakhimbaev Sh.M., Degtev I.A., Tarasenko V.N., Anikanova T.V. To question of decrease in shrinkable deformations of products from foam concrete. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2007. No. 12. Pp. 41–44 (in Russian).
2. Shakhova L.D., Samborskii S.A., Palalane Zh.A. Reasons of deformation shrinkages of foam concrete. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2010. No. 3. Pp. 84–86 (in Russian).
3. Shinkevich E.S. Crack resistance and deformativeness complex the activated limy and silicic composites. *Sovremennoe promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*, 2011. Vol. 7. No. 4. Pp. 205–213.
4. Sinitsa M.S., Sezeman G.V., Chesnaukas V. Influence of moisture content of autoclave cellular concrete on its operational properties. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2005. No. 12. Pp. 52–55 (in Russian).
5. Kurzanov A.D., Golubev V.A. Durability of autoclave cellular concrete and ways of its increase. *Master's Journal*. 2013. No. 1. Pp. 183–191.
6. Pavlenko N.V., Cherevatova A.V., Strokova V.V. Features of receiving rational steam structure of foam concrete on the basis of the nanostructured knitting. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2009. No. 10. Pp. 32–34 (in Russian).
7. Kuznetsova T.B., Frenkel' D.Ia., Krivoborodov Iu.R. Portlandcement modifying for elimination of shrinkage of concrete. *Tsement i ego primenenie*. 2007. No. 4. Pp. 54–55 (in Russian).
8. Falikman V.R., Sorokin Iu.V., Vainer A.Ia., Bashlykov N.F. Gidrosilsoderzhashchy organic expanding additives for decrease in deformations of shrinkage of concrete. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2005. No. 8. Pp. 9–12 (in Russian).
9. Zhukov A.D., Chugunkov A.V., Khimich A.O. Not autoclave low-shrinkable cellular concrete for monolithic designs. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2013. No. 3. Pp. 21–22 (in Russian).
10. Chernyshov E.M., Slavcheva G.S. Moist state and regularities of manifestation of constructional properties of construction materials at operation. *Academia. Arkhitektura i stroitel'stvo*. 2007. No. 4. Pp. 70–77 (in Russian).
11. Chernyshov E.M., Slavcheva G.S. The physical and chemical nature of interrelation of properties of construc-

12. Чернышов Е.М., Власов В.В., Баутина Е.И. *Прогнозирование полного и остаточного ресурсов ограждающих конструкций из ячеистого бетона*. Ростов-на-Дону: Ростовский государственный строительный университет, 2007. 121 с.
13. Чернышов Е.М., Славчева Г.С., Потамоснева Н.Д., Makeev A.I. Поризованные бетоны для теплоэффективных жилых домов // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2002. № 5. С. 22–24.
14. Чернышов Е.М., Славчева Г.С., Потамоснева Н.Д., Makeev A.I. Поризованные бетоны для теплоэффективных жилых домов (часть 2) // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2003. № 9. С. 32–38.
15. Славчева Г.С., Новиков М.В., Чернышов Е.М. Оценка деформативных свойств поризованных бетонов при длительном действии нагрузки // *Известия Орловского государственного технического университета. Серия: Строительство и транспорт*. 2007. № 3–15. С. 136–141.
16. Славчева Г.С. Эксплуатационная деформируемость и гигрометрические характеристики цементных поризованных бетонов как функция их структуры // *Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура*. 2008. № 1. С. 79.
17. Чернышов Е.М., Федин А.А., Потамоснева Н.Д., Кухтин Ю.А. Газосиликат: современная гибкая технология материала и изделий // *Строительные материалы*. 2007. № 4. С. 4–10.
- tion materials with their moist state. *Academia. Arkhitektura i stroitel'stvo*. 2008. No. 1. Pp. 87–92 (in Russian).
12. E. M. Chernyshov, V. V. Vlasov, E. I. Bautina. *Prognozirovanie polnogo i ostatochnogo resursov ograzhdaiushchikh konstruktssii iz iacheistogo betona [Forecasting of full and residual resources of protecting designs from cellular concrete]*. Rostov-na-Donu. 2007. 121 p. (in Russian).
13. Chernyshov E.M., Slavcheva G.S., Potamoshneva N.D., Makeev A.I. Poros concrete for heateffective houses. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2002. No. 5. Pp. 22–24 (in Russian).
14. Chernyshov E.M., Slavcheva G.S., Potamoshneva N.D., Makeev A.I. Poros concrete for heateffective houses (part 2). *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo*. 2003. No. 9. Pp. 32–38 (in Russian).
15. Slavcheva G.S., Novikov M.V., Chernyshov E.M. Assessment the deformativnykh of properties the porizovannykh of concrete at long action of loading. *Izvestiia Orlovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Serii: Stroitel'stvo i transport*. 2007. No. 3–15. Pp. 136–141 (in Russian).
16. Slavcheva G.S. Operational deformability and hygrometric characteristics cement porizovannykh of concrete as function of their structure. *Nauchnyi vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Stroitel'stvo i arkhitektura*. 2008. No. 1. P. 79 (in Russian).
17. Chernyshov E.M., Fedin A.A., Potamoshneva N.D., Kukhtin Iu.A. Silicate: modern flexible technology of a material and products. *Stroitel'nye materialy [Construction Materials]*. 2007. No. 4. Pp. 4–10 (in Russian).



Министерство архитектуры и строительства РБ
Союз строителей РБ, Институт НИИСМ, Институт БелНИИС
журнал «Архитектура и строительство»
НПООО «Стринко»

VIII Международная научно-практическая конференция

ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ

11–13 июня 2014 г.

Минск и Могилев, Республика Беларусь

**Программой конференции предусмотрено посещение
ЗАО «Могилевский КСИ»**

Оргкомитет:

Республика Беларусь, 220005, г. Минск, ул. Платонова, 22, оф. 305
Тел./факс: (+375 17) 292 49 56, 292 79 43, 292 79 44; моб.: (+375 29) 611 66 20
E-mail: bsr@telecom.by www.ais.by

УДК 666.972.55

Е.С. ГЛАГОЛЕВ, канд. техн. наук, Р.В. ЛЕСОВИК, д-р техн. наук,
С.В. КЛЮЕВ, канд. техн. наук, В.А. БОГУСЕВИЧ, инженер

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

Деформативные свойства мелкозернистого бетона

Рассмотрены вопросы определения деформативных свойств мелкозернистого бетона. Экспериментально определены деформации усадки и ползучести. Объектом исследования был высокопрочный мелкозернистый бетон на вяжущем низкой водопотребности (ВНВ-80) с использованием высокоплотной упаковки заполнителя. Показано, что изменение деформации ползучести и усадки в зависимости от состава компонентов мелкозернистого бетона через 180 сут испытаний существенно отличается в зависимости от состава бетонов. Высокопрочный мелкозернистый бетон, полученный путем оптимизации бетонной смеси за счет использования композиционного вяжущего и высокоплотной упаковки заполнителя из отсева дробления кварцитопесчаника, обогащенного кварцевым песком, сопровождается уменьшением деформации ползучести по сравнению с традиционным мелкозернистым бетоном без плотной упаковки заполнителя на 43,5%, приближается к значению бетона на крупном заполнителе и составляет $38,46 \times 10^{-5}$.

Ключевые слова: высокопрочный бетон, усадка, ползучесть.

E.S. GLAGOLEV, Candidate of Technical Sciences, R.V. LESOVIK, Doctor of Technical Sciences,
S.V. KLYUEV, Candidate of Technical Science, V.A. BOGUSEVICH, Engineer
The V.G. Shukhov Belgorod State Technological University (46 Kostyukova str., Belgorod, 308012, Russian Federation)

Deformation Properties of Fine-Grained Concrete

Issues of determining deformation properties of fine concrete are considered. Creep and shrinkage deformations are experimentally defined. The object of the study is high-strength fine concrete with a binder of low water requirement (VNV-80) with the use of high-density packing of a filler. It is shown that the change in creep and shrinkage deformations depending on the composition of components of fine concrete after 180 days of testing considerably differs depending on compositions of concrete. High-strength fine concrete produced by means of optimization of a concrete mix due to the use of a composite binder and high-density packing of a filler from dust of quartz sandstone crushing enriched with quartz sand is accompanied by reducing the creep deformation comparing with traditional fine-grained concrete without dense packing of the filler by 43.5% and approaches the value of concrete with large-size filler and equals to 38.46×10^{-5} .

Keywords: high-strength concrete, shrinkage, creep.

От свойств цементного камня проявлять усадочные деформации в значительной степени зависит ряд важных характеристик бетона – микропористость и стойкость в различных средах, прочность (особенно при растяжении и изгибе), сопротивляемость образованию трещин и др. В статически неопределимых конструкциях усадка оказывается причиной развития в них значительных усилий еще до их нагружения, а в элементах статически определимых конструкций приводит к возникновению собственных напряжений. В результате этого могут образоваться трещины в местах соединения элементов конструкций или в теле бетона. От усадочных деформаций в сильной мере зависит и эффективность искусственного создания начальных напряжений в бетонных и железобетонных конструкциях (С.В. Александровский, П.И. Васильев. Ползучесть и усадка бетона и железобетонных конструкций. М.: Стройиздат, 1976. 165 с.).

Цель эксперимента заключалась в сравнении физико-механических свойств, и прежде всего деформаций ползучести, высокопрочных бетонов на крупном заполнителе и высокопрочных мелкозернистых бетонов одинакового класса по прочности на сжатие.

Образцы каждой серии подвергались длительной нагрузке на деформацию ползучести в возрасте 28 сут. После выдержки под постоянной нагрузкой в течение

шести месяцев они полностью разгрузались, и в течение трех месяцев велось наблюдение за обратными деформациями ползучести.

При этом испытывались образцы всех четырех серий при сжатии на простую ползучесть, нагруженных до относительного уровня напряжений $0,3 \pm 0,005 R_{bm}$, где R_{bm} – среднее значение призмной прочности на образцах $10 \times 10 \times 40$ см.

Для эксперимента по изучению ползучести и усадки бетона использовались призмы $7 \times 7 \times 28$ см. Призмы с размерами, отличными от базовых, использовались для уменьшения трудоемкости эксперимента, так как нагружение высокопрочного бетона требует большого количества грузов, которые переключаются и устанавливаются вручную. При этом значения деформаций усадки и ползучести умножались на переходные коэффициенты: $K_1 = 0,9$ – для усадки; $K_2 = 0,83$ – для ползучести.

Изготовление и хранение образцов осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 10180–90 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». В качестве заполнителя использовался песок Таволжанского месторождения и отсев дробления кварцитопесчаника (КВП). Физико-механические характеристики заполнителя представлены в табл. 1.

Образцы, предназначенные для установки на ползучесть в возрасте 28 сут, подвергались гидроизоляции двумя слоями парафина. Это было необходимо для как можно более полного исключения влияния неаддитивности усадки на ползучесть. Состав бетонов представлен в табл. 2.

Композиционное вяжущее ВНВ-80 получали путем совместного помола до удельной поверхности $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ портландцемента с пластифицирующей добавкой СП-1 в оптимальной дозировке и отсева дробления кварцитопесчаника [1, 2].

Для испытаний образцов бетона на сжатие при длительном действии нагрузки применяли специальные

Таблица 1

Наименование показателя	Отсев дробления КВП	Песок Таволжанского месторождения
Модуль крупности	3,5	1,38
Насыпная плотность, кг/м ³	1490	1448
Истинная плотность, кг/м ³	2710	2630
Пустотность, %	47,8	44,9
Водопотребность, %	5,5	7



Рис. 1. Общий вид установки для определения деформаций ползучести бетона

Таблица 2

№ состава	Вяжущее	Вид основного заполнителя	
		Мелкий заполнитель	Крупный заполнитель
1	ЦЕМ I 42.5Н	Песок таволжанский	Гранитный щебень
2	ЦЕМ I 42.5Н	Отсев дробления КВП	
3	ВНВ 80	Отсев дробления КВП	
4	ВНВ 80	Отсев дробления КВП, песок таволжанский	

пресс-рычаги с двойной передачей, дающие выигрыш в силе в пятьдесят раз (рис. 1).

Деформации измеряли индикаторами часового типа МГП-2 точностью 1 мкм, укрепленными попарно на каждом образце при помощи специальных зажимов. Конец передачи нагрузки фиксировали, и в этот момент снимали показания индикаторов. Усредненный первый отсчет практически давал упругую (начальную) деформацию. Далее отсчеты снимали через 15; 30 мин; 1 ч; 3 ч; ежедневно в течение недели, далее один раз в две недели (рис. 2).

Всего имелось двенадцать рычажных установок, что обеспечивало возможность вести наблюдение одновременно за четырьмя разными составами бетонов, по три образца каждый.

Серии образцов нагружали постоянно действующим сжимающим напряжением, составляющим 30% от предела прочности, полученного при кратковременных испытаниях контрольных образцов, т. е. $0,3 R_{bm}$.



Рис. 2. Образец с металлическими оголовком и шариком для безмоментной передачи нагрузки, подготовленный к испытаниям

Одновременно с определением деформаций ползучести проводили определение деформаций усадки на незагруженных образцах с той же периодичностью и продолжительностью. При этом начальный отсчет деформаций усадки произвели непосредственно после загрузки образцов для испытания на ползучесть [3–6].

При определении деформаций ползучести интервалы между снятием отчетов решено было уменьшить. Последовательность снятия отчетов стала такой: в момент загрузки, далее с интервалами 20, 40, 60, 120 мин, затем в течение суток через несколько часов (в зависимости от скорости приращения деформаций); затем через 3, 7 сут после загрузки, последующие полтора месяца – 1 раз в неделю, далее до момента разгрузки 2 раза в неделю. Это было решено сделать, чтобы зафиксировать деформации быстроснатекающей ползучести – в течение 2 сут.

Загрузка на обоих этапах происходила ступенями по 0,05 и 0,1 от R_{bm} . При этом сначала образец загружался

Таблица 3

Показатели	Ед. изм	Вид бетона			
		Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4
Состав бетона:					
– вяжущее	кг/м ³	528	680	680	680
– крупный заполнитель (щебень)	кг/м ³	1107	–	–	–
– песок природный	кг/м ³	560	–	–	(фр. 0,315–0,14) 332
– отсев дробления КВП	кг/м ³	–	1360	1360	(фр. 10–5) 690 фр. (2,5–1,25) 338
– вода	л/м ³	200	204	180	187
Предел прочности при сжатии (28 сут)	МПа	51,3	54,6	66,4	79,7
Призменная прочность	МПа	35,6	38,7	47,8	59,8
Коэффициент призменной прочности	–	0,69	0,71	0,72	0,75
Начальный модуль упругости при сжатии и растяжении $E_b \cdot 10^{-3}$	МПа	39,6	36	41	47
Деформация ползучести		$23,13 \times 10^{-5}$	$68,1 \times 10^{-5}$	$50,18 \times 10^{-5}$	$38,46 \times 10^{-5}$

до уровня не более 0,15 от R_{bm} — для определения его физического центра. Нагрузка на ступень прикладывалась в течение 10–20 с. Продолжительность выдержки на ступени была постоянной и составляла 4 мин. При этом деформации, проявляющиеся за время приложения нагрузки, относились к упругим, а натекающие за время выдержки на ступени — к деформациям быстро-натекающей ползучести.

В ходе работы проведены исследования по изучению влияния вида вяжущего и генетических особенностей

Список литературы

1. Лесовик Р.В. Техногенный песок в дорожном строительстве // *Строительные материалы*. 2009. № 12. С. 34–35.
2. Лесовик В.С., Алфимова Н.И., Яковлев Е.А., Шейченко М.С. К проблеме повышения эффективности композиционных вяжущих // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2009. № 1. С. 30–33.
3. Ключев А.В., Ракитченко К.С. Техногенные пески КМА как эффективный заполнитель для мелкозернистых фибробетонов. *Белгородская область: прошлое, настоящее и будущее: материалы научн.-практ. конф.* Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. Ч. 1. С. 400–403.
4. Ключев А.В., Лесовик Р.В. Техногенные пески как сырье для производства фибробетона. *Инновационные материалы технологии; сборник докладов Международной научно-практической конференции*: Белгород, 11–12 октября 2011 г. Белгород: БГТУ, 2011. Ч. 3. С. 283–285.
5. Лесовик В.С. *Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород*. М.: АСВ. 2006. 524 с.
6. Урханова Л.А., Ефременко А.С. Бетон повышенной прочности на композиционном вяжущем // *Строительные материалы*. 2012. № 1. С. 32–34.

основного заполнителя на долговечность и прочностные характеристики цементобетонов, составы которых приведены в табл. 3.

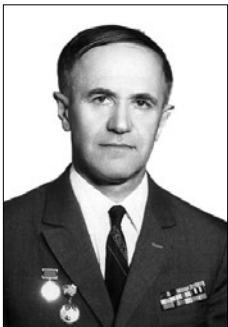
Оптимизация структуры мелкозернистого бетона путем создания высокоплотной упаковки заполнителя из отсева дробления кварцитопесчаника, обогащенного кварцевым песком, и синтеза высокодисперсных новообразований позволила почти в 2,5 раза уменьшить меру ползучести мелкозернистого бетона и существенно повысить предел его прочности при сжатии.

References

1. Lesovik R.V. Technogenic sand in road construction. *Stroitel'nye materialy [Construction materials]*. 2009. No. 12. Pp. 34–35 (in Russian).
2. Lesovik V.S., Alfimova N.I., Yakovlev E.A., Shejchenko M.S. To a problem of increase of efficiency of the composite knitting. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova*. 2009. No. 1. Pp. 30–33 (in Russian).
3. Kljuev A.V., Rakitchenko K.S. The KMA technogenic sand as effective filler for fine-grained фибробетонов. *Belgorodskaja oblast' proshloe, nastojashhee i budushhee: materialy nauchn.-prakt. konf.* Belgorod: Izd-vo BGTU, 2012. Ch. 1. Pp. 400–403 (in Russian).
4. Kljuev A.V., Lesovik R.V. Technogenic sand as raw materials for production fibrous concrete. *Innovacionnye materialy tehnologii; sbornik докладов Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii*: Belgorod, 11–12 oktjabrja 2011 g. Belgorod: BGTU, 2011. Ch. 3. Pp. 283–285 (in Russian).
5. Lesovik V.S. *Povyshenie jeffektivnosti proizvodstva stroitel'nyh materialov s uchetom genезisa gornyh porod [Increase of production efficiency of construction materials taking into account genesis of rocks]*. M.: ASV, 2006. 524 p. (in Russian).
6. Urhanova L.A., Efremenko A.S. Concrete of Improved Strength on the Basis of a Composite Binder. *Stroitel'nye materialy [Construction materials]*. 2012. No. 1. Pp. 32–34. (in Russian).

ЮБИЛЯРЫ ОТРАСЛИ

К 100-летию со дня рождения Б.Д. Тринкера



Борис Давыдович Тринкер родился 3 января 1914 г. в Курске. В 1939 г. он с отличием защитил диплом инженера-технолога на кафедре силикатов Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева и был призван на службу в РККА. Борис Давыдович прошел всю войну. Был награжден орденом Красной Звезды, многими медалями.

Демобилизовавшись в январе 1946 г., Б.Д. Тринкер поступил в НИИ-200 и работал инженером на строительстве морских портов в Находке, Севастополе, Калининграде,

Североморске, применяя силикаты как основу бетона. В 1955 г. защитил диссертацию по теме «Влияние поверхностно-активных веществ и электролитов на процессы твердения и морозостойкость бетона», разработав систему проектирования и подбора составов бетона для специального строительства, что открыло перспективу получения особо прочных, долговечных всепогодных силикатных бетонов и возможности круглогодичного монтажа высотных сооружений в СССР, на Кубе, в Ираке, Вьетнаме, Индии, Африке. В результате работы с модифицированными ПАВ в период 1960–1970-х гг. Б.Д. Тринкер смог уменьшить их дозировку с 10–20% до 0,01–0,05%, что позволило расширить области их применения, а также возможности хранения, в том числе в виде порошка. Как оказалось впоследствии, указанная система была названа нанотехнологией, то есть за счет введения в бетонную

смесь микроскопических доз химических веществ меняются свойства бетона.

В научно-исследовательском и проектном институте ВНИПИ Теплопроект Б.Д. Тринкер работал со дня основания в 1954 г., сначала заведующим сектором, затем заведующим центральной лабораторией высотных и специальных сооружений и конструкций.

Разработанный им способ нагнетания модифицированных силикатов в трещины и разломы бетонных конструкций успешно применялся при ремонте и восстановлении сооружений различного назначения.

Опыт промышленного поточного скоростного круглогодичного строительства высотных дымовых труб высотой 150–320 м и башенных градирен (55–90 м) позволил создать уникальный модифицированный силикатный бетон, использованный при возведении железобетонного 390-метрового ствола Останкинской телебашни. Эта работа Б.Д. Тринкера отмечена Государственной премией СССР.

Одной из других важных разработок Б.Д. Тринкера стала технология получения сверхводонепроницаемого бетона для тонкостенных оболочек мощнейших в мире градирен (150 м), первая из которых была построена на Ровенской АЭС в 1979 г. Критический градиент температуры снаружи и внутри оболочки был компенсирован силикатным бетоном с новыми комплексными химическими добавками – силикатными пластификаторами.

Б.Д. Тринкер – автор более 300 печатных изданий по применению пластифицированного силикатного цемента и добавок к бетону, по коррозии и защите железобетонных промышленных труб, 50 авторских свидетельств. Труд ученого-производственника отмечен многими правительственными наградами.

УДК 691.5

Р.Х. МУХАМЕТРАХИМОВ, канд. техн. наук, В.С. ИЗОТОВ, д-р техн. наук

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

Особенности процесса гидратации модифицированного смешанного вяжущего для фиброцементных плит

Рассматриваются особенности процесса гидратации модифицированного смешанного вяжущего для фиброцементных плит с использованием методов дифференциально-термического, рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

Установлено, что в образцах фиброцементной матрицы на основе модифицированного смешанного вяжущего происходит более глубокая гидратация, в основном силикатной фазы, формируется более плотная и мелкокристаллическая структура, представленная преимущественно низкоосновными гидросиликатами кальция, что обуславливает формирование более плотной и однородной структуры с повышенными показателями физико-механических свойств и долговечности.

Ключевые слова: смешанное вяжущее, фиброцемент, гидратация.

R.Kh. MUKHAMETRAKHIMOV, Candidate of Technical Sciences, V.S. IZOTOV, Doctor of Technical Sciences, The Kazan State University of Architecture and Civil Engineering (1 Zelenaya str., Kazan, 420043, Russian Federation)

Peculiarities of Hydration Process of a Modified Mixed Binder for Fiber-Cement Slabs

Peculiarities of the hydration process of the modified mixed binder for fiber-cement slabs with the use of methods of differential-thermic, X-ray phase analyses, IR-spectroscopy and raster scanning electronic microscopy are considered. It is established that in the samples of the fiber-cement matrix on the basis of modified mixed binder the deeper hydration of the silicate phase, in the main, takes place, more dense and fine-crystalline structure mainly presented by low basic hydro-silicates of calcium is formed and this fact causes the formation of more dense and homogenous structure with higher indices of physical-mechanical properties and durability.

Keywords: mixed binder, fiber-cement, hydration.

Известно, что правильное использование активных минеральных добавок (АМД) способствует повышению прочности и коррозионной стойкости цементного камня за счет формирования плотной структуры из низкоосновных гидросиликатов кальция [1–2].

Среди химических добавок для модификации цементных композиций, в том числе и фиброцементных материалов, наибольшее влияние на формирование структуры оказывают добавки гидрофобно-структурирующего действия, среди которых, по данным [3, 4], наиболее эффективны кремнийорганические соединения (КОС).

Исследования свойств КОС и бетонов с их использованием изложены в работах В.Г. Батракова [3–6], где установлено, что применение КОС позволяет несколько улучшить физико-механические свойства бетона и вместе с тем существенно повысить его долговечность, в частности морозостойкость.

Модификация фиброцементных материалов КОС, содержащими активные функциональные группы, по нашим данным [7], позволяет существенно улучшить комплекс их свойств и, в первую очередь стойкость, особенно при эксплуатации в суровых климатических условиях.

Однако анализ имеющихся данных показывает, что недостаточно изученным остается вопрос влияния КОС на физико-механические свойства и долговечность композиционных материалов на смешанных вяжущих, особенно твердеющих при гидротермальной обработке. Не рассмотрен вопрос, связанный с влиянием КОС на

формирование структуры и свойств фиброцементных композиций в сочетании с активными минеральными и флокулирующими добавками.

В выполненных нами ранее исследованиях [8] показано, что модификация состава фиброцементных плит (ФЦП) активными минеральными и химическими добавками позволяет существенно повысить их физико-механические свойства и долговечность, а также снизить расход клинкерной части смешанного вяжущего (табл. 1).

Фазовый состав гидратных новообразований цементного камня на цементе Вольского завода ПЦ 500-Д0-Н с оптимальным содержанием модифицирующих добавок – активированного метаксаолина (25%); полиакриламида (ПАА – Besfloc K4046) с высокой степенью ионного заряда (0,1%); кремнийорганического соединения (ФЭС-50 – 0,1% от массы цемента), подвергнувшегося автоклавной обработке, изучался методами дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии.

На рис. 1 представлена сложная структура цементярующего вещества на основе исходного (слева) и модифицированного смешанного вяжущего (справа). На электронных микрофотографиях образцов цементного камня на основе модифицированного смешанного вяжущего наблюдается более плотная и мелкокристаллическая структура, происходит заполнение пор гидратными новообразованиями, преимущественно низкоосновными гидросиликатами кальция, что приводит к уплотнению и упрочнению материала.

Таблица 1

Вид вяжущего	Состав		Основные показатели физико-механических свойств и долговечности ФЦП					
	Клинкерная часть	АМД	R _{изг} , МПа	F, циклы	Воздухостойкость, циклы	W, %	Деформации набухания, мм/м	Ударная вязкость, кДж/м ²
Исходное	100	-	20	100	200	16	1,2	2
Модифицированное смешанное	75	25	27,5	250	300	3	0,2	2,5

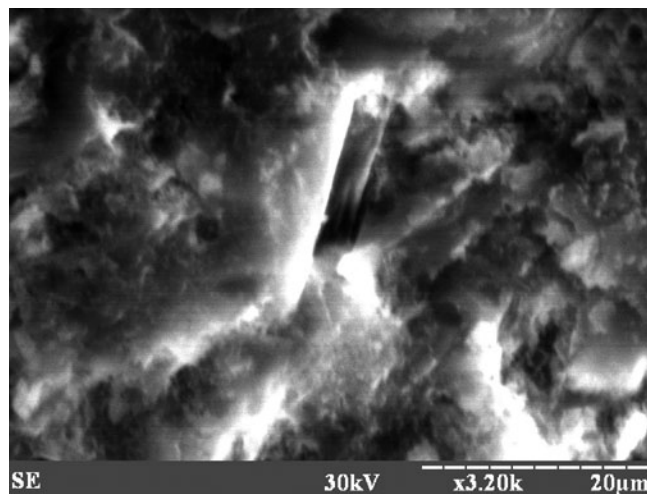
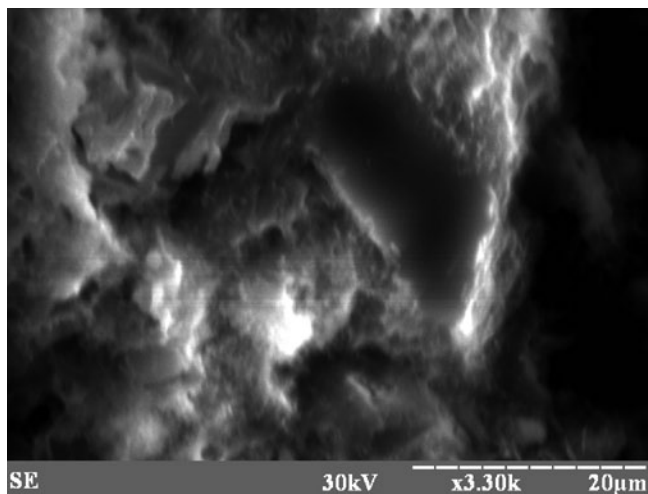
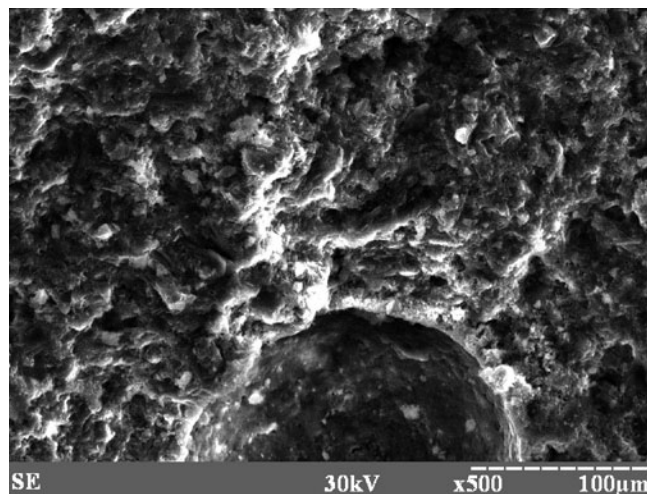
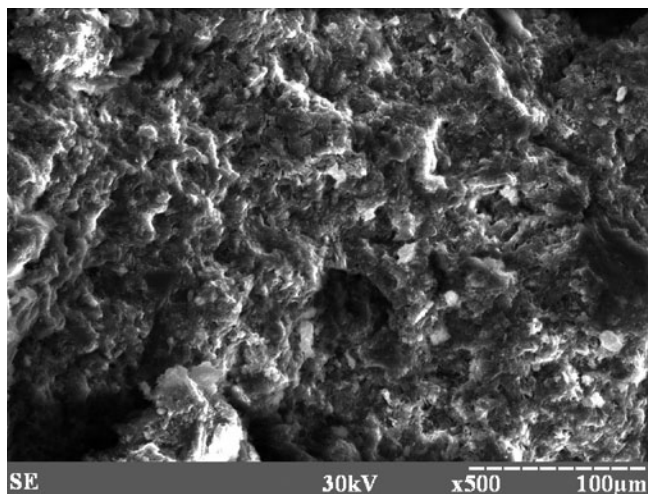


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов цементного камня на основе исходного (слева) и модифицированного смешанного вяжущего (справа) после гидротермальной обработки при увеличении: 1 – x500, 2 – x3200

С помощью РФА изучен состав продуктов гидратации исходного и модифицированного смешанного вяжущих.

По данным РФА, их основными продуктами гидратации смешанного вяжущего является портландит (4,91; 2,6; 1,927 Å); кристаллы гидросиликата C_2SH_2 с межплоскостным расстоянием 2,18 Å, кристаллы $C_2SH(C)$ – 2,77 Å, низкоосновные гидросиликаты типа $CSH(A)$ – 2,74 Å; и $CSH(B)$ – 3,029 Å, а также тоберморитоподобные гидросиликаты кальция (ГСК) с межплоскостным расстоянием 2,97 Å.

Дифрактограмма образца на основе модифицированного смешанного вяжущего (рис. 2б) отличается существенным увеличением количества гидросиликатов $C_2SH(C)$ с межплоскостным расстоянием 2,77 Å, низкоосновных ГСК типа $CSH(A)$ (2,74 Å) и тоберморита (2,97 Å), а также снижением величины пиков $Ca(OH)_2$ и высокоосновных гидросиликатов типа C_2SH_2 (2,18 Å).

Исследования образцов с использованием ДТА приведены на рис. 2–3. Из полученных данных видно, что первый эндоэффект с максимумом при температуре 105–130°C отмечен на кривых ДТА образцов на основе

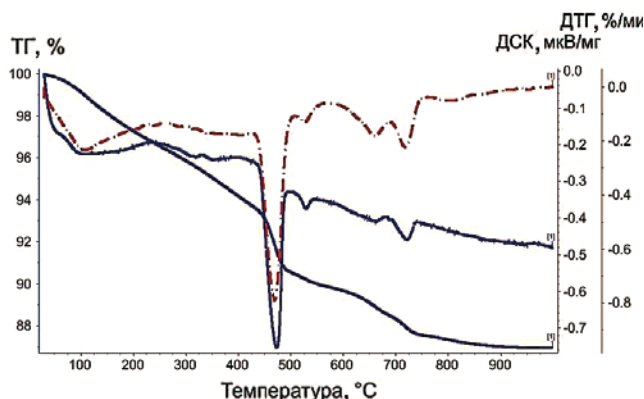


Рис. 2. Кривые ДТА образцов цементного камня после гидротермальной обработки на основе исходного вяжущего.

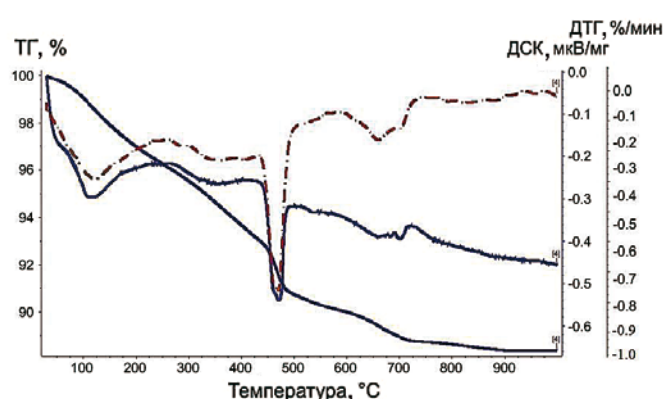


Рис. 3. Кривые ДТА образцов цементного камня после гидротермальной обработки на основе модифицированного смешанного вяжущего.

Состав	Показатели поровой структуры				
	Полный объем пор (P_n)	Объем открытых капиллярных пор (P_b)	Объем открытых некапиллярных пор ($P_{мз}$)	Объем условно-закрытых пор ($P_з$)	Показатель микропористости ($P_{мк}$)
На основе исходного вяжущего	19,2	16	2,1	1,1	0,64
На основе модифицированного смешанного вяжущего	16	2,9	0,2	12,9	2,15

исходного и модифицированного смешанного вяжущих. Данный эндоэффект вызван удалением слабосвязанной воды из гелеобразной массы цементного камня. Второй эндоэффект с максимумом при температуре 469–470°C вызван дегидратацией гидроксида кальция и ГСК. Третий эндоэффект вызван разложением карбоната кальция, а также разложением ГСК при температуре 710–750°C.

Анализ эндо- и экзотермических эффектов на дериватограммах показывает, что в образцах на основе модифицированного смешанного вяжущего происходит более глубокая гидратация силикатной фазы цемента, о чем свидетельствует увеличение экзотермического эффекта при температуре 160–170°C.

Исследования особенностей фазового состава продуктов гидратации цементного камня на основе модифицированного смешанного вяжущего методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) выполнялись на инфракрасном Фурье-спектрометре SpectrumVXII по методу неполного внутреннего отражения с использованием в качестве внутреннего стандарта КВ.

Спектрограммы цементного камня характеризуются наличием нескольких специфических максимумов. Наличие максимума полосы поглощения при 900–1000 $см^{-1}$ характеризует гидросульфат алюмината кальция. При этом более четкая разрешимость спектра с максимумом 1000 $см^{-1}$ указывает на лучшую закристаллизованность гидросульфат алюминатов кальция в цементном камне на основе модифицированного смешанного вяжущего. Максимум поглощения при 1400–1600 $см^{-1}$, а также широкая полоса спектра в области 3300–3500 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии субмикроструктур гидросиликатов группы тоберморита, содержание которых в образцах на основе модифицированного смешанного вяжущего выше, чем в составе на основе исходного вя-

жущего. Хорошая разрешенность спектра в этих областях указывает на более высокую степень закристаллизованности отмеченных выше гидросиликатов кальция в ЦК на основе модифицированного смешанного вяжущего. Узкая, хорошо разрешимая полоса спектра поглощения с максимумом 3590–3650 $см^{-1}$ характеризует наличие гидроксида гидросиликатов группы ксонотлита.

Анализ полученных результатов позволяет установить, что наибольшее поглощение спектра наблюдается при частотах 900–1000 $см^{-1}$; 1400–1600 $см^{-1}$; 3590–3650 $см^{-1}$. Однако наибольшая интенсивность линий спектра характерна для состава на основе модифицированного смешанного вяжущего.

На основании проведенных исследований, а именно: рентгенофазового и термического анализа, инфракрасной спектроскопии, растровой электронной микроскопии можно сделать вывод, что пониженное содержание гидроксида кальция в образцах на основе модифицированного смешанного вяжущего обусловлено реакциями взаимодействия с АМД с образованием ГСК преимущественно низкоосновного типа.

Особенности формирования структуры модифицированных ФЦП автоклавного твердения изучали с помощью определения показателей поровой структуры и с использованием растровой электронной микроскопии.

Показатели поровой структуры ФЦП, изготовленных на Вольском портландцементе марки ПЦ 500-Д0-Н, с оптимальным содержанием АМД, ПАА и КОС определяли по ГОСТ 12730.4–78.

Согласно экспериментальным данным, приведенным в табл. 2, модифицирование состава ФЦП исследуемыми добавками снижает общую пористость и существенно изменяет структуру пор. Полный объем пор снижается с 19,2 до 16 %. При одновременном снижении общей пористости происходит существенное перераспределение объема открытых капиллярных, откры-

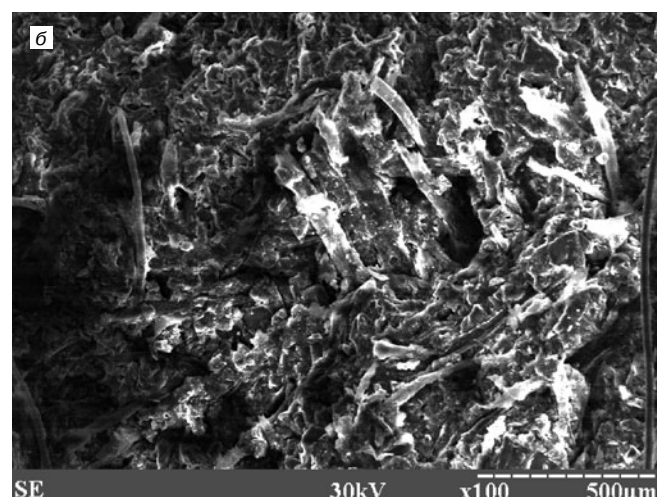


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки скола образцов ФЦП после гидротермальной обработки на основе модифицированного смешанного вяжущего при увеличении $\times 100$

тых некапиллярных и условно-закрытых пор. Так, объем открытых некапиллярных пор снижается с 2,1 до 0,2%; объем открытых капиллярных пор снижается с 16 до 2,9%, а объем условно-закрытых пор увеличивается с 1,1 до 12,9%. Показатель микропористости увеличивается с 0,64 до 2,15.

Структуру ФЦП на основе модифицированного смешанного вяжущего изучали с помощью растровой электронной микроскопии. Электронные снимки образцов, выполненные растровым электронным микроскопом РЭМ-100У.

Как следует из электронно-микроскопических снимков (рис. 5), структура ФЦП представляет собой пряди тонких волокон целлюлозы, соединяющихся в монолит продуктами гидратации смешанного вяжущего. Наличие волокон целлюлозы обуславливает прочность и жесткость конгломерата, связующее предохраняет волокно от агрессивных воздействий окружающей среды, обеспечивает взаимодействие между волокнами при механических воздействиях. На рис. 5 (а, б) видна общая картина структуры цементно-волоконистой плиты на участке излома. Структура характеризуется сравнительно однородным, хаотическим распределением целлюлозных волокон с отдельными включениями частиц песка. Волокна расположены преимущественно параллельно плоскости прессования — этим объясняется повышенная прочность при изгибе.

Анализ результатов, полученных различными методами исследования, позволяет сделать следующие выводы:

1. При введении в состав смешанного вяжущего активной минеральной добавки — активированного метакаолина совместно с водонерастворимым КОС и ПАА высокой степени ионного заряда формируется опти-

мальная капиллярно-пористая структура цементного камня за счет повышенного объема гидратных новообразований, гидрофобизации и изменения структуры капилляров и пор (полный объем пор снижается на 0,2–3,2% открытых капиллярных пор — на 13,1%; открытых некапиллярных пор — на 1,9%; объем условно-закрытых пор увеличивается на 11,9%; показатель микропористости увеличивается на 1,51%). Это приводит к улучшению физико-механических свойств и долговечности ФЦП, подвергнутых гидротермальной обработке на основе данного состава вяжущего.

2. Установлено, что в образцах цементного камня и ФЦП на основе модифицированного смешанного вяжущего наблюдается более плотная, однородная и мелкокристаллическая структура, происходит заполнение пор гидратными новообразованиями, преимущественно низкоосновными ГСК, что приводит к уплотнению и упрочнению материала.

3. Изучены особенности влияния АД и химических добавок на формирование микро- и макроструктуры модифицированного смешанного вяжущего и ФЦП на его основе при гидротермальной обработке, из которых следует, что конечные продукты твердения модифицированного смешанного вяжущего существенно отличаются от продуктов твердения исходного вяжущего. Принципиальным отличием, как это следует из данных ДТА, РФА и электронной микроскопии, является пониженное содержание свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, высокоосновного ГСК C_2SH_2 и повышенное содержание низкоосновных форм гидросиликатов. Образующиеся гидратные новообразования имеют более высокую дисперсность по сравнению с продуктами гидратации исходного вяжущего.

Список литературы

1. Гамалий Е.А., Трофимов Б.Я., Крамар Л.Я. Структура и свойства цементного камня с добавками микрокремнезема и поликарбоксилатного пластификатора // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2009. № 16. С. 29–35.
2. Люк К., Ляховски Е.Е. Изменения, происходящие в цементном камне с минеральными добавками за двадцатилетний период // *Цемент и его применение*. 2011. № 1. С. 116–123.
3. Батраков В.Г. *Повышение долговечности бетона добавками кремнийорганических полимеров*. М.: Стройиздат, 1968. 135 с.
4. Батраков В.Г. *Модифицированные бетоны*. М.: Стройиздат, 1998. 768 с.
5. Батраков В.Г. *Повышение долговечности бетона добавками кремнийорганических полимеров*. М.: Книга по требованию, 2013. 69 с.
6. Batrakov V., Kaprielov S. Durability of Concretes Modified by Silicoorganic Compounds. *CANMET/ACI Int. Sump. on Advances in Concr. Technology*. LasVegas June 11–14, 1995. Supplementary papers. Pp. 609–624.
7. Мухаметрахимов Р.Х., Изотов В.С. Исследование влияния кремнийорганических соединений на свойства фиброцементных плит // *Известия КГАСУ*. 2011. № 4 (18). С. 254–259.
8. Мухаметрахимов Р.Х., Изотов В.С. Повышение физико-механических свойств и долговечности фиброцементных плит на основе целлюлозных волокон // *Известия вузов. Строительство*. 2012. № 9 (677). С. 101–107.

References

1. Gamalii E.A., Trofimov B.Ia., L.Ia. Kramar. Structure and properties of a cement stone with additives of mikrosilika and polikarboksilatny plasticizer // *Vestnik Iuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Stroitel'stvo i arkhitektura*. 2009. No. 16. Pp. 29–35 (in Russian).
2. Liuk k., Liakhovski E.E. The changes which are occurring with mineral additives in cement stone for twenty-year period // *Tsement i ego primenenie*. 2011. No. 1. Pp. 116–123 (in Russian).
3. Batrakov V.G. *Povyshenie dolgovechnosti betona dobavkami kremniorganicheskikh polimerov [Increase of durability of Concretes Modified by Silicoorganic Compounds]*. M.: Izd. Stroizdat. 1968. 135 p. (in Russian).
4. Batrakov V.G. *Modifitsirovannye betony [Modified Concretes]*. M.: Stroizdat. 1998. 768 p. (in Russian).
5. Batrakov V.G. *Povyshenie dolgovechnosti betona dobavkami kremniorganicheskikh polimerov. [Increase of durability of Concretes Modified by Silicoorganic Compounds]*. M.: Kniga po Trebovaniuu. 2013. 69 p. (in Russian).
6. Batrakov V., Kaprielov S. Durability of Concretes Modified by Silicoorganic Compounds // *CANMET/ACI Int.Sump. on Advances in Concr. Technology*. LasVegas June 11–14, 1995. Supplementary papers. Pp. 609–624.
7. Mukhametrakhimov R.Kh., Izotov V.S. Research of influence of Silicoorganic additives on properties of fibrocement plates // *Izvestiia KGASU*. 2011. No. 4 (18). Pp. 254–259 (In Russian).
8. Mukhametrakhimov R.Kh., Izotov V.S. Improvement of physicomechanical properties and durability fibrocement plates on the cellulose fibers base // *Izvestiia vuzov. Stroitel'stvo*. 2012. No. 9 (677). Pp. 101–107 (In Russian).

Как подготовить к публикации научно-техническую статью



Журнальная научно-техническая статья — это сочинение небольшого размера (до 3-х журнальных страниц), что само по себе определяет границы изложения темы статьи.

Необходимыми элементами научно-технической статьи являются:

- постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными или практическими задачами;
- анализ последних достижений и публикаций, в которых начато решение данной проблемы и на которые опирается автор, выделение ранее не решенных частей общей проблемы, которым посвящена статья;
- формулирование целей статьи (постановка задачи);
- изложение основного материала исследования с полным обоснованием полученных результатов;
- выводы из данного исследования и перспективы дальнейшего поиска в избранном направлении.

Научные статьи рецензируются специалистами. Учитывая открытость журнала «Строительные материалы»® для ученых и исследователей многих десятков научных учреждений и вузов России и СНГ, представители которых не все могут быть представлены в редакционном совете издания, желательно представлять одновременно со статьей отношение ученого совета организации, где проведена работа, к представляемому к публикации материалу в виде сопроводительного письма или рекомендации.

Библиографические списки цитируемой, использованной литературы должны подтверждать следование автора требованиям к содержанию научной статьи.

НЕ РЕКОМЕНДУЕТСЯ:

1. Включать ссылки на федеральные законы, подзаконные акты, ГОСТы, СНИПы и др. нормативную литературу. Упоминание нормативных документов, на которые опирается автор в испытаниях, расчетах или аргументации, лучше делать непосредственно по тексту статьи.
2. Ссылаться на учебные и учебно-методические пособия; статьи в материалах конференций и сборниках трудов, которым не присвоен ISBN и которые не попадают в ведущие библиотеки страны и не индексируются в соответствующих базах.
3. Ссылаться на диссертации и авторефераты диссертаций.
4. Самоцитирование, т. е. ссылки только на собственные публикации автора. Такая практика не только нарушает этические нормы, но и приводит к снижению количественных публикационных показателей автора.

ОБЯЗАТЕЛЬНО следует:

1. Ссылаться на статьи, опубликованные за последние 2–5 лет в ведущих отраслевых научно-технических и научных изданиях, на которые опирается автор в построении аргументации или постановке задачи исследования.
2. Ссылаться на монографии, опубликованные за последние 5 лет. Более давние источники также негативно влияют на показатели публикационной активности автора.

Несомненно, что возможны ссылки и на классические работы, однако не следует забывать, что наука всегда развивается поступательно вперед и незнание авторами последних достижений в области исследований может привести к дублированию результатов, ошибкам в постановке задачи исследования и интерпретации данных.

ВНИМАНИЕ! С 1 января 2014 г. изменены требования к оформлению статей. Обязательно ознакомьтесь с требованиями на сайте издательства в разделе «Авторам»!

Статьи, направляемые для опубликования, должны оформляться в соответствии с техническими требованиями изданий:

- текст статьи должен быть набран в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате *.doc или *.rtf и не должен содержать иллюстраций;
- графический материал (графики, схемы, чертежи, диаграммы, логотипы и т. п.) должен быть выполнен в графических редакторах: CorelDraw, Adobe Illustrator и сохранен в форматах *.cdr, *.ai, *.eps соответственно. Сканирование графического материала и импорт его в перечисленные выше редакторы недопустимо;
- иллюстративный материал (фотографии, коллажи и т. п.) необходимо сохранять в формате *.tif, *.psd, *.jpg (качество «8 – максимальное») или *.eps с разрешением не менее 300 dpi, размером не менее 115 мм по ширине, цветовая модель CMYK или Grayscale.

Материал, передаваемый в редакцию в электронном виде, должен сопровождаться: рекомендательным письмом руководителя предприятия (института); лицензионным договором о передаче права на публикацию; **распечаткой, лично подписанной авторами**; рефератом объемом до 500 знаков на русском и английском языках; подтверждением, что статья предназначена для публикации в журнале «Строительные материалы»®, ранее нигде не публиковалась и в настоящее время не передана в другие издания; сведениями об авторах с указанием полностью фамилии, имени, отчества, ученой степени, должности, контактных телефонов, почтового и электронного адресов. Иллюстративный материал должен быть передан в виде оригиналов фотографий, негативов или слайдов, распечатки файлов.

В 2006 г. в журнале «Строительные материалы»® был опубликован ряд статей «Начинающему автору», ознакомиться с которыми можно на сайте журнала www.rifsm.ru/files/avtoru.pdf

Подробнее можно ознакомиться с требованиями на сайте издательства <http://www.rifsm.ru/page/7>