

# СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ<sup>®</sup> №2

Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]

60 лет с отраслью



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ ISSN 0585-430X ИЗДАЕТСЯ С 1955 г. WWW.RIFSM.RU ФЕВРАЛЬ 2015 г. (722)



## CISMALC

total quality automation

**ПРОИЗВОДИТЕЛЬ,  
ПРЕДОСТАВЛЯЮЩИЙ  
ГАРАНТИИ И УВЕРЕННОСТЬ**  
увлеченность делом и надежность

Эксклюзивные,  
полностью  
укомплектованные  
заводы.  
**40 лет опыта  
работы.**





**ЗАВОД  
ТЕХПРИБОР**  
Тульская обл., г. Щекино

**ПРЕДЛАГАЕТ**

# АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ МЕЛЬНИЦЫ

## ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОЙ ИЗВЕСТИ



**OSM 2014**

Диплом за лучший  
мельничный комплекс

**miningworld**  
МОСКВА

Диплом за лучшую  
мельницу тонкого  
помола\*



Лучших  
товаров  
Мельницы серии  
Трибокинетика

### Трибокинетика – 6000

- 2 950 000 р. с НДС\*\*
- в полной комплектации
- 2 года гарантии

\* Диплом за лучшую мельницу тонкого помола российского производства по версии выставки Miningworld Russia.

\*\* Информационные материалы и цены, размещенные на данной листовке, не являются публичной офертой, определяемой положениями Статьи 437 Гражданского кодекса РФ.



Завод «ТЕХПРИБОР» РФ, Тульская область, г. Щекино, ул. Пирогова, д.43  
Контактные телефоны: (48751) 4-87-27, 4-08-69, 4-57-78, 4-76-99  
E-mail: [manager@tpribor.ru](mailto:manager@tpribor.ru) / [www.tpribor.ru](http://www.tpribor.ru)

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

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

# СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®

№2

Основан в 1955 г.

(722) февраль 2015 г.

**Главный редактор:**

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

**Редакционный совет:**

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

**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)

**ЛЕОНИЧ С. Н.**,  
 д-р техн. наук, профессор (Беларусь)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

© ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»,  
 журнал «Строительные материалы»®, 2015

**Уважаемые читатели!**

Перед вами очередной номер журнала, посвященный перспективному направлению строительного материаловедения – нанотехнологии в строительстве. Совместно с ведущими российскими учеными из региональных вузов редакция подготовила его к представлению на VII Международной конференции «Нанотехнологии в строительстве», с которой сотрудничает уже несколько лет. Мы рады, что работы российских ученых, среди которых немало молодежи, получают неизменно высокую оценку зарубежных коллег. Характер и уровень представленных в журнале статей говорит о том, что работы в области нанотехнологии, особенно применительно к бетону, приобретают прикладной характер. Искренне надеемся, что они вызовут интерес специалистов-производственников и, возможно, через какое-то время найдут применение на современных предприятиях.

**Доклады VII Международной конференции «Нанотехнологии в строительстве», 28–30 марта, Шарм-эль-Шейх, Египет**

В.В. СТРОКОВА, А.М. АЙЗЕНШТАДТ, М.Н. СИВАЛЬНЕВА, В.А. КОБЗЕВ, В.В. НЕЛЮБОВА <b>Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом</b> .....	3
Е.А. ХУДОВЕKOBA, М.С. ГАРКАВИ <b>Образование наносистем в процессе гидратации шлакощелочного вяжущего.</b> . . . . .	10
Г.Д. ФЕДОРОВА, Г.Н. АЛЕКСАНДРОВ, С.А. СМАГУЛОВА <b>Исследование устойчивости водной суспензии оксида графена</b> .....	15
В.Г. ХОЗИН, Л.А. АБДРАХМАНОВА, Р.К. НИЗАМОВ <b>Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов.</b> .....	25
К.А. САРАЙКИНА, В.А. ГОЛУБЕВ, Г.И. ЯКОВЛЕВ, С.А. СЕНЬКОВ, А.И. ПОЛИТАЕВА <b>Наноструктурирование цементного камня при дисперсном армировании базальтовым волокном</b> .....	34
<b>Удастся ли сократить расходы на образование и успешно реализовать стратегию инновационного развития России? (Информация).</b> .....	39
Е.А. КАРПОВА, АЛИ ЭЛСАЕД МОХАМЕД, Г. СКРИПКЮНАС, Я. КЕРЕНЕ, А. КИЧАЙТЕ, Г.И. ЯКОВЛЕВ, М. МАЦИЯУСКАС, И.А. ПУДОВ, Э.В. АЛИЕВ, С.А. СЕНЬКОВ <b>Модификация цементного бетона комплексными добавками на основе эфиров поликарбоксилата, углеродных нанотрубок и микрокремнезема.</b> .....	40
А.И. ПОЛИТАЕВА, Н.И. ЕЛИСЕЕВА, Г.И. ЯКОВЛЕВ, Г.Н. ПЕРВУШИН, ИРЖИ ГАВРАНЕК, О.Ю. МИХАЙЛОВА <b>Роль микрокремнезема в структурообразовании цементной матрицы и формировании высолов в вибропрессованных изделиях</b> .....	49
Ю.В. ТОКАРЕВ, Д.В. ГОЛОВИН, А.Ф. БУРЬЯНОВ, ХУЙГАНГ ТШЯО, ТАО ДУ <b>О механизме влияния активных добавок на основе магнезита и углеродных нанотрубок на структуру и свойства ангидритового вяжущего.</b> . . . . .	56
О.В. ИЗРЯДНОВА, С.В. СЫЧУГОВ, И.С. ПОЛЯНСКИХ, Г.Н. ПЕРВУШИН, Г.И. ЯКОВЛЕВ <b>Полифункциональная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для улучшения физико-механических характеристик гипсоцементно-пуццоланового вяжущего</b> .....	63
М.Р. НУРТДИНОВ, В.Г. СОЛОВЬЕВ, А.Ф. БУРЬЯНОВ <b>Мелкозернистые бетоны, модифицированные нановолокнами AlOON и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</b> . . . . .	68
А.Н. ГРИШИНА, Е.В. КОРОЛЁВ <b>Эффективность модифицирования цементных композитов наноразмерными гидросиликатами бария</b> .....	72
Р. ХЕЛА, Л. БОДНАРОВА <b>Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO<sub>2</sub> в бетоне</b> .....	77
<b>Новая книга по бетонедению (Информация).</b> .....	82

**Адрес редакции:** Россия, 127434, Москва, Дмитровское ш., д. 9, стр. 3  
**Тел./факс:** (499) 976-22-08, (499) 976-20-36  
**E-mail:** mail@rifsm.ru **http://www.rifsm.ru**

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

Founder of the journal:  
«STROYMATERIALY»  
Advertising-Publishing Firm, OOO

The journal is registered  
by the RF Ministry of Press,  
Broadcasting and Mass  
Communications,  
PI № 77-1989

# Monthly scientific-technical and industrial journal

# STROYTEL'NYE MATERIALY®

## No. 2

Founded in 1955

(722) February 2015 r.

### Editor-in-chief

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

### Editorial Board

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

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

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

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

**VAYSBERG L.**,  
Doctor of Sciences (Engineering),  
Corresponding Member of RAS  
(St. Petersburg)

**VERESHCHAGIN V.**,  
Doctor of Sciences (Engineering),  
Professor (Tomsk)

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

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

**KOROLEV E.**,  
Doctor of Sciences (Engineering),  
Professor (Moscow)

**KRASOVITSKY Yu.**,  
Doctor of Sciences (Engineering),  
Professor (Voronezh)

**KRIVENKO P. V.**,  
Doctor of Sciences (Engineering),  
Professor (Ukraine)

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

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

**ORESHKIN D.**,  
Doctor of Sciences (Engineering),  
Professor (Moscow)

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

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

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

**KHOZIN V.**,  
Doctor of Sciences (Engineering),  
Professor (Kazan)

**CHERNYSHOVA E.**,  
Doctor of Sciences (Engineering),  
Professor, Academician of RAACS  
(Voronezh)

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

**YAKOVLEV G.**,  
Doctor of Sciences (Engineering),  
Professor (Izhevsk)

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

**KHELMI Sh. S.**,  
Candidate of Sciences (Engineering)  
(Egypt, Cairo)

### Dear Readers!

*In front of you the next issue of the magazine devoted to the promising direction of building materials science – nanotechnology in construction. The Editorial Board in cooperation with leading Russian scientists from regional higher educational institutions have prepared it for presentation at the VII International Conference «Nanotechnologies in Construction» with which we have cooperate for several years. We are pleased that the works of Russian scientists, a lot of young people among them, consistently get the high appreciation of foreign colleagues. The nature and level of the articles presented in the magazine indicate that the works in the field of nanotechnology, especially in relation to concrete, acquire applied nature. We sincerely hope that they will be of interest to specialist-production men and, perhaps, after some time will find application at modern enterprises.*

### Reports of the VII International conference «Nanotechnologies in construction», 28–30 March, Sharm-el-Sheikh, Egypt

- V.V. STROKOVA, A.M. AIZENSHTADT, M.N. SIVAL'NEVA, V.A. KOBZEV, V.V. NELUBOVA  
**Activity Evaluation of Nanostructured Binders with Using Thermodynamic Method . . . . 3**
- E.A. KHUDOVEKOVA, M.S. GARKAVI  
**Formation of Nanosystems During Slag-Alkaline Binder Hydration . . . . .10**
- G.D. FEDOROVA, G.N. ALEXANDROV, S.A. SMAGULOVA  
**Research of Stability of Water Suspension of Graphene Oxide . . . . .15**
- V.G. KHOZIN, L.A. ABDRAKHMANOVA, R.K. NIZAMOV  
**Common Concentration Pattern of Effects  
of Construction Materials Nanomodification . . . . .25**
- K.A. SARAİKINA, V.A. GOLUBEV, G.I. YAKOVLEV, S.A. SEN'KOV, A.I. POLITAEVA  
**Nanostructuring of Cement Stone at Disperse Reinforcing with Basalt Fiber . . . . .34**
- Will It Be Possible to Reduce Expenditures for Education and Successfully Implement  
the Strategy of Innovative Development of Russia? (Information) . . . . .39**
- E.A. KARPOVA, ALI ELSAED MOHAMED, G. SKRIPKIŪNAS, Ja. KERIENE, A. KIČAITE,  
G.I. YAKOVLEV, M. MACIJAUSKAS, I.A. PUDOV, E.V. ALIEV, S.A. SEN'KOV  
**Modification of Cement Concrete by use of Complex Additives Based on the  
Polycarboxylate Ether, Carbon Nanotubes and Microsilica . . . . .40**
- A.I. POLITAEVA, N.I. ELISEEVA, G.I. YAKOVLEV,  
G.N. PERVUSHIN, JIŘI HAVRÁNEK, O.Yu. MIKHAILOVA  
**Role of Silica Fume in Formation of Cement Matrix Structure  
and Efflorescence in Vibrocompressed Products . . . . .49**
- YU.V. TOKAREV, D.V. GOLOVIN, A.F. BURYANOV, HUIGANG XIAO, TAO DU  
**On Influence Mechanism of Magnesite-Based Active Additives  
and Carbon Nanotubes on Structure and Properties of Anhydrite Binder . . . . .56**
- O.V. IZRYADNOVA, S.V. SYCHUGOV, I.S. POLYANSKIKH, G.N. PERVUSHIN, G.I. YAKOVLEV  
**Polyfunctional Admixture Based on Carbon Nanotubes and Nanosilica for Enhancing  
Physical and Mechanical Properties of Gypsum Cement Pozzolan Binder . . . . .63**
- M.R. NURTDINOV, V.G. SOLOVYEV, A.F. BURYANOV  
**Fine Concretes Modified with AIOOH and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanofibers . . . . .68**
- A.N. GRISHINA, E.V. KOROLEV  
**Effectiveness of Cement Composite Nanomodification  
with Nanoscale Barium Hydrosilicates . . . . .72**
- R. HELA, L. BODNÁROVÁ  
**Research of Possibilities of Testing Effectiveness OF Photoactive TiO<sub>2</sub> in Concrete . . . . .77**
- The New Book on Concrete Science (Information) . . . . .82**

Editorial address: 9/3 Dmitrovskoye Highway,  
127434, Moscow, Russian Federation  
Tel./fax: (499) 976-22-08, 976-20-36  
Email: mail@rifsm.ru http://www.rifsm.ru

The authors of published materials are responsible for the accuracy of the submitted information, the accuracy of the data from the cited literature and for using in articles data which are not open to the public. The Editorial Staff can publish the articles as a matter for discussion, not sharing the point of view of the author. Reprinting and reproduction of articles, promotional and illustrative materials are possible only with the written permission of the editor-in-chief. The Editorial Staff is not responsible for the content of advertisements and announcements.

УДК 620.3

В.В. СТРОКОВА<sup>1</sup>, д-р техн. наук; А.М. АЙЗЕНШТАДТ<sup>2</sup>, д-р хим. наук; М.Н. СИВАЛЬНЕВА<sup>1</sup>, инженер,  
В.А. КОБЗЕВ<sup>1</sup>, инженер, В.В. НЕЛЮБОВА<sup>1</sup>, канд. техн. наук (nelubova@list.ru)

<sup>1</sup> Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

<sup>2</sup> Северный (Арктический) Федеральный университет им. М.В. Ломоносова (163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17)

## Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом\*

Проанализирован процесс получения наноструктурированного вяжущего (НВ) на основе сырья различного генетического типа. Показано увеличение дисперсности вяжущих независимо от их состава в процессе механоактивации твердой фазы, а также формирование фракции нанодисперсного диапазона. Подтверждена эффективность термодинамического метода оценки энергетического состояния материалов, разработанного учеными САФУ, для прогнозирования формирования активных связей и, как следствие, вяжущих свойств изучаемых веществ. Показано, что кинетика активности в случае силикатного НВ носит волнообразный характер, чередуя экстремумы активности системы в целом. При этом минимум активности совпадает с этапами дозагрузки твердого вещества при помоле, однако отмечается готовность системы к трансформации. В случае алюмосиликатного вяжущего увеличение активности происходит непрерывно и достигает максимума при измельчении в течение 10–11 ч.

**Ключевые слова:** наноструктурированное вяжущее, энергия Гиббса, механоактивация, силикатное, алюмосиликатное.

V.V. STROKOVA<sup>1</sup>, Doctor of Science (Engineering); A.M. AIZENSHTADT<sup>2</sup>, Doctor of Science (Chemistry); M.N. SIVAL'NEVA<sup>1</sup>, Engineer,  
V.A. KOBZEV<sup>1</sup>, Engineer, V.V. NELUBOVA<sup>1</sup>, Candidate of Science (Engineering) (nelubova@list.ru)

<sup>1</sup> Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

<sup>2</sup> Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov (17, Severnaya Dvina Embankment, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation)

### Activity Evaluation of Nanostructured Binders with Using Thermodynamic Method\*

This paper analyzes the process of obtaining nanostructured binder (NB) on the basis of materials of different genetic types. An increase in dispersion of binders aside from their composition during the process of mechanical activation of the solid phase and the formation of fraction in nanosized range was shown. Effectiveness of the thermodynamic method for estimating the energy state of the materials developed by scientists NArFU to predict the formation of active connections and, as a consequence, the binding properties of the studied materials were confirmed. It was shown that the kinetics of the activity in case of silicate NB has a wavelike nature, alternating extremes of system activity in general. Herein minimum of activity coincides with the reloading of solid phase when grinding, however it is noted that the system is ready for transformation. In the case of the aluminosilicate binder an increase in activity occurs continuously and reaches its maximum during grinding for 10–11 hours.

**Keywords:** nanostructured binder, Gibbs energy, mechanical activation, silicate, aluminosilicate.

Многочисленными исследованиями российских и зарубежных ученых доказана эффективность применения материалов, содержащих в своем составе наноконпоненты различной природы. Наноструктурированные материалы отличаются не только повышенными технико-эксплуатационными свойствами, но и принципиально новыми свойствами, как правило, не характерными для конкретного вида материалов.

Учеными БГТУ им. В.Г. Шухова было разработано наноструктурированное вяжущее (НВ), получаемое по технологии мокрого постадийного помола силикатного (алюмосиликатного) сырья.

Согласно предложенному определению [1] НВ представляет собой вяжущие материалы, содержащие прото- и (или) сингенетические наносистемы, приводящие к формированию эпигенетических наносистем, обеспечивающих прочностные свойства материала в твердом состоянии. Для НВ характерны: полимеризационно-поликонденсационный тип твердения; наличие наноразмерной составляющей; реотехнологические особенности, выраженные в тиксотропном характере течения, переходящем в ньютоновский.

Область применения данного вяжущего распространяется на строительные материалы различного функционального назначения и может использоваться как в качестве основного вяжущего компонента, так и в качестве модификатора. В связи с достаточно широкой сферой потенциального применения НВ формируется потреб-

In numerous research works carried out by Russian as well as foreign scientists was confirmed an application efficiency of materials, involving nanosized components of different origin. Nanostructured materials are not only the materials with improved operational performance, but with fundamentally new characteristics, which are not typical for a special type of material.

Nanostructured binder (NB) was developed by research group of BSTU named after V.G. Shoukhov. Technology of NB is of step-by-step wet milling of silicate (aluminosilicate) materials.

According to a given definition, [1] NB is binder materials, consisting of proto- and (or) synergetic nanosystems, lead to formation of epigenetic systems, which are responsible for strength performance of materials in solid condition. NB characterized by polymerization-condensation curing type; presence of nanosized substance; specific rheotechnological properties, where thixotropic flow transforms to Newtonian flow.

Application field of the binder is expanded to construction materials of different functional area that can be used as a basic binder and as a modifier as well. Taking into account pretty wide sphere of potential application of NB, it is required to develop a variety of new raw materials used in the production. Traditional mineral components for NB production are silicate and aluminosilicates. In recent works [1–3], NB based on quartz sand and perlite was developed.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в форме государственного задания, проект № 979.

\* The research work is accomplished under the financial support from Ministry of Education and Science of Russian Federation in framework of State Assignment № 979.

ность в расширении спектра сырья, применяемого для его производства. Традиционным минеральным сырьем для получения наноструктурированного вяжущего являются силикатные и алюмосиликатные породы. Ранее были получены НВ на основе кварцевого песка и перлита [1–3]. В настоящее время ведется работа по получению НВ на основе гранитного отсева [4], процесс получения которого возможно проводить одностадийно и без использования дополнительных интенсификаторов и стабилизаторов помола, что оказывает влияние на его себестоимость.

Тем не менее, несмотря на достаточную изученность конечных характеристик материала в зависимости от состава сырьевых компонентов и способа его получения, вопрос формирования вяжущих свойств на этапах его производства остается открытым. Эти сведения позволят оптимизировать синтез наноструктурированного вяжущего, что скажется на его экономической и технологической эффективности.

Для изучения механизма формирования вяжущих свойств НВ при использовании силикатного и алюмосиликатного сырья в качестве исходных компонентов в работе использовались кварцевый песок как наиболее изученное и применяемое сырье для получения НВ, а также гранитный отсев в качестве эффективного сырья.

В процессе выполнения экспериментальных работ при помоле отбирались пробы вяжущего через равные промежутки времени – по семь проб через каждые два часа. При этом в случае силикатного НВ первая проба была отобрана через два часа от начала помола. В случае алюмосиликатного НВ отбор первой пробы был смещен на один час, что связано с более высокой начальной прочностью сырья.

При получении НВ изучались гранулометрический состав проб, степень структурообразования и энергетическое состояние вещества. Последнее оценивалось по величине изменения изобарно-изотермического потенциала системы (энергии Гиббса). Данный метод показал свою эффективность как при изучении исходных сырьевых компонентов [5], так и при анализе свойств готовых материалов с применением нетрадиционных сырьевых компонентов [6]. Все исследования проводились с использованием оборудования уникальной лаборатории «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем» САФУ им. М.В. Ломоносова, а также Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Для определения гранулометрического состава использовался лазерный анализатор размера частиц Lasentec D600L, позволяющий изучать размерные характеристики частиц в диапазоне от 0,5 мкм до 2,5 мм. Измерение производится в постоянном режиме принудительного перемешивания, что препятствует оседанию частиц и, в свою очередь, повышает достоверность результатов. Прибор распределяет распознанные частицы на восемь фракций, как показано на рис. 1.

Анализ результатов гранулометрического состава НВ двух типов позволяет отметить близкий размерный ряд и характер распределения частиц по фракциям. Отмечено смещение размеров части в область более

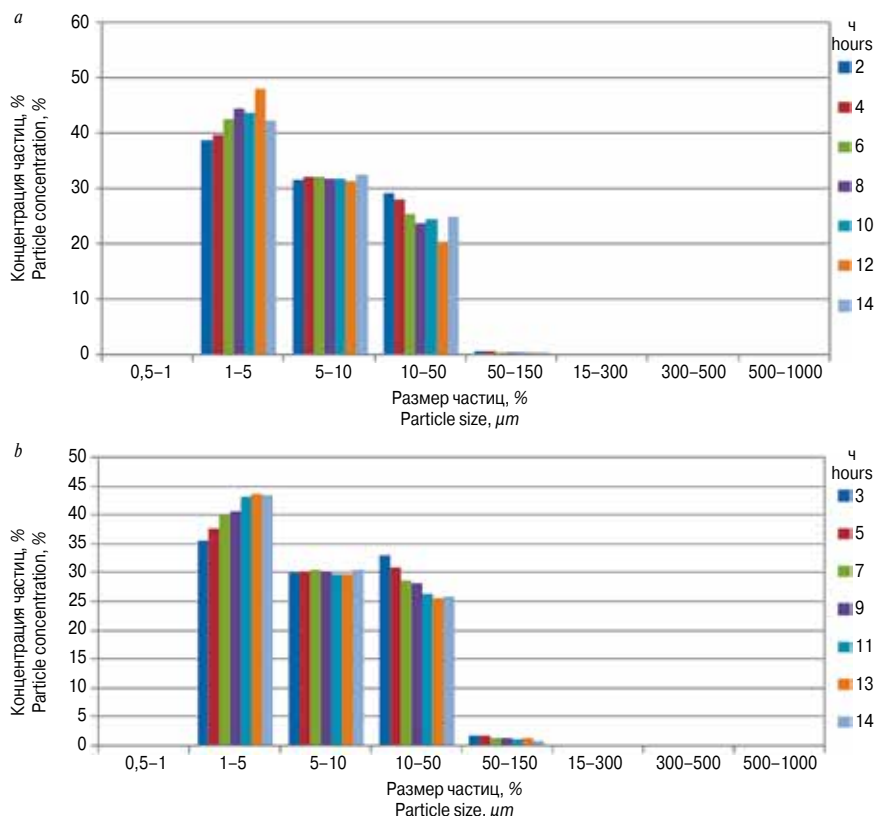


Рис. 1. Распределение по размерам частиц наноструктурированного вяжущего в зависимости от вида сырья и времени отбора пробы: а – песок; б – гранит

Fig. 1. Particle size distribution for NB depending on type of raw components and time of sample taking: a – quartz sand; b – granite stone scattering dust

Currently, the research work on obtaining NB based on granite stone screening dust is in the process [4], the production process of which is possible to perform step-by-step without extra catalysts and stabilizers for milling intensification, that effects on manufacturing cost of NB.

Nevertheless, even with a good knowledge about final characteristics of a material depending on mineral composition of raw materials and production method, the matter of binding properties formation on the stages of its production is still not uncovered. This information can help in optimizing of synthesis of nanostructured binder that will have an impact on economical and technological efficiency.

In order to study mechanism of formation of binding properties for NB with using silicate and aluminosilicates, as initial components in this work was used quartz sand that is well studied and commonly used component for NB production and granite stone scattering dust, which is a new effective raw material.

On the stage of experimental work during milling process it was taken 7 samples of a binder after each two hours. In this case of producing silicate-based NB, the first sample was taken in two hours after starting of milling process. In the case of producing aluminosilicate-based NB, because of high strength of raw material, the first sample was taken in three hours after starting milling process.

When producing of NB was analyzed following parameters: particle size distribution, structurization degree and energy state of the substance. The last parameter was evaluated by changing of Gibbs function. Given method demonstrated its efficiency when studying initial raw materials [5] as well as when analyzing properties of end materials, which composed of non-traditional raw components [6]. All investigations were carried out with using equipment in the lab «Surface physicochemistry of nanodispersed systems» at Northern (Arctic) Federal University (NArFU)

мелких частиц в процессе измельчения. При этом гранулометрический состав гранитного НВ характеризуется более широким диапазоном размеров частиц, а также наличием грубодисперсной составляющей с размерами более 100 мкм. Наличие частиц в диапазоне 0,5–1 мкм во всех пробах не зафиксировано. В связи с этим дисперсионный анализ дополнен исследованиями на приборе DelsaNano C в наноразмерном диапазоне от 0,6 нм до 7 мкм методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Для достоверности результатов каждая проба снималась дважды, и представленные значения показали высокую сходимость. Сводные результаты зависимости размера частиц от времени помола представлены на рис. 2.

Результаты подтверждают наличие в НВ обоих видов частиц наноразмерного диапазона. Размеры частиц силикатного НВ находятся в интервале от 550 до 850 нм. Размеры нанодисперсной составляющей гранитного вяжущего лежат в пределах 170–520 нм. Формирование пиков повышения размеров частиц в нанодиапазоне в случае вяжущего на основе песка связано с дозагрузкой твердой фазы в процессе получения НВ, что приводит к их недостаточному измельчению и, как следствие, смещению дисперсности всей системы в область больших размеров частиц. Тем не менее отмечено снижение концентрации частиц в нанодисперсной области в случае конечного продукта (НВ) по сравнению с данными, полученными в начале механоактивации. При этом гранитное НВ характеризуется меньшим размером частиц, что будет способствовать повышению его активности в случае применения его в качестве модифицирующего компонента.

Энергетическое состояние проб и конечных продуктов оценивалось по термодинамическим параметрам. Для этого измерялось значение краевого угла смачивания поверхности на границе раздела фаз, по которому рассчитывалась величина поверхностного натяжения твердой фазы.

Исследования проводились с использованием прибора EASYDROP. Предварительно образцы формовались в металлических шайбах диаметром 10 мм и высушивались до постоянной массы.

Суть методики состоит в следующем. Исследуемый материал в виде уплотненной формы помещается на предметный стол прибора EASYDROP. На образец наносится капля раствора. Далее измеряется краевой угол смачивания в зависимости от вида рабочей жидкости.

Термодинамический подход в определении эффективности осуществляется методом ОБПК (метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле), при котором учитываются полярная и дисперсионная составляющие материалов. В основе данной методики лежит дисбаланс межмолекулярных сил, дисперсионная часть поверхностного натяжения складывается из внутренней энергии молекул, составляющих поверхностный слой материала. Этот параметр оказывает влияние на поверхностную энергию материала. Полярная часть поверхностной энергии возникает за счет электростатических сил, источником которых являются полярные группы, образуемые лишившимися части атомов молекулярными структурами и за счет химических связей, формирующих электрически нейтральные диполи. В качестве основной математической зависимости используется следующее уравнение:

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}, \quad (1)$$

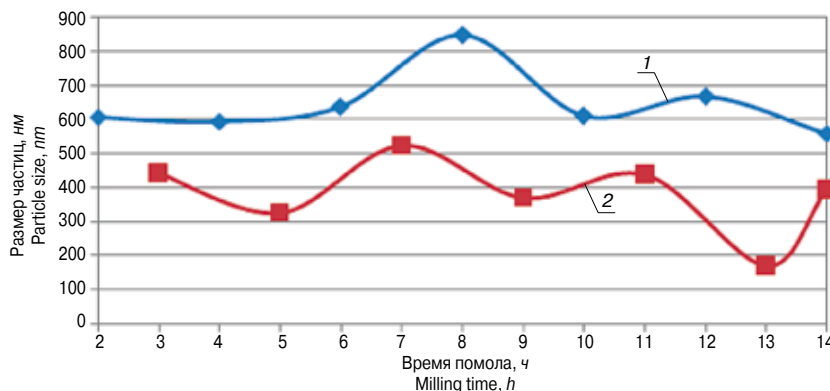


Рис. 2. Зависимость размера частиц НВ на различном сырье от времени помола: 1 – на кварцевом песке; 2 – на граните

Fig. 2. Dependence of particle size of NB with using different types of raw materials on milling time: 1 – on quartz sand; 2 – on granite stone scattering dust

and in the High-Tech Center at BSTU named after V.G. Shoukhov.

For particle size distribution analysis was used laser particle analyzer Lasentec D600L allowing evaluation dimensional characteristics of particles in the range of 0,5 μm to 2,5 mm. Measurement runs in constant regime of forced stirring, that prevents particle sedimentation and in such a way improves data validity. The equipment distributes recognized particles for 8 fractions as it shown on Fig. 1.

Analysis of the data of particle size distribution for NB both types demonstrates similar size range and fractional particle size distribution. It was noted shifting sizes in the range of more fine particles during milling process. At the same time, particle size distribution for NB is characterized by more wide range of particle size as well as by presence of coarse grains with the size of more then 100 μm. Presence particles with size in the range of 0,5–1 μm was not found in all samples. In this regard, one more equipment DelsaNano C was used to run dispersion analysis by photon correlation spectroscopy method to detect particles with size in the range of 0,6 nm to 7 μm. For data validity, each sample was run twice and presented values showed a high repeatability. Summary results particles size vs. milling time dependence presented on Fig. 2.

The obtained results confirm a presence of nanosized particles in NB composition of both studied types. Size particles for silicate-based NB are in the range of 550–850 nm. At the same time, nanosized particles for granite-based binder correspond to the range of 170–520 nm. Appearing of the peaks which indicate shifting in the region with bigger size for quartz sand-based NB related to additional loading of solid phase during milling process. This leads to deficient milling extent and, as a consequence, shifts the dispersity to the region with bigger particle sizes.

Nevertheless, it was noticed a decreasing concentration of particles in nanosized region for the final product (NB) in comparison with the particle size distribution data at the beginning of mechanoactivation process.

It should be noted, that granite-based NB is characterized by smaller particle size that will provide more high chemical activity when using it as a modifying component.

Energy state of samples and final products was evaluated with thermodynamic parameters. For this purpose was measured contact angle on the surface followed by calculation of surface tension of solid phase.

The test was run with using the equipment EASYDROP. For probe preparation, all the samples were casted in metallic pellets with 10 mm in diameter and were dried until constant weight.

The method consists of following stages. Studied material in the form of pellet is placed on a position table of the equipment EASYDROP. After that a drop of solution is placed on

Таблица 1  
Table 1

Рабочие жидкости Working liquids	Поверхностное натяжение $\sigma_L$ , мН/м Surface tension $\sigma_L$ , mN/m	Полярная составляющая поверхностного натяжения $\sigma_L^p$ , мН/м Polar part of surface tension $\sigma_L^p$ , mN/m	Дисперсионная составляющая поверхностного натяжения $\sigma_L^d$ , мН/м Dispersion part of surface tension $\sigma_L^d$ , mN/m
Вода Water	72,8	51	21,8
Этиленгликоль Ethylene glycol	48,8	16	32,8
Декан Decane	23,8	0	23,8
Этанол Ethanol	21,4	2,6	18,8

Таблица 2  
Table 2

Наноструктурированное вяжущее на основе кварцевого песка Quartz sand-based nanostructured binder							
Время, ч Time, h	2	4	6	8	10	12	14
Рабочая жидкость Working liquid							
Вода Water	9,45	12,92	15,5	11,13	9,88	20,2	11,93
Этиленгликоль Ethylene glycol	37,28	34,76	34,65	42,03	34,6	40,33	39,32
Декан Decane	10,6	16,1	12,04	12,5	16,87	11,43	11,83
Этанол Ethanol	17,18	15,98	15,58	16,06	14,57	16,78	16,28
Наноструктурированное вяжущее на основе гранита Granite-based nanostructured binder							
Время, ч Time, h	3	5	7	9	11	13	14
Рабочая жидкость Working liquid							
Вода Water	14,4	26,27	18,27	22,4	13,72	16,47	20,28
Этиленгликоль Ethylene glycol	41,93	46,82	47,13	37,8	51,07	38,08	36,3
Декан Decane	13,57	13,18	13,7	12,12	12,3	12,75	11,2
Этанол Ethanol	17,53	18,20	17,1	18,87	16,53	17,3	18,47

где  $\sigma_L$  – поверхностное натяжение рабочих жидкостей;  $\sigma_L^D$  – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;  $\sigma_L^P$  – полярная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;  $\sigma_S^D$  – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;  $\sigma_S^P$  – полярная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;  $\theta$  – краевой угол смачивания исследуемого материала.

Функциональная зависимость  $\frac{\sigma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = f\left(\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}\right)$

имеет линейный характер. Угловой коэффициент прямой представляет собой полярную часть поверхностного натяжения исследуемого материала, а точка пересечения прямой с вертикальной осью характеризует дисперсионную часть.

Поверхностное натяжение исследуемого материала определяется как сумма дисперсионной и полярной частей:

the surface of the sample and then contact angle value is measured depending on type of working liquid.

Thermodynamic approach in evaluation of efficiency was performed with free surface energy method, where polar and dispersion characteristics of the materials should be considered. The method is based on disbalance of intermolecular forces. Dispersion part of surface tension composed of inner energy of molecules, building up an upper layer of a material.

This parameter effects on surface energy of material. Polar part of surface energy occurs due to electrostatic forces, the source of which is polar groups, formed by molecular structures loosed some portion of atoms and due to chemical bonds, forming electrostatically neutral “dipoles”. As a math model following equation was applied:

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P} \sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}, \quad (1)$$



Таблица 3  
Table 3

Кварцевый песок Quartz sand		Гранит Granite	
Время помола, ч Milling time, h	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г Specific surface area, m <sup>2</sup> /g	Время помола, ч Milling time, h	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г Specific surface area, m <sup>2</sup> /g
2	7±0,5	3	4,3±0,2
4	8,4±0,5	5	5,3±0,4
6	6,6±0,3	7	7±0,4
8	7,2±0,4	9	7,2±0,3
10	8,1±0,4	11	8,5±0,3
12	6,9±0,4	13	9,2±0,6
14	7,6±0	14	9,5±0,5

$$\sigma_S = \sigma_S^P + \sigma_S^D. \quad (2)$$

Расчет термодинамических параметров исследуемых материалов производится по уравнению:

$$\Delta G_S = \Delta\sigma_S + \sigma_S \ln \frac{S_{удII}}{S_{удI}}. \quad (3)$$

В подобных вяжущих системах наиболее целесообразно применять в качестве рабочих жидкостей гомологические ряды жидкостей. Для исследований исходя из частных значений поверхностного натяжения и различного химического строения молекул были выбраны: вода, этиленгликоль, декан, этанол.

Для расчетов дисперсионных ( $\sigma^D$ ) и поляризационных ( $\sigma^P$ ) составляющих поверхностного натяжения ( $\sigma_S$ ) образцов использовались аналогичные характеристики для смачивающих жидкостей (табл. 1). Измеренные значения краевого угла смачивания  $\theta$  в зависимости от вида наноструктурированного вяжущего и типа рабочей жидкости каждой пробы представлены в табл. 2.

Расчеты, выполненные в соответствии с математическим аппаратом метода, позволили определить значения поверхностного натяжения  $\sigma$  с учетом полярных и дисперсионных составляющих. Стоит отметить, что для всех экспериментов отмечена линейная зависимость между параметрами рабочего уравнения метода ОВРК с высоким значением коэффициента достоверности аппроксимации (0,91–0,93), что подтверждает достоверность математической модели, описывающей экспериментальные результаты.

Далее были определены значения активной удельной поверхности. Исследования выполнялись на приборе серии Sorbi-MS методом БЭТ. Результаты показывают, что НВ на кварцевом песке при различных стадиях помола имеет удельную поверхность 6,6–8,4 м<sup>2</sup>/г и, как и гранулометрический состав, носит колебательный характер (табл. 3). Удельная поверхность гранитного вяжущего, напротив, отличается выраженной возрастающей зависимостью с 4,3 до 9,5 м<sup>2</sup>/г. Это может быть вызвано технологией получения НВ: на кварцевом песке – поэтапная загрузка измельчаемого сырья; на гранитном сырье – одностадийный помол.

Полученные экспериментальные данные (табл. 4) позволили рассчитать величину изменения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) минерального вяжущего на основе песка.

Полученные результаты показывают, что максимальное положительное значение изменения изобарно-изотермического потенциала имеет система после четырех часов помола. Данный факт может свидетельствовать о наиболее стабильном состоянии вяжущего. В противоположность этому отмечается отрицательное значение  $\Delta G$  для времени 6 и 12 ч, что свидетельствует о

where  $\sigma_L$  – surface tension of working liquids;  $\sigma_L^D$  – dispersion part of surface energy for working liquids;  $\sigma_L^P$  – polar part of surface energy for working liquids;  $\sigma_S^D$  – dispersion part of surface energy for studied material;  $\sigma_S^P$  – polar part of surface energy for studied material;  $\theta$  – contact angle of studied material.

The function  $\frac{\sigma_L(\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = f\left(\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}\right)$  has linear character.

Angular coefficient of the line is of a polar part of surface tension of studied material, and a cross point the line with a vertical axes characterized a dispersion part.

Surface tension of studied material can be calculated as a sum of dispersion and polar parts:

$$\sigma_S = \sigma_S^P + \sigma_S^D. \quad (2)$$

Calculation of thermodynamic parameters of studied materials performed with the equation:

$$\Delta G_S = \Delta\sigma_S + \sigma_S \ln \frac{S_{\text{specific surface area II}}}{S_{\text{specific surface area I}}}. \quad (3)$$

In similar binder systems it is more reasonable to apply homologous series of liquids as working liquids.

Taking into account of data points of surface tension and different chemical structure of molecules, for the experiment was chosen a few liquids: water, ethylene glycol, decane, and ethanol.

For calculation of dispersion ( $\sigma^D$ ) and polar ( $\sigma^P$ ) parts of surface tension ( $\sigma_S$ ) for samples was used the same characteristics of wetting liquids (Table 1). Contact angle depending on type of NB and type of working liquid of each sample are shown in Table 2.

The calculations made in compliance with math apparatus of the method allowed evaluation of surface tension  $\sigma$  including polar and dispersion parts. It is necessary to noted, that for all run experiments was observed a linear dependence between the parameters of the working equation of free surface energy with high validity coefficient of approximation (0,91–0,93), that confirms an accuracy of the applied math model, describing experimental results.

After that the values of active specific surface area were determined by Sorbi-MS machine, using BET method.

The experiment data (Table 3) demonstrate, the quartz sand-based NB with different milling time has specific surface area in the range of 6,6–8,4 м<sup>2</sup>/g and have wave-like dependence (similarly like data of particle size distribution for this system).

By contrast, specific surface area for granite binder grows in interval 4,3–9,5 м<sup>2</sup>/g. It can be associated with following NB production technology: quartz sand → step-by-step loading of milled raw material (granite) → single-stage milling

Таблица 4  
Table 4

Время помола, ч Milling time, h	$\sigma_s \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s \cdot 10^3$ , N/m	$\sigma_s^p \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s^p \cdot 10^3$ , N/m	$\sigma_s^d \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s^d \cdot 10^3$ , N/m	$\Delta G \cdot 10^3$ , Дж $\Delta G \cdot 10^3$ , J
2	66,79	55,5	11,29	0
4	66,42	55,06	11,36	11,74
6	65,58	53,88	11,7	-5,07
8	65,87	54,91	10,96	0,94
10	67,09	55,8	11,29	10,09
12	63,11	51,55	11,56	-4,59
14	66,07	54,91	11,16	4,71

Таблица 5  
Table 5

Время помола, ч Milling time, h	$\sigma_s \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s \cdot 10^3$ , N/m	$\sigma_s^p \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s^p \cdot 10^3$ , N/m	$\sigma_s^d \cdot 10^3$ , Н/м $\sigma_s^d \cdot 10^3$ , N/m	$\Delta G \cdot 10^3$ , Дж $\Delta G \cdot 10^3$ , J
3	65,19	54,17	11,02	0
5	59,8	48,44	11,36	7,11
7	63,24	52,42	10,82	28,87
9	62,6	50,84	11,76	29,68
11	64,32	54,02	10,3	42,96
13	64,65	53,29	11,36	48,63
14	63,6	51,84	11,76	48,82

повышенной склонности системы к самопроизвольным трансформационным процессам.

Значение изобарно-изотермического потенциала проб гранитного вяжущего имеет положительное значение, которое с повышением времени помола растет (табл. 5). Это свидетельствует о наличии стабильно неизменяемой системы, характеризующейся устойчивым равновесным состоянием.

Анализ полученных данных свидетельствует о существенной механоактивации исходных сырьевых компонентов в процессе их измельчения. Так, изменение активности в случае кремнеземистого сырья носит волнообразный характер, т. е. чередование повышения и снижения активности. Максимальные значения изменения энергии Гиббса свидетельствуют о стабилизации системы (завершении процессов механоактивационного воздействия) наряду с усилением вяжущих свойств. Минимумы энергии Гиббса совпадают с этапами дозагрузки сырьевого материала в процессе получения вяжущего и приводят к формированию условий для его трансформации и, как следствие, дальнейшему повышению активности системы в целом за счет измельчения твердого вещества.

В случае алюмосиликатного наноструктурированного вяжущего формирование активных связей на поверхности вещества происходит практически на протяжении всего помола и достигает максимума в результате механоактивации в течение 10–11 ч. Дальнейшее измельчение материала приводит к уменьшению размеров частиц твердой фазы и смещению их в область ультрадисперсных частиц, однако влияния на активность системы в целом данные процессы не оказывают.

Исследования позволили установить применимость термодинамической модели для минеральных вяжущих систем на основе различных сырьевых компонентов. Определение и оценка энергетического состояния полидисперсных и полиминеральных вяжущих систем позволяют найти необходимую переходную стадию процесса помола, при которой материал уже достиг высокого значения активности и дальнейшее механическое воздействие нецелесообразно. В результате стало возможным оптимизировать технологический процесс получения

The obtained experimental data (Table 4) allow calculation of Gibbs energy parameter changing ( $\Delta G$ ) for the sand-based mineral binder.

The obtained results (Table 4) show the maximum positive value of Gibbs thermodynamic potential changing for the system after 4-hours milling. That can be related to more stable state of the binder. On the other hands, for the system after 4- and 6-hours milling  $\Delta G$  value is negative, which demonstrates higher liability of system to self-transformation processes.

Value of Gibbs thermodynamic potential for granite-based NB samples is positive that grows at increasing of milling time (Table 5). That shows stability of the system, characterized with stable equilibrium.

Analysis of data shows significant mechanoactivation of initial raw materials during milling process. For example, reactivity changing for quartz-bearing raw has wave-like character i.e. interchanging of increasing and reducing of reactivity is observed. Maximum changing of Gibbs energy parameter associated with the system stability (finish of mechanoactivation process) along with improvements of binding properties. Minimum values of Gibbs energy parameter are be in phase on the stages of additional loading of raw material when the binder production and lead to formation of required terms for its transformation and subsequent increasing in system chemical activity due to milling of solid substance.

In the case of aluminosilicate NB, the formation of active bonds on substance surface takes place almost during all milling process and achieves the maximum value after 10–11 hours of milling. Further milling process leads to reducing of particle size of solids and their replacement to ultrafine size area. However, this process not effects significantly on chemical activity of the system.

The investigations allowed to approve an adaptability of thermodynamic model for mineral binders different based on different raw components. Calculation and assessment of energy state of polydispersed and polymineral binders allows finding an appropriate transformation stage of milling process, when the material already reached high chemical activity extent, when further mechanoactivation is not reasonable.

In the result of the experiment was confirmed that is possible to optimize technological process of free-cement min-

бесцементных минеральных вяжущих систем на примере наноструктурированного вяжущего силикатного (на основе кварцевого песка) и алюмосиликатного (на основе гранита) составов, выявив наиболее эффективные временные пики. Это позволяет снизить энергоемкость производства вяжущего и соответственно композиционных материалов на его основе. Доказана эффективность термодинамического подхода для оценки энергетического состояния вещества при получении НВ. Это позволит разработать экспресс-методику оценки качества сырья для получения вяжущего, а также заранее спрогнозировать длительность и энергоэффективность механоактивационных процессов получения наноструктурированного вяжущего на основе конкретного вида сырья.

#### Список литературы

1. Мирошников Е.В., Строкова В.В., Череватова А.В., Павленко Н.В. Наноструктурированное перлитовое вяжущее и пенобетон на его основе // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 105–106.
2. Череватова А.В., Павленко Н.В. Пенобетон на основе наноструктурированного вяжущего // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2009. № 3. С. 115–119.
3. Павленко Н.В., Капуста М.Н., Мирошников Е.В. Особенности армирования ячеистых бетонов неавтоклавно твердения на основе наноструктурированного вяжущего // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2013. № 1. С. 33–36.
4. Жерновский И.В., Осадчая М.С., Череватова А.В., Строкова В.В. Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 38–41.
5. Тутыгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Фролова М.А. Проектирование состава строительных композитов с учетом термодинамической совместимости высокодисперсных систем горных пород // *Строительные материалы*. 2013. № 3. С. 74–76.
6. Войтович Е.В., Айзенштадт А.М. Проектирование составов композиционного гипсового вяжущего с применением наноструктурированного кремнеземного компонента (термодинамический аспект) // *Промышленное и гражданское строительство*. 2014. № 5. С. 16–20.

eral binders production through the example of silicate NB production with using quartz sand and aluminosilicate NB with using granite stone scattering dust, knowing the most effective time peaks. This allows decreasing of energy demand in binder production and composite materials on its base.

The efficiency of thermodynamic approach for assessment of energy state of substance when NB production was declared. This provides the opportunity to develop express method to evaluate quality of raw materials for the binder production and forecast durability and energy efficiency of mechanoactivation, when nanostructured binders production with using a certain type of raw components.

#### References

1. Miroshnikov E.V., Strokov V.V., Cherevatova A.V., Pavlenko N.V. A nanostructured perlite binder and foam concrete on its base. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 9, pp. 105–106. (In Russian).
2. Cherevatova A.V., Pavlenko N.V. Foam-concrete on the basis of nanostructured binder. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2009. No. 3, pp. 115–119. (In Russian).
3. Pavlenko N.V., Kapusta M.N., Miroshnikov E.V. Features of reinforcement of non-autoclave curing cellular concretes based on nanostructured binder. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2013. No. 1, pp. 33–36. (In Russian).
4. Zhernovskii I.V., Osadchaya M.S., Cherevatova A.V., Strokov V.V. Aluminum-silicate nano-structured binder on the basis of granite raw materials. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2. pp. 38–41. (In Russian).
5. Tutygin A.S., Aizenshtadt A.M., Lesovik V.S., Frolova M.A. Design of compositions of building composites with due regard for thermodynamic compatibility of fine grained systems of rocks. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 3, pp. 74–76. (In Russian).
6. Voitovich E.V., Aizenshtadt A.M. Designing of composite gypsum binder compositions using nanostructured silica component (thermodynamic aspect). *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. No. 5. 2014, pp. 16–20. (In Russian).



19. ibausil  
16–18.09.2015  
Weimar

г. Веймар (Германия)

Институт строительных материалов им. Ф.А. Фингера (FIB)  
университета Bauhaus-Universität г. Веймар (Германия)  
организует 19-й Международный конгресс по строительным материалам

# IBAUSIL

16–18 сентября 2015 г.

Международный конгресс по строительным материалам IBAUSIL проводится в г. Веймаре с 1964 г. и за это время стал авторитетным форумом для научного обмена между исследователями университетов и промышленных предприятий с востока и запада.

#### Основные темы конгресса

- Неорганические вяжущие вещества;
- Стеновые строительные материалы / содержание
- Бетоны и долговечность бетонов;
- сооружений / переработка материалов.

Официальные языки конференции – немецкий, английский

Подробности Вы найдете на сайте: [www.ibausil.de](http://www.ibausil.de)

[www.ibausil.de](http://www.ibausil.de)

[www.ibausil.de](http://www.ibausil.de)

[www.ibausil.de](http://www.ibausil.de)

[www.ibausil.de](http://www.ibausil.de)

УДК 691.544:539.2

Е.А. ХУДОВЕКОВА<sup>1</sup>, инженер (Khudovekova\_ea@mail.ru);

М.С. ГАРКАВИ<sup>2</sup>, д-р техн. наук, заместитель главного инженера по науке и инновациям

<sup>1</sup> Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова (455000, г. Магнитогорск, пр-т Ленина, 38)

<sup>2</sup> ЗАО «Урал-Омега» (455037, Челябинская обл., г. Магнитогорск, пр-т Ленина, 89, стр. 7)

## Образование наносистем в процессе гидратации шлакощелочного вяжущего

Рассмотрен процесс образования наносистем при взаимодействии ионов щелочного активатора с частицами доменного гранулированного шлака в растворе. Проанализировано влияние ионов щелочных металлов  $K^+$ ,  $Na^+$  на свойства и структуру водных растворов. Подобраны оптимальные концентрации растворов-активаторов NaOH, KOH с учетом структурных изменений жидкости затворения. Представлены зависимости прочности шлакощелочного камня от концентрации и вида активатора. Показано, что активаторы, содержащие отрицательно гидратирующиеся катионы, позволяют увеличить как скорость набора, так и конечную прочность шлакощелочного камня. Прочность образцов ШЩК, твердевших в нормальных условиях на основе раствора KOH, на 27% выше, чем на основе раствора NaOH.

**Ключевые слова:** доменный гранулированный шлак, наносистема, шлакощелочное вяжущее, активаторы, механизм гидратации.

E.A. KHUDOVEKOVA<sup>1</sup>, Engineer (Khudovekova\_ea@mail.ru); M.S. GARKAVI<sup>2</sup>, Doctor of Sciences (Engineering),  
Deputy Chief Engineer for Science and Innovation

<sup>1</sup> Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov (38, Lenin Avenue, Magnitogorsk, 455000, Russian Federation)

<sup>2</sup> ЗАО «Ural-Omega» (structure 7, 89, Lenina Avenue, Magnitogorsk, 455037, Chelyabinskaya Oblast, Russian Federation)

### Formation of Nanosystems During Slag-Alkaline Binder Hydration

The process of nanosystem forming during interaction alkali activator ions with particles of ground-granulated blast furnace slag have been discussed. The effect of positive and negative hydration of ions on the properties and structure of water solution has been analyzed. Taking into account structural changes of mixing liquid, optimal concentration of activators were selected. It was shown that activators having as a part of ions with negative hydration promote to increase as curing rate and 28-age strength of stone. The strength of samples prepared from GGBFS and KOH solution is 27% higher, then strength of sample on a base of NaOH solution (under normal curing conditions).

**Keywords:** ground-granulated blast furnace slag, nanosystems, slag structure, slag-alkaline binder, activators, mechanism of hydration.

В настоящее время в строительстве наблюдается тенденция к снижению материалоемкости изделий, расширению минерально-сырьевой базы, созданию альтернативных портландцементу вяжущих веществ. Основными побудительными мотивами в поиске такой альтернативы являются в большей степени экологические и экономические факторы. Производство портландцемента, который на данный момент является основным гидравлическим вяжущим, связано с высоким потреблением природных минеральных и энергетических ресурсов и сопровождается высокими объемами выбросов в окружающую среду. Поэтому несомненно необходима разработка и развития производства бесклинкерных гидравлических вяжущих, по техническим характеристикам не уступающих портландцементу.

Одной из разновидностей бесклинкерных гидравлических вяжущих являются так называемые геоцементы, получаемые на основе алюмосиликатов техногенного и природного происхождения путем затворения их щелочными активаторами. Наиболее исследованы по свойствам, составам и структуре из геополлимерных материалов шлакощелочные вяжущие, разработанные В.Д. Глуховским в 1957 г., но по ряду причин не нашедшие широкого применения в строительстве. Различные разработки и развитие производства таких вяжущих и строительных материалов на их основе — актуальная задача в условиях современных мировых тенденций, в рамках концепции устойчивого развития [1, 2].

Несмотря на большое количество исследований влияния состава и структуры активатора на процессы гидратации и твердения шлакощелочного вяжущего, при выборе его вида и количества зачастую используются эмпирические подходы. Традиционный подход к синтезу алюмосиликатных шлакощелочных вяжущих связан с выбором концентрации щелочного активатора исходя

Currently in construction there are a tendency to reduce material and energy intensity of productions, to extend mineral raw material base, to develop Portland cement alternative binders. The main motivations to find this alternative are generally environmental and economic factors. Production of Portland cement, which is the main hydraulic binder currently, is accompanied by a high volume of emissions into the environment due to the high consumption of natural mineral and energy resources. Therefore, the development and expansion of clinkerless hydraulic binders, which are not come short of their technical characteristics to Portland cement, are very actual.

One of the varieties clinkerless hydraulic binders is the so-called «geocements» obtained on the basis of aluminum silicates anthropogenic and natural origin, by mixing them with alkaline activator. Slag-alkaline binders (AAS) are the most investigated variety of geopolymeric materials. They had developed by Glukhovskiy V.D. in 1957, but for various reasons had not found wide application in construction. Continuation of design and development of such binders and building materials based on them is urgent task in up-to-date global trends within the concept of «sustainable development» [1, 2].

Despite the large number of studies about the effect activator's composition and structure on the hydration and hardening processes of slag-alkaline binders, type and quantity of activator are chose by empirical approaches often. The traditional approach to the synthesis of aluminosilicate slag-alkaline binders is related to the choice of concentration of alkali activator judging from the molar alumina content in the raw components and the need to reach a sufficiently high pH of mixing substance for efficient hydrolysis of aluminosilicates [3].

The aim of this work is to analyze the impact of the structure and composition of the mixing liquid for an initial period of hydration and kinetics of structure formation slag-alkaline binders.

Массовая доля, % Mass fraction, %						
SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>
35,7	40,1	5,5	14,4	0,9	1	1,2

из молярного содержания глинозема в сырьевом компоненте и необходимости достижения достаточно высокого значения pH среды затворения для эффективного гидролиза алюмосиликатов [3].

Целью данной работы является рассмотрение влияния структуры и состава жидкости затворения на начальный период гидратации и кинетику структурообразования шлакощелочного вяжущего.

Механизм и кинетика гидратообразования в шлакощелочных вяжущих системах определяются химическим составом и структурой шлака, с одной стороны, и природой активизатора – с другой. На каждом этапе твердения искусственного камня роль активизатора неоднозначна и определяется его вещественным составом и количественным содержанием.

В настоящей работе рассмотрено активирующее влияние растворов КОН и NaOH в начальный период гидратации доменного гранулированного шлака с модулем основности  $M_o=0,91$ ; модулем активности  $M_a=0,4$ ; коэффициентом качества  $K_k=1,68$ . Химический состав шлака приведен в таблице.

Помол шлака осуществлялся в мельнице центробежно-ударного действия до удельной поверхности  $470 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Как известно, по химическому составу доменный гранулированный шлак близок к порландцементному клинкеру, однако имеются значительные различия в их структуре и соотношении компонентов. Структура шлака главным образом стекловидная и представляет собой практически непрерывную сетку кремнекислородных тетраэдров с включениями различных элементов: Ca, Mg, Al, S, Mn. При этом ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  могут выступать не только в качестве ионов-модификаторов, но и в качестве сеткообразователей. Большая степень связности кремнекислородных тетраэдров в структуре шлака по сравнению с таковыми в структуре порландцементного клинкера объясняется пониженным содержанием в нем ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , способствующих деполимеризации структуры [4, 5].

В структуре шлаков преобладают ионно-ковалентные связи  $\text{Si-O-Si}$  и некоторое количество связей  $\text{O-M}^+$  с высокой долей ионности. В структуре же высокоосновных клинкерных минералов  $\text{C}_3\text{S}$  и  $\text{C}_2\text{S}$  связи по преобладающему характеру ионные:  $\text{Si-O-Ca-O-Ca-O-Si-}$ ,  $\text{-Si-O-Ca-O-Si-}$ . В таких системах отсутствуют мостиковые кислороды и соответственно связи  $\text{-Si-O-Si-}$ . При гидратации растворения кремнезема не наблюдается, возможен только выход  $\text{SiO}_4$  из решетки минерала при разрыве связей  $\text{Ca-O}$ .

Ионная связь  $\text{Ca-O}$  разрывается за счет протонизации оксидного иона в связи  $\text{Si-O-Ca}$ , перераспределения в ней электронной плотности таким образом, что энергия связи  $\text{Si-O}$  увеличивается, а связи  $\text{Ca-O}$  уменьшается. В результате поляризующего влияния  $\text{OH}^-$  происходит разрыв связи  $\text{Ca-O}$ .

В шлаках для образования гидросиликатов необходимо разрушить более прочные силосановые связи  $\text{Si-O-Si}$  и ионно-ковалентные  $\text{-Si-O-M}^+$ .

Хорошо известна кластерная структура воды. Нанокластеры воды обладают большим запасом энергии, они атакуют активные центры на поверхности частиц шлакового стекла и отдают им часть своей энергии, вследствие чего колебания атомов усиливаются и происходит разрыв химических связей катионов стеклообразователей с атомами кислорода [6]. Однако поляри-

The mechanism and kinetics of hydrate formation in slag-alkaline cementitious systems are determined by the chemical composition and structure of the slag on the one hand, and the activator nature on the other hand. At each hardening stage of artificial stone role of activator is ambiguous and determined by its material composition and quantitative content.

In this paper activating effect of KOH and NaOH solutions in the initial period of hydration of granulated blast furnace slag was considered. Granulated blast furnace slag with the following features was used: lime factor 0,91,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,4$ , quality coefficient = 1,68. The chemical composition of the slag is shown in Table.

Slag grinding was carried out in a centrifugal impact mill to the specific surface area of  $470 \text{ м}^2/\text{kg}$ .

As you know, in their chemical composition granulated blast furnace slag is close to Portland cement clinker, but there are significant differences in their structure and components ratio. Structure of slag is primarily glassy and represents almost a continuous network of silicon-oxygen tetrahedrons with inclusions of different elements: Ca, Mg, Al, S, Mn. The oxide of Al and Mg can act not only as a modifiers, but also as network-forming oxides. A large degree of connectivity of silicon tetrahedrons in the structure of slag, as compared with those of Portland cement clinker structure, is explained by reduced content of ions  $\text{Ca}^{2+}$ , promoting depolymerization of structure [4, 5].

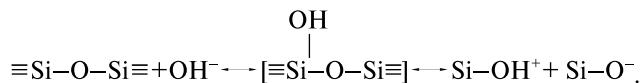
In the structure of slag ion-covalent bonds  $\text{-Si-O-Si-}$  and some  $\text{O-M}^+$  bonds with a high degree of ionicity. In the structure of the highly basic clinker minerals such  $\text{C}_3\text{S}$  and  $\text{C}_2\text{S}$  the bonds have predominantly ionic character:  $\text{-Si-O-Ca-O-Ca-O-Si-}$ ,  $\text{-Si-O-Ca-O-Si-}$ . In such systems, bridging oxygen's are absent and respectively bonds  $\text{-Si-O-Si-}$  are absent too. During the hydration silica dissolution is not observed, only emission of  $\text{SiO}_4$  is possible when bonds  $\text{Ca-O}$  are broken.

Ionic  $\text{Ca-O}$  bond is broken due to the protonation of an oxide ion in  $\text{Si-O-Ca}$  bond, redistribution of electron density in it so that the binding energy of  $\text{Si-O}$  increases, and the binding energy of  $\text{Ca-O}$  decreases. In response to the polarizing influence of  $\text{OH}^-$  the break of the  $\text{Ca-O}$  occurs.

In the slag for the formation of hydrosilicates it is necessary to destroy strong siloxane bonds  $\text{Si-O-Si}$  and ion-covalent  $\text{-Si-O-M}^+$ .

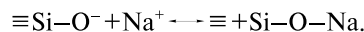
Well-known cluster structure of water. Water nanoclusters have a large amount of energy, they attack the active sites on the slag glass surface and give them some of their energy, so that vibrations of the atoms amplify and break of chemical bonds between glass-forming cations and oxygen atoms occur [6]. However, the polarity of water molecules in this case is insufficient to break said bonds.

Therefore, the mechanism of dissolution of the slag is somewhat different from that of the clinker minerals. Decisive role in the process of destruction is played by  $\text{OH}^-$  anions. The hydroxyl groups of the activator have great polarizing effect, they form a donor-acceptor bond with glass-forming atoms  $\text{-Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and break their links with the oxygen of the scheme:



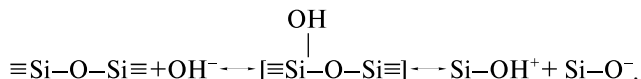
Bonds  $\text{Si-O-Si}$  are broke due to complexation with  $\text{OH}^-$  ions and increasing coordination number  $\text{Si}^{4+}$  to 5–6 at a higher pH [7].

In turn, the alkali metal cations inhibit the reverse siloxane bond formation reaction and contribute to the removal of the reaction products in a solid phase [8]:



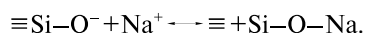
ности молекул воды в этом случае недостаточно для разрыва указанных связей.

Следовательно, механизм растворения шлака несколько отличается от такового для клинкерных минералов. Определяющую роль в процессе деструкции здесь играют анионы  $\text{OH}^-$ . Гидроксильные группы активатора обладают большим поляризующим действием, образуют донорно-акцепторную связь с атомами стеклообразователей  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и разрывают их связи с кислородом по схеме:



Связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  рвутся в результате комплексообразования с  $\text{OH}^-$  ионами и повышения координационного числа Si до 5–6 при более высоком значении pH [7].

В свою очередь, катионы щелочных металлов препятствуют протеканию обратной реакции образования силоксановой связи и способствуют выводу продуктов реакции в твердую фазу [8]:



Таким образом, для повышения гидравлической активности шлака необходимо введение дополнительного количества  $\text{OH}^-$ , способствующих диспергации твердой фазы.

Одними из традиционных активизаторов в случае ШЩВ являются растворы KOH и NaOH. Большая часть исследований направлена на выявление оптимальной pH среды затворения [9, 10]. При одинаковой концентрации ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в растворе его pH и ионная сила имеют одинаковое значение.

Однако эти ионы по-разному влияют на структуру воды и соответственно ее реакционные свойства. Согласно [11] все жидкофазные реакции следует трактовать как реакции в нанореакторах. Более того, сама химическая реакция с участием воды или водных растворов может стимулировать организацию молекул в нанореакторы. В сильнощелочной среде кремниевая кислота существует в виде аквагидроксионов типа  $[\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_5]$ ,  $[\text{Si}(\text{OH})_5]^-$ ,  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ . Это существенно повышает скорость образования гидратных фаз.

Во-первых, данные ионы имеют разные числа сольватации, что связано с различием их радиусов. По данным [12], для  $\text{Na}^+$  число молекул воды в первой гидратной оболочке составляет 6, для  $\text{K}^+$  – 8. Число сольватации аниона  $\text{OH}^-$ , по данным [13], равно 3. Таким образом, существует такая концентрация ионов, при которой структура электролита будет состоять только из однослойно гидратированных катионов и анионов, непосредственно соприкасающихся своими гидратными оболочками. Эти характерные концентрации были названы К.П. Мищенко и А.М. Сухотиным границами полной гидратации (ГПГ) [14]. ГПГ служит переходной точкой от разбавленных растворов к насыщенным. При увеличении концентрации электролита выше данной концентрации структуру раствора уже рассматривают как структуру кристаллогидрата, видоизменяемую наличием избыточных молекул воды. Таким образом, увеличение концентрации раствора активизатора выше концентрации, соответствующей ГПГ, нецелесообразно.

Исходя из вышеизложенного были рассчитаны концентрации растворов электролитов NaOH и KOH, соответствующие ГПГ. Для раствора NaOH такая концентрация составляет 3,94M, для KOH – 4,94M.

На рис. 1 приведена зависимость прочности образцов ШЩК от концентрации раствора активизатора.

Приведенные данные указывают на то, что при увеличении концентрации активизатора в растворе выше

Thus, to increase the hydraulic activity of slag is necessary to introduce an additional quantity of  $\text{OH}^-$  promoting dispersion of the solid phase.

One of the traditional activator in case AAS is water solution of KOH and NaOH. Much of the research is aimed at identifying the optimum pH of the medium mixing [9, 10]. At equal concentrations of  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  in solution its pH and ionic strength have the same value.

However, these ions have different effects on the structure of water and, accordingly, its reactive properties. According to [11] all liquid-phase reactions should be interpreted as a reaction in nanoreactors. Moreover, the chemical reaction with water or water solution can stimulate organization of the molecules in naoreactors. In a strongly alkaline environment, silicic acid exists as a type hydrated ions such as  $[(\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_5)]$ ,  $[\text{Si}(\text{OH})_5]^-$ ,  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ . This significantly increases the speed of formation of hydrated phases.

Firstly, these ions have different solvation number that is associated with the difference between their radii. According to [12] the number of water molecules in the first hydration shell of  $\text{Na}^+$  is equal to 6 is, for  $\text{K}^+$  it is 8. The solvation number of  $\text{OH}^-$  anion according to [13] is equal to 3. Thus, there is a concentration of the ions wherein electrolyte structure consist of monolayer-hydrated cations and anions which are in direct contact with each other. These distinctive concentrations were called complete-solvation limit [14]. Complete-solvation limit is transition point from dilute solutions to saturated solutions. When the concentration of the electrolyte is above complete-solvation limit solution structure can be considered as crystalline structure modified by excess water molecules. Thus, increasing of activator solution concentration above complete-solvation limit is not advisable.

Based on the foregoing, concentration of NaOH and KOH corresponding complete-solvation limit solution were calculated. For NaOH solution such a concentration is equal to 3,94M for KOH – 4,94M.

Fig. 1 shows the strength of the AAS samples as a function of activator type and solution concentration.

These data indicate that increasing of activator solution concentration above the corresponding complete-solvation limit is lead to considerable strength reduction of AAS stone. The optimum concentration for sodium activator is 2,5 mol/l, for the potassium activator is – 1,76 mol/l. Moreover, strength of the patterns based on the solution with optimum concentration of KOH is 27% higher than patterns based on the NaOH solution.

This difference may be cause by different effects of  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  on the structure of water. Sodium ion has a strong orienting influence on the molecules of water, i. e. it has a positive hydration. Potassium has a minimal effect on the first sphere of water molecules as compared with sodium, which is

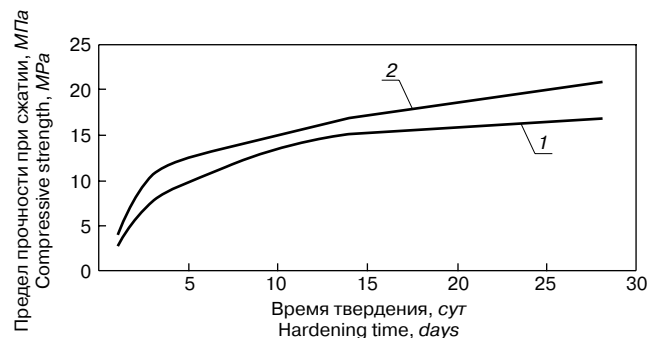


Рис. 1. Прочность шлакощелочного камня в зависимости от вида и количества активизатора: 1 – NaOH; 2 – KOH

Fig. 1. Compressive strength of the AAS samples as a function of activator type and solution concentration: 1 – NaOH; 2 – KOH

границы полной гидратации прочность шлакощелочного камня значительно уменьшается.

Оптимальная концентрация для натриевого активатора составляет 2,5 моль/л, для калиевого – 1,76 моль/л. Причем прочность образцов на основе раствора КОН при оптимальной концентрации на 27% выше, чем на основе раствора NaOH.

Такое различие может быть вызвано различным влиянием  $K^+$  и  $Na^+$  на структуру воды. Ион натрия обладает сильным ориентирующим действием на молекулы воды, т. е. обладает положительной гидратацией. Калий оказывает меньшее ориентирующее действие на молекулы воды первой сферы по сравнению с натрием, что обусловлено удалением воды от катиона. Большой ион  $K^+$  вызывает увеличение подвижности молекул воды по сравнению с чистой водой. Это явление называется отрицательной гидратацией. В этом случае КОН до определенной концентрации играет по отношению к «свободной» воде как бы роль повышенной температуры, «предразрушая» ее структуру.

Кинетика набора прочности вяжущего представлена на рис. 2, откуда следует, что в течение первых 7 сут скорость набора прочности образцов на калиевом активаторе значительно выше, чем на натриевом. Вероятно, это вызвано более высокой подвижностью молекул воды в растворе КОН и соответственно скоростью перемещения ионов  $K^+$  и  $OH^-$ , играющих определяющую роль на ранних этапах гидратации [8], где исключительно важное значение имеет образование нанодисперсной системы. Именно на этом этапе гидратации образуются частицы надмолекулярного уровня дисперсности (1–5 нм), состоящие не менее чем из трех элементарных ячеек и обладающие свойствами фазы, которые впоследствии превращаются в макроструктурные.

Для получения высокопрочного шлакощелочного камня необходимо, чтобы в начальной стадии взаимодействия с ионами кальция кремниевая кислота находилась в диссоциированном состоянии, а полимеризация кремнекислородных анионов происходила позднее – в период объединения зародышей гидросиликатов кальция. Последующая низкотемпературная полимеризация в системе  $MeO-(Al-Si)O_2$  приводит к образованию цеолитовых фаз с наноразмерной величиной кристаллитов, а наноразмерные частицы гидросиликатов кальция играют роль центров кристаллизации [3].

Более высокая конечная прочность образцов, затворенных раствором КОН, скорее всего является следствием структурных различий в затвердевшем камне. Каждый из щелочных катионов (Na, K) легко растворяется в воде и без труда внедряется в продукты гидратации шлака. При этом изменяется морфология геля гидросиликата кальция (C–S–H) с беспорядочной на пластинчатую. Пластинчатые продукты гидратации блокируют капиллярные поры при значительно более низкой степени гидратации, чем это наблюдается для продуктов гидратации при беспорядочной морфологии, что сопровождается ростом прочности. При этом продукт гидратации с меньшим молярным объемом может обуславливать меньшую прочность, что наблюдается для систем, полученных с использованием NaOH [15].

На основании изложенного можно заключить, что определяющее значение для деструкции алюмосиликатной структуры шлака имеет разрыв ковалентных связей  $-Si-O-Si-$ ,  $-Si-O-Al-$ ,  $-Al-O-Al-$  за счет комплексобразования с  $OH^-$ . Структурные различия жидкости затворения, вызванные ионами  $K^+$  и  $Na^+$ , влияют на скорость вывода продуктов деструкции из реакции и соответственно на кинетику гидратации шлака. При этом использование калиевых активаторов позволяет повысить как скорость набора, так и конечную прочность шлакощелочного камня.

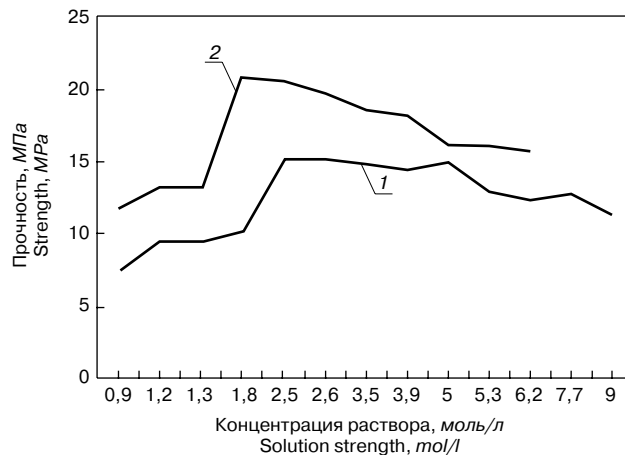


Рис. 2. Кинетика набора прочности вяжущего при твердении в нормально-влажностных условиях: 1 – NaOH; 2 – КОН

Fig. 2. Kinetics of curing the binder hardening in normal humidity conditions: 1 – NaOH; 2 – KOH

caused by the removal of water from the cation. Big  $K^+$  ion causes an increase in the mobility of water molecules in comparison to pure water. This phenomenon is called negative hydration. In this case, relative to «free» water, KOH until defined concentration plays role of elevated temperature and prefractures its structure.

Kinetics of curing the binder is shown in Fig. 2. It can be seen that during the first 7 days strength development rate of the samples on potassium activator is significantly higher than on the sodium activator. Probably this is caused by the higher mobility of water molecules in a solution of KOH and thus, the speed of movement of ions  $K^+$  and  $OH^-$ , which play a crucial role in the early stages of hydration [8], when formation of nanosystem is very important. At this stage the particles of supramolecular hydration level of dispersion (1–5 nm) consisting of at least three unit cells and having the properties of the phase are formed. These particles will be converted subsequently in macrostructural.

For obtaining of high-strength AAS stone it is necessary to be of silicic acid in a dissociated state during initial stage of its interaction with calcium, and polymerization of silicon-oxygen anions occurs later during the association of hydrosilicates calcium nucleus. Follow low-temperature polymerization in system  $MeO-(Al-Si)O_2$  leads to the formation of zeolite phase with nanoscale size of the crystallites, and nano-sized particles of calcium hydrosilicates play the role of nucleation [3].

Higher final strength of the patterns on a base of KOH solution is likely a consequence of the structural differences in the hardened stone. Each of the alkaline cations (Na, K) is readily-soluble in water and easily introduced into the slag hydration products. With that morphology of calcium silicate gel (CSH) is change from disordered to laminar. Laminar hydration products block the capillary pores at a substantially lower degree of hydration than that observed if structure is disordered. It contributes to strength increasing. At that hydration products with a smaller molar volume can be responsible for smaller strength that is observed for the systems obtained using NaOH [15].

Based on the above facts it can be concluded that breaking covalent bonds  $-Si-O-Si-$ ,  $-Si-O-Al-$ ,  $-Al-O-Al-$  by complexing with  $OH^-$  is crucial for destruction of the aluminosilicate slag structure. Structural differences of mixing liquid caused by ions  $K^+$  and  $Na^+$  affect the output speed of the destruction products of the reaction and kinetics of slag hydration. The use of potassium as an activator increases the rate of set and final strength AAS stone.



Список литературы

1. Shi C., Krivenko P.V., Roy D.M. Alkaliactivated cements and concretes. London and New York: Taylor & Francis Publisher. 2006. 376 p.
2. Zhang Z., Provis J., Reid A., Wang H. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction // *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 56, pp. 113–127.
3. Жерновский И.В., Осадчая М.С., Череватова А.В., Строкова В.В. Алюмосиликатное наноструктурированное вяжущее на основе гранитного сырья // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 38–41.
4. Школьник Я.Ш. Структура и гидратационная активность сульфидсодержащих шлаков. Дисс... докт. техн. наук. Москва. 1999. 276 с.
5. Панфилов М.И., Школьник Я.Ш., Орининский Н.В. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии. М.: Металлургия, 1987. 238 с.
6. Вернигорова В.Н., Саденко Д.С., Ульянов В.В. О механизме щелочного активирования шлаковых цементов // *Региональная архитектура и строительство*. 2010. № 2. С. 4–8.
7. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1986. 152 с.
8. Кривенко П.В. Механизм и кинетика процессов структурообразования в низкоосновных щелочных вяжущих системах // *Цемент*. 1993. № 4–5. С. 27–31.
9. Yuan B., Yu Q.L., Brouwers H.J. Investigation on the activating effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaOH}$  on slag. *Non-Traditional Cement & Concrete V Proceedings of the International Symposium*. Brno. 2014, pp. 301–305.
10. Артамонова А.В. Воронин К.М. Шлакощелочные вяжущие на основе доменных шлаков центробежно-ударного измельчения // *Цемент и его применение*. 2011. № 4. С. 108–113.
11. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века // *Успехи химии*. 2003. Т. 75. № 5. С. 419–437.
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 200 с.
13. Золотов Ю.А., Дорохова Б.Н. Фадеева В.И. Основы аналитической химии. М.: Высшая школа, 1996. 383 с.
14. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1976. 328 с.
15. Бенц Д.П. Добавки соединений лития, калия и натрия в цементное тесто // *Цемент и его применение*. 2011. № 4. С. 82–88.

References

1. Shi C., Krivenko P.V., Roy D.M. Alkaliactivated cements and concretes. London and New York: Taylor & Francis Publisher. 2006. 376 p.
2. Zhang Z., Provis J., Reid A., Wang H. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 56, pp. 113–127.
3. Zhernovski I.V., Osadchaya M.S., Cherevatova A.V., Strokov V.V. Nanostructured aluminosilicate binder based on granite. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 38–41. (In Russian).
4. Shkolnik Y.A. Structure and hydration activity sulfide containing slag. Doc. Diss. (Engineering). Moscow. 1999. 276 p. (In Russian).
5. Panfilov M.I. Pererabotka shlakov i bezotходnaya tekhnologiya v metallurgii [Recycling waste and non-waste technology in metallurgy]. Moscow: Metallurgy. 1987. 238 p.
6. Vernigorova V.N., Sadenko D.S., Ulyanov V.V. About the mechanism of alkali activated slag cement. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo*. 2010. No. 2, pp. 4–8. (In Russian).
7. Sychev M.M. Neorganicheskie klei [Inorganic adhesives]. Leningrad: Chemistry. 1986. 152 p.
8. Krivenko P.V. The mechanism and kinetics of structure formation in low-basic alkaline cementitious systems. *Cement*. 1993. No. 4–5, pp. 27–31. (In Russian).
9. Yuan B. Investigation on the activating effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaOH}$  on slag. *Non-Traditional Cement & Concrete V Proceedings of the International Symposium*. Brno. 2014. Vol. 1, pp. 301–305.
10. Artamonova A.V., Voronin K.M. Slag-alkaline binders based on blast furnace slag centrifugal impact grinding. *Cement i ego primeneniye*. 2011. No. 4, pp. 108–113. (In Russian).
11. Buchachenko A.L. Nanochemistry – a direct path to the high technology of the new century. *Uspekhi khimii*. 2003. Vol. 75. No. 5, pp. 419–437. (In Russian).
12. Mishchenko K.P., Ravdel A. Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Quick Reference of physico-chemical variables]. Leningrad: Khimiya. 1974. 200 p.
13. Zolotov Y., Dorokhova B.N., Fadeev V.I. Osnovi analiticheskoi khimii [Fundamentals of Analytical Chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola. 1996. 383 p.
14. Mishchenko K.P., Poltoratsky G.M. Termodinamika i stroenie vodnih i nevodnih rastvorov elektrolitov [Thermodynamics and structure of water and non-aqueous electrolyte solutions]. Leningrad: Chemistry. 1976. 328 p.
15. Benz D.P. Additives compounds of lithium, potassium and sodium. *Cement i ego primeneniye*. 2011. No. 4, pp. 82–88. (In Russian).

НОВОСТИ

## Оборудование компании «Вселуг» успешно работает при производстве ССС ГК КНАУФ

В 2014 г. на заводе «КНАУФ гипс Капчагай» (Казахстан) проводилась модернизация производственной линии по выпуску сухих строительных смесей на основе гипса. Основным поставщиком оборудования была выбрана российская машиностроительная компания «Вселуг». На заводе ГК КНАУФ в г. Капчагай установлен комплекс оборудования, который позволил увеличить производственную мощность предприятия с 15 до 20 т/ч гипсовых ССС. Смешивание компонентов производится в смесителе Торнадо КК 300 объемом 3 м<sup>3</sup>. Полуавтоматическая линия

упаковки смесей заменена на полностью автоматическую с запаиванием клапанов мешков. Также установлена автоматическая линия компании «Вселуг» для укладки продукции в мешках на поддоны.

Глубокая модернизация также затронула санитарно-гигиенические вопросы: на заводе заменена система обеспыливания, которая позволяет более эффективно улавливать высокодисперсные частицы ССС из воздуха.

По материалам МК «Вселуг»



УДК 691.545:539.2

Г.Д. ФЕДОРОВА, канд. техн. наук (fedorovagd@mail.ru),  
Г.Н. АЛЕКСАНДРОВ, магистрант, С.А. СМАГУЛОВА, канд. физ.-мат. наук  
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова (677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58)

## **Исследование устойчивости водной суспензии оксида графена**

Одним из новых приемов регулирования свойств бетонных смесей и бетонов является управление структурообразованием цементного бетона на наноуровне. Для того чтобы раскрыть природу управления структурой цементной матрицы на наноуровне с целью получения композитов нового поколения, необходимо объединить усилия специалистов разных профессий. Именно поэтому, учитывая, что в лаборатории «Графеновые нанотехнологии» СВФУ получен оксид графена, в настоящей работе была поставлена задача установить перспективность проведения исследований по модификации цементной матрицы оксидом графена. В статье показана перспективность применения оксида графена в качестве модификатора цементной матрицы. Приведены результаты измерения размеров наноллистов оксида графена, а также результаты оценки устойчивости водной суспензии оксида графена.

**Ключевые слова:** наномодификатор, высокопрочный бетон, цемент, композиционное вяжущее, матрица, оксид графена.

G.D. FEDOROVA, Candidate of Sciences (Engineering) (fedorovagd@mail.ru),  
G.N. ALEXANDROV, Undergraduate, S.A. SMAGULOVA, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics)  
North-Eastern Federal University in Yakutsk (58, Belinskogo Street, Yakutsk, 677000, Russian Federation)

### **Research of Stability of Water Suspension of Graphene Oxide**

One of new regulation techniques of concrete mixes and concretes behaviors management of structurization of cement concrete on a nanolevel. To open the nature of structure management of cement matrix on a nanolevel for the purpose of receiving composites of new generation, it is necessary to combine efforts of different professions experts. For this reason, considering that in «Graphene Nanotechnologies» laboratory of North-Eastern Federal University graphene oxide is received, in this work the task was to establish prospects of carrying out researches on modification of cement matrix by graphene oxide. Prospects of graphene oxide use as modifier of a cement matrix are shown in the article. Results of sizes measurement of graphene oxide nanosheets and also results of assessment of stability of water suspension of graphene oxide are given.

**Keywords:** cement, matrix, nanomodifier, graphene oxide, size, water suspension, optical density, colloidal stability.

Современный уровень науки и техники внес значительные изменения в области технологии бетонов за последние десять–пятнадцать лет. Практические достижения последних лет в данной области показывают, что бетон по праву остается наиболее широко применяемым строительным материалом в XXI в. А потребность цемента на душу населения, по прогнозным данным, в России повысится на 55% к 2025 г. по отношению к 2010 г. [1].

Одним из главных направлений развития бетонных технологий является разработка и внедрение самоуплотняющихся, высокопрочных и сверхпрочных бетонов. В России реализованы бетоны класса В40–В90 из высокоподвижных и литых бетонных смесей [2–4]. Это стало возможно за счет использования высокопрочных цементов и заполнителей, вяжущих низкой водопотребности, химически активного тонкодисперсного микрокремнезема с удельной поверхностью до 20 м<sup>2</sup>/г, микроволокон, эффективных суперпластификаторов и гиперсуперпластификаторов, способствующих приготовлению высокоподвижных, литых бетонных смесей с минимально возможной величиной В/Ц в сочетании с тщательным перемешиванием и уплотнением бетонной смеси. Подбор состава высокопрочных бетонов значительно отличается от подбора состава традиционного бетона. В первую очередь это связано с многофакторностью технологических основ получения бетона, которые достаточно подробно рассмотрены в работе [5].

До недавнего времени в России бетон считали высокопрочным, если прочность на сжатие тяжелого бетона превышала активность применяемого цемента. С 1 июля 2013 г. в новой редакции ГОСТ 25192–2012 «Бетоны. Классификация и общие технические требования» введена новая классификация бетонов по прочности, согласно которой (п. 2.8 данного стандарта) к вы-

Modern level of science and equipment made considerable changes in technology area of concrete for the last ten–fifteen years. Practical achievements of the last years in the field show that concrete by right remains the most widely applied construction material in the XXI century. And the requirement of cement per capita according to expected data in Russia will increase by 55% by 2025 in relation to 2010 [1].

One of the main directions of concrete technologies development is development and deployment of self-condensed, high-strength and heavy-duty concrete. In Russia class В40–В90 concrete from high-mobile and cast concrete mixes [2–4] are realized. It became possible due to use of high-strength cements and fillers, binding low water requirement, chemically active fine microsilicon dioxide with a specific surface to 20 м<sup>2</sup>/g, microfibrils, effective supersofteners and hyper supersofteners promoting preparation of high-mobile, cast concrete mixes with minimum possible size W/C in combination with careful hashing and consolidation of concrete mix. Selection of composition of high-strength concrete considerably differs from selection of composition of traditional concrete. First of all it is connected with a lot of factors of technological bases of receiving concrete which are rather in detail considered in work [5].

Until recently in Russia concrete was considered high-strength if durability on compression of heavy concrete exceeded activity of applied cement. Since July 1, 2013 in the new edition GOST 25192–2012 «Concretes. Classification and general technical requirements» new classification of concrete by durability is introduced according to which (item 2.8 of this standard) concrete with a class on durability on compression of В55 (more than 70,4 МПа) and more belong to high-strength concrete. In update standard GOST 26633–2012 «Heavy-weight and sand concretes. Specifications» (it is introduced since 01.01.2014) concrete class on durability on compression at design age is raised from В80 to В100.

сокопрочным бетонам относятся бетоны с классом по прочности на сжатие B55 (>70,4 МПа) и более. В актуализированном стандарте ГОСТ 26633–2012 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия» (введен с 01.01.2014 г.) класс бетона по прочности на сжатие в проектном возрасте повышен от B80 до B100.

Важным направлением развития бетонной технологии также является переход от применения в качестве вяжущего цементов на основе портландцементного клинкера к применению композиционных вяжущих.

Таким образом, актуальность разработки бетонов нового поколения требует нового подхода к решению данной проблемы. Оптимизация составов должна осуществляться не только на макро- и микроуровнях, но и на наноуровне, другими словами, необходимо управлять структурообразованием цементной матрицы в заданном направлении. Несомненный интерес при этом представляет применение углеродных наночастиц, нанотрубок и нановолокон, которые, как считают исследователи, могут дать совершенно новые возможности в повышении прочностных характеристик, долговечности и снижении деформационных свойств и т. д. Мнение исследователей о микроармирующем эффекте углеродных нанотрубок едино, а повышение прочности зависит от многих факторов [6–14]. Анализ опубликованных исследований пока не дает убедительных данных о значительном повышении прочностных свойств, за исключением роста прочности в раннем возрасте. Причиной этого, по-видимому, является отсутствие эффективного способа введения и равномерного распределения углеродных нанотрубок в цементном камне. Открытым является также вопрос о влиянии размеров углеродных нанотрубок на повышение прочности и дозировку. Микроскопическими исследованиями установлено, что при введении углеродных нанотрубок в малых и сверхмалых концентрациях в цементные композиты наблюдаются некоторые изменения в формировании структуры цементного камня: более плотная упаковка новообразований, более высокая степень кристалличности гидросиликатов кальция. Все это указывает на перспективность целенаправленного воздействия с помощью углеродных наночастиц на процессы, протекающие в период формирования структуры цементной матрицы, свойства которой имеют огромное значение в формировании структуры цементных растворов и бетонов.

Наряду с исследованиями однослойных и многослойных углеродных нанотрубок в литературе имеются сведения об исследованиях влияния оксида графена на повышение прочностных свойств цементных композитов [15–18].

Авторы [15] исследовали роль оксида графена в повышении механических свойств цементной композиции. Эксперименты проводили на мелкозернистом бетоне при соотношении Ц:П=1:3; В/Ц=0,5. В качестве суперпластификатора использовали поликарбоксилат (0,5% от массы цемента). Расход оксида графена варьировали от 0,1 до 2% от массы цемента. При использовании оксида графена в количестве 1,5% от массы цемента достигнуто повышение предела прочности на растяжение (временное сопротивление разрыву) на 48% по сравнению с прочностью образца без оксида графена. Полученные при этом результаты также свидетельствуют о повышении объема гидросиликатов кальция в образцах с содержанием оксида графена. По мнению авторов, оксид графена благодаря высокой энергии поверхности в цементных фазах действует как ядро, способствующее дальнейшей гидратации цемента, уплотняет микроструктуру камня, работает как арматура в микротрещинах.

The important direction of concrete technology development is also transition from application as binding cements on the basis of Portland cement clinker to application composite binding.

Thus, relevance of concrete development of new generation demands new approach to solution of this problem. Optimization of structures has to be carried out not only on macro – and microlevel, but also on a nanolevel, in other words it is necessary to operate structuring of a cement matrix in the set direction. Undoubted interest thus represents application of carbon nanoparticles, nanotubes and nanofibres which as researchers consider, can give absolutely new opportunities in increase of strength characteristics, durability and decrease in deformation properties, etc. The opinion of researchers on the microreinforcing effect of carbon nanotubes is uniform, and increase of durability depends on many factors [6–14]. The analysis of published data doesn't give convincing data on substantial increase of strength properties, except for growth of durability at early age. Apparently, lack of a good way of introduction and uniform distribution of carbon nanotubes in a cement stone is the reason of it. Also the question of influence of carbon nanotubes sizes on increase of durability and on a dosage is open. By microscopic researches it is established that at introduction of carbon nanotubes in small and midget concentration in cement composites some changes in formation of structure of a cement stone are observed: more dense packing of new growths, higher degree of crystallinity of hydrosilicates of calcium. All this indicates prospects of purposeful impact by means of carbon nanoparticles on the processes proceeding during formation of cement matrix structure which properties have huge value in formation of structure of cement mortars and concrete.

Along with researches of single-layer and multilayered carbon nanotubes in literature there are data on graphene oxide influence researches on increase of strength properties of cement composites [15–18].

Authors [15] investigated a graphene oxide role in increase of mechanical properties of cement composition. Experiments were made on fine-grained concrete at C:S=1:3, W/C=0,5. Polycarboxylate was used as supersoftener (0,5% of cement mass). Consumption of graphene oxide was varied from 0,1 up to 2% of cement mass. During graphene oxide use in number of 1,5% of cement mass they reached increase of strength on stretching (tensile strength) for 48% in comparison with sample durability without graphene oxide. The results received thus also testify hydrosilicates volume increase of calcium in samples with the content of oxide. According to authors, graphene oxide, due to high energy of a surface in cement phases, works as the kernel promoting further hydration of cement, condenses a stone microstructure, works as fittings in microcracks.

It is also noted in work [16] about increase of crack resistance of a cement composite in the course of curing at introduction of graphene oxide. Researchers consider that introduction of graphene oxide improves thermal properties of a cement stone therefore it is possible to eliminate a high gradient of temperature on the section of massive design. The last develops as a result of heat and can cause full stretching strain in concrete, i. e. lead to thermal cracking. The graphene oxide consumption in experiments made 0, 1, 5 and 10% of cement mass. Sizes of nanosheet 110×110×0,12 of nanometer.

Also researches conducted at Monash's University in Australia (Monash University) [17] point to positive influence of graphene oxide on properties of cement composites. According to their data graphene oxide introduction in number of 0,05% of cement mass increases durability on a bend of cement matrix for 41–59%, on compression – for 15–33%.

Researches [18] showed that nanosheets can reduce fragility, increase the hardness, durability of cement stone on

О повышении трещиностойкости цементного композита в процессе твердения при введении оксида графена также отмечено в работе [16]. Исследователи считают, что введение оксида графена улучшает тепловые свойства цементного камня, в результате чего можно устранить высокий градиент температуры по сечению массивной конструкции. Последнее развивается в результате экзотермии и может вызвать большие растягивающие напряжения в бетоне, т. е. привести к термическому растрескиванию. Расход оксида графена в экспериментах составил 0; 1; 5 и 10% от массы цемента. Размеры нанолита  $110 \times 110 \times 0,12$  нм.

О положительном влиянии оксида графена на свойства цементных композитов свидетельствуют также исследования, проведенные в Университете Монаша в Австралии (Monash University) [17]. По их данным, введение оксида графена в количестве 0,05% от массы цемента повышает прочность при изгибе цементной матрицы на 41–59%, на сжатие – на 15–33%.

Исследования [18] показали, что нанолиты могут уменьшить хрупкость, повысить твердость, прочность цементного камня на растяжение и при изгибе, дают возможность регулировать формирование структуры цементного камня.

Как видно из вышеуказанного, путем введения в цементную матрицу оксида графена, вероятно, можно придать бетону новые свойства. Для того чтобы раскрыть природу управления структурой цементной матрицы на нануровне с целью получения композитов нового поколения, необходимо объединить усилия специалистов разных профессий, например химиков, физиков, технологов-бетонщиков и т. п. Именно поэтому, учитывая, что в лаборатории «Графеновые нанотехнологии» СВФУ получен оксид графена, в настоящей работе была поставлена задача установить перспективность проведения исследований по модификации цементной матрицы оксидом графена.

Химическая структура оксида графена (ОГ) точно не установлена, предложено несколько моделей [19], одной из которых является модель, представленная на рис. 1 (<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/777676?lang=en&region=RU>). В оксиде графена некоторые атомы углерода соединены с кислородсодержащими группами. При этом в отличие от графена у атомов углерода возникает четвертая ковалентная связь в результате перехода атома углерода из состояния  $sp^2$ - в состояние  $sp^3$ -гибридизации.

Как видно из рис. 1, по наружным краям плоскости и по внутренним краям дефектов плоскости графена в виде разрывов располагаются карбоксильные ( $-COOH$ ) и кетонные ( $=CO$ ) группы, а над и под плоскостью графена – гидроксильные ( $-OH$ ) и эпоксидные ( $=O$ ) группы.

Графеновая плоскость деформирована за счет перехода атомов углерода из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридизованное состояние. Толщина слоя оксида графена в среднем составляет 1 нм, что больше, чем у обычного графена (0,335 нм), и объясняется наличием функциональных групп. Суспензия оксида графена представляет собой взвесь нанолитов оксида графена в воде с концентрацией от 1 до 4 мг/мл. Благодаря гидрофильным свойствам оксид графена легко образует в воде устойчивые коллоидные дисперсии за счет образования водородных связей между молекулами воды и кислородсодержащи-

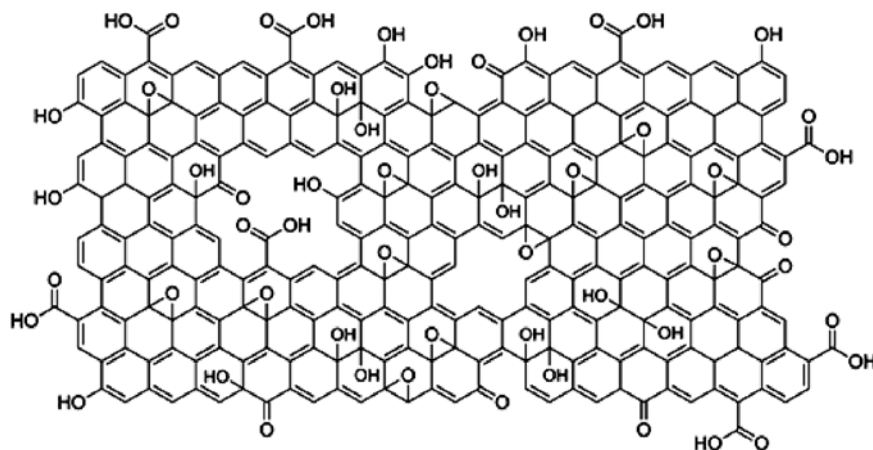


Рис. 1. Модель оксида графена

Fig. 1. Graphene oxide model

stretching and a bend, give the chance to regulate formation of structure of cement stone.

As is seen from above, probably it is possible to give to concrete new properties by introduction to cement matrix of graphene oxide. To open the nature of structure management of cement matrix on a nanolevel for the purpose of receiving composites of new generation, it is necessary to combine efforts of different professions experts. For example, chemists, physicists, technologists-concreters, etc. For this reason, considering that in «Graphene Nanotechnologies» laboratory of North-Eastern Federal University graphene oxide is received, in this work the task was to establish prospects of carrying out researches on modification of cement matrix by graphene oxide.

The chemical structure of graphene oxide (GO) is not established definitely, some models [19], one of which is model presented in fig. 1 (<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/777676?lang=en&region=RU>) are offered. In graphene oxide some atoms of carbon are connected with oxygen-containing groups. Thus unlike graphene, atoms of carbon have the fourth covalent bond as a result of transition of carbon atom from condition of  $sp^2$ - in condition of  $sp^3$ -hybridization.

As is seen from fig. 1, on outer edges of plane and on inner edges of plane defects of graphene in the form of strains, settle down carboxyl ( $-COOH$ ) and ketone ( $=CO$ ) groups, and over and under graphene plane hydroxyl ( $-OH$ ) and epoxy ( $=O$ ) groups.

Graphene plane is deformed due to transition of carbon atoms from  $sp^2$  in  $sp^3$ -hybridized state. Graphene oxide layer thickness, on average, makes 1 nanometer that is more, than at usual graphene (0,335 nanometers) and is explained by existence of functional groups.

Suspension of graphene oxide represents a suspension of graphene oxide nanosheets in water with concentration from 1 to 4 mg/ml. Due to hydrophilic properties, graphene oxide easily forms in water steady colloidal dispersions due to formation of hydrogen bonds between molecules of water and oxygen-containing groups. The possible model of hydrogen bonds formation (dotted lines) is given in fig. 2 ([https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид\\_графита](https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_графита)).

For carrying out measurements of lateral sizes nanosheets of graphene oxide have to be located on a substrate separately from each other. At usual transfer of OG-suspension on a substrate the continuous OG-film is formed. Therefore the sample preparation meeting the requirements for measurement of lateral sizes was carried out as follows:

The silicon substrate suspended on a thread by means of a clip with an oxide layer fell to a low glass for weighings and water of slightly below level (1 mm) of top edge of a substrate

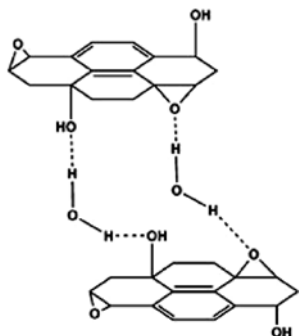


Рис. 2. Возможная модель образования водородных связей в ОГ-суспензии

Fig. 2. Possible model of hydrogen bonds formation in OG-suspension

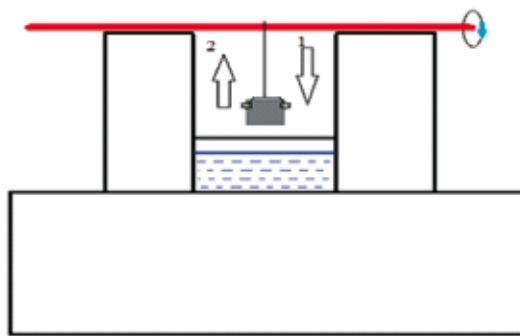


Рис. 3. Схема пробоподготовки для измерения латеральных размеров наноллистов ОГ

Fig. 3. Scheme of sample preparation for measurement of lateral sizes of OG nanosheets



Рис. 4. Снимок наноллистов оксида графена на оптическом металлографическом микроскопе Альтами MET 5С

Fig. 4. Graphene oxide nanosheets picture on optical metallographic microscope Altami MET 5C

ми группами. Возможная модель образования водородных связей (пунктиры) приведена на рис. 2 ([https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид\\_графита](https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_графита)).

Для проведения измерений латеральных размеров наноллисты оксида графена должны быть расположены на подложке раздельно друг от друга. При обычном переносе ОГ-суспензии на подложку образуется сплошная ОГ-пленка. Поэтому пробоподготовка, отвечающая требованиям для измерения латеральных размеров, проводилась следующим образом: в низкий стакан для взвешиваний опускалась подвешенная на нитку с помощью зажима кремниевая подложка с окисным слоем и наливалась вода до уровня чуть ниже (1 мм) верхней кромки подложки. Исследуемая суспензия с концентрацией 1–4 мг/мл перемешивалась с этиловым спиртом в объемном отношении 1:1 по 100 мкл. Смесь суспензии со спиртом в объеме 100 мкл переносилась на поверхность воды с вертикально подвешенной подложкой. Затем подложку с адсорбирующимися на ее поверхность наноллистами оксида графена поднимали вверх со скоростью 2 мм/мин (рис. 3).

Измерения латеральных размеров (диаметров) наноллистов оксида графена проводились на оптическом металлографическом микроскопе Альтами MET 5С с объективом 100×/0,85 и окуляром 10× на отраженном свете. Пример фотоснимка наноллистов оксида графена представлен на рис. 4.

Распределение наноллистов оксида графена по латеральным размерам было посчитано с использованием программного обеспечения ImageJ (рис. 5).

Как видно из рис. 5, чаще всего встречаются наноллисты ОГ с латеральными размерами 1 мкм (мода). Среднее взвешенное арифметическое составляет  $1,3 \pm 0,1$  мкм, размер выборки частиц 584 шт. Мода распределения меньше среднего взвешенного, что объясняется ограниченным разрешением оптического микроскопа, зависящим от длины волны видимого света.

Толщина наноллистов оксида графена измерялась на сканирующем зондовом микроскопе Solver NEXT при бесконтактном режиме сканирования зондом NSG10 (рис. 6).

Минимальная толщина наноллистов оксида графена по результатам АСМ-измерений составила 1,5 нм, что согласуется с литературными данными [20]. В среднем толщина отдельно лежащих наноллистов оксида графена варьировала в диапазоне от 1,5 до 2 нм.

was poured. Test suspension with concentration of 1–4 mg/ml mixed up with ethyl hydroxide in volume relation 1:1 on 100 mkl. Suspension mix with alcohol in volume of 100 mkl was transferred to a water surface with vertically suspended substrate. Then the substrate with nanosheets of graphene oxide which are adsorbed on its surface was lifted with a speed of 2 mm/min. (fig. 3) up.

Measurements of lateral sizes (diameters) of graphene oxide nanosheets were taken on optical metallographic microscope Altami MET 5C with a lens 100×/0,85 and eyepiece 10× on reflected light. The picture example of graphene oxide nanosheets is presented in fig. 4.

Distribution of graphene oxide nanosheets by lateral sizes was counted with use of software ImageJ (fig. 5).

As is seen from figure 5, OG nanosheets most often meet with lateral sizes of 1 micron (mode). Weighted arithmetic mean is  $1,3 \pm 0,1$  microns, amount of particles selection is 584 pieces. Mode of distribution is less than weighted arithmetic mean that is explained by limited permission of optical microscope depending on the wavelength of visible light.

Thickness of graphene oxide nanosheets was measured on scanning probe microscope Solver NEXT at contactless mode of scanning by probe NSG10 (fig. 6).

Minimum thickness of graphene oxide nanosheets by results of ASM-measurements made 1,5 nanometers that will be coordinated with literary data [20]. On average thickness of separately lying graphene oxide nanosheets varied in the range from 1,5 to 2 nanometers.

Stability of graphene oxide suspension (colloidal stability) as property to resist to a tendency to aggregation of particles, was estimated by means of measurements of its optical density. Thus it was offered to investigate colloidal stability of suspensions with various concentration of graphene oxide to

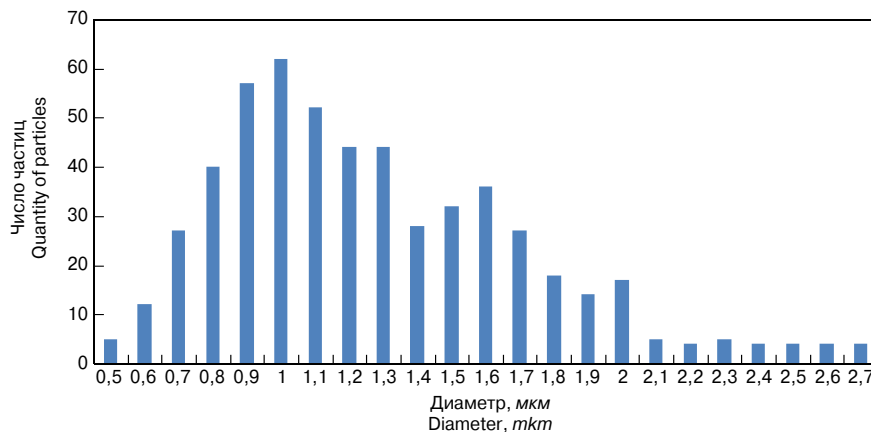


Рис. 5. Распределение по латеральным размерам наноллистов ОГ

Fig. 5. Distribution by lateral sizes of OG nanosheets

Устойчивость суспензии оксида графена (коллоидная стабильность) как свойство противостоять тенденции к агрегации частиц оценивалась посредством измерений ее оптической плотности. При этом было предложено исследовать коллоидную стабильность суспензий с различной концентрацией оксида графена, для того чтобы установить степень влияния концентрации суспензии на ее коллоидную стабильность.

Измерения оптической плотности суспензий оксида графена проводились нанофотометром IMPLN P330 в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм на ряде концентраций (мг/мл): 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 (рис. 7). Длина оптического пути в кювете 1 мм. Объем пробы 4 мкл. Концентрация исходной суспензии оксида графена была измерена весовым методом: измерением массы сухого остатка после испарения воды при температуре 170°C и продолжительности 5 мин.

Данные рис. 7 свидетельствуют, что в диапазоне длин волн 200–400 нм и при концентрациях 0,5 мг/мл и выше оптические плотности зашкаливают, т. е. превышают величину 2. Таким образом, предложено измерять оптические плотности на двух длинах волн: 230 нм при концентрациях до 0,5 мг/мл и 450 нм при концентрациях 0,5 мг/мл и выше.

Оптическая плотность для оценки устойчивости ОГ-суспензии измерялась на пробе с объемом 4 мкл из верхней части суспензии в неподвижно стоящей пробирке. Измерения проводились на длинах волн 230 и 450 нм в течение двух месяцев с интервалом в одну неделю (табл. 1).

По результатам эксперимента для суспензий с различной концентрацией оксида графена были вычислены средние значения оптических плотностей в течение всего времени измерений, а также стандартные отклонения от среднего значения (табл. 2).

Данные табл. 1 и 2 показывают, что оптическая плотность суспензий оксида графена различных концентраций с течением времени практически не меняются, стандартные отклонения измеренных оптических плотностей от средних значений очень малы (кроме образцов с концентрацией 0,01; 0,25 мг/мл), что свидетельствует только о наличии приборной погрешности при проведении измерений. Для образцов с концентрациями 0,01 и 0,25 мг/мл стандартные отклонения являются достаточно большими, так как их оптическая плотность лежит у границы чувствительности прибора и опреде-

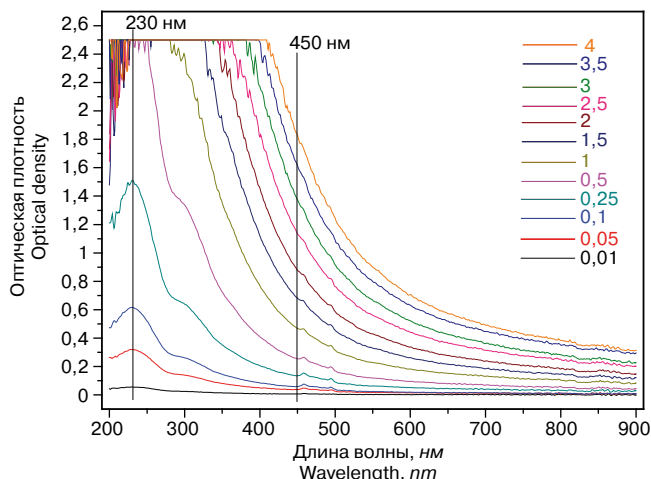


Рис. 7. Оптическая плотность ряда разбавлений суспензии (мг/мл) оксида графена

Fig. 7. Optical density of suspension dilution number (mg/ml) of graphene oxide

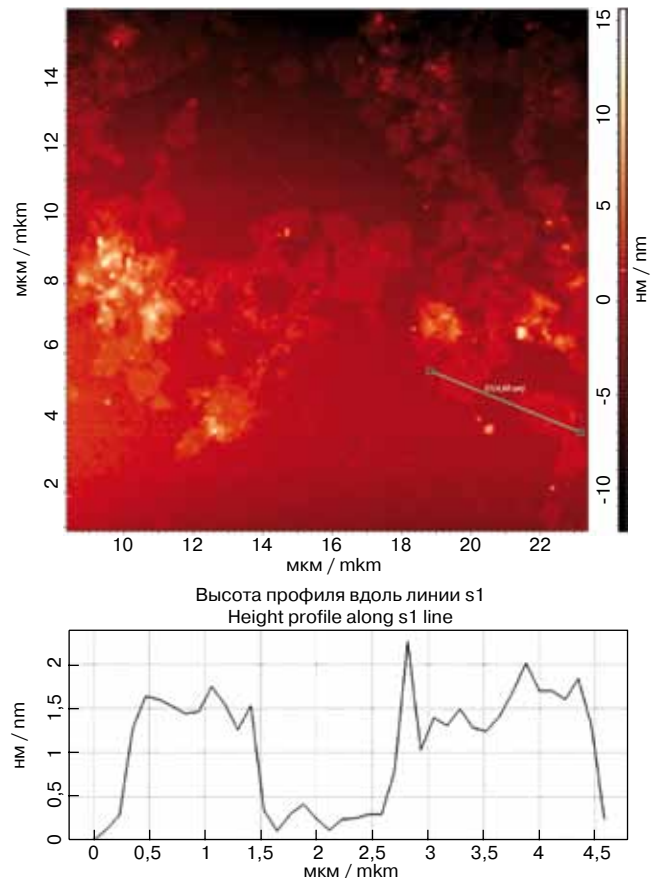


Рис. 6. АСМ-снимок наноллистов оксида графена и профиль по высоте вдоль линии s1

Fig. 6. ASM-picture of graphene oxide nanosheets and profile on height along s1 line

establish extent of influence of suspension concentration on its colloidal stability.

Measurements of optical density of graphene oxide suspensions were taken by IMPLN P330 nanophotometer in the range of waves lengths from 200 nanometers to 900 nanometers on a number of concentration (mg/ml): 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4 (fig. 7). Length of an optical way in a ditch is 1 mm. Volume of test is 4 mkl. Concentration of initial graphene oxide suspension was measured by a weight method: measurement of dry mass solid after evaporation of water at temperature of 170°C and duration of 5 min.

As is seen from fig. 7, in the range of waves lengths of 200–400 nanometers and at concentration of 0,5 mg/ml and above, optical density go off scale, i. e. exceed size 2. Thus, it is offered to measure optical density on two lengths of waves: 230 nanometers, at concentration to 0,5 mg/ml, and 450 nanometers at concentration of 0,5 mg/ml and above.

Optical density for stability assessment of OG-suspension was measured on test with capacity of 4 mkl from the top part of suspension in immovable standing test tube. Measurements were taken on waves lengths of 230 nanometers and 450 nanometers within two months with an interval of one week (tab. 1).

By results of experiment for suspensions with various concentration of graphene oxide average values of optical density during the whole time of measurements, and also standard deviations from average value (tab. 2) were calculated.

From tables 1 and 2 it is visible that optical density of graphene oxide suspensions of various concentration practically don't change eventually, standard deviations of

Таблица 1  
Table 1

Длина волны, нм Waves lengths, nm	230					450					
	0,01	0,05	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Концентрация оксида графена, мг/мл Graphene oxide concentration, mg/ml	0,01	0,05	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Оптическая плотность, измеренная с интервалом в одну неделю Optical density, measured with interval of one week	0,112	0,491	0,984	0,128	0,239	0,426	0,605	0,811	1,044	1,284	1,442
	0,096	0,48	0,982	0,132	0,22	0,423	0,612	0,802	1,029	1,278	1,43
	0,09	0,485	0,976	0,12	0,232	0,429	0,601	0,819	1,056	1,291	1,421
	0,124	0,498	0,99	0,124	0,223	0,415	0,608	0,789	1,05	1,274	1,435
	0,098	0,475	0,954	0,111	0,24	0,43	0,605	0,804	1,037	1,265	1,43
	0,128	0,483	0,97	0,13	0,236	0,412	0,597	0,798	1,033	1,268	1,426

Таблица 2  
Table 2

Концентрация оксида графена, мг/мл Graphene oxide concentrations, mg/ml	0,01	0,05	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Среднее значение оптической плотности раствора Average mean of optical suspension density	0,108	0,48	0,976	0,124	0,232	0,423	0,605	0,804	1,042	1,277	1,431
Стандартное отклонение от среднего, % Standard deviation from average, %	14,6	3,7	1,3	6,2	3,6	1,8	0,9	1,3	1	0,8	0,5

ляется с большей погрешностью, чем для растворов с большими концентрациями.

Полученные данные свидетельствуют о коллоидной стабильности раствора оксида графена в течение как минимум 1,5 месяцев независимо от концентрации оксида графена. Наблюдаемую коллоидную стабильность можно объяснить достаточным зарядом потенциалобразующих ионов кислородсодержащих групп оксида графена и образованием устойчивых водородных связей.

На основе обзора литературы в области исследования влияния оксида графена на свойства цементных композитов и оценки устойчивости водной суспензии оксида графена, разработанной в лаборатории графеновых технологий, установлена перспективность проведения исследований в области модификации цементной матрицы оксидом графена. Это направление является новым, так как о проведении подобных исследований в России данных нет.

#### Список литературы

1. Паяккала П. Перспективы строительства и потребления цемента в период до 2025 года в Евросоюзе, США и России // *ALITinform*. 2014. № 01 (33). С. 6–11.
2. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С. Новые модифицированные бетоны. М.: Парадиз, 2010. 238 с.
3. Калашников В.И., Гуляева Е.В. Влияние вида и дозировки суперпластификатора на реотехнологические свойства цементных суспензий, бетонных смесей и порошково-активированных бетонов // *Цемент и его применение*. 2012. № 3–4. С. 66–68.
4. Несветаев Г.В., Давидюк А.Н., Хетагуров Б.А. Самоуплотняющиеся бетоны: некоторые факторы, определяющие текучесть смеси // *Строительные материалы*. 2009. № 3. С. 54–57.
5. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высококачественные бетоны. М.: АСВ, 2006. 368 с.

measured optical density from average values are very small (except samples with concentration 0,01, 0,25 mg/ml) that testifies only to instrument error existence when carrying out measurements. For samples with concentration of 0,01 and 0,25 mg/ml standard deviations are rather big as their optical density lies at limit of sensitivity of device and decides with a bigger error, than for solutions with big concentration.

Obtained data testifies to colloidal stability of graphene oxide solution within, at least, 1,5 months irrespective of concentration of graphene oxide. Observed colloidal stability can be explained with a sufficient charge of potential generating ions of oxygen-containing groups of graphene oxide and formation of stable hydrogen relations.

On the basis of literature review in the field of graphene oxide influence research on properties of cement composites and assessment of stability of graphene oxide water suspension developed in laboratory «Graphene technologies» prospects of carrying out researches in the field of modification of cement matrix are established by graphene oxide. This direction is new as carrying out similar researches in Russia isn't established yet by us.

#### References

1. Pajakkala P. Outlook for construction and cement use until 2025 in the EU, the USA and Russia. *ALITinform*. 2014. No. 01 (33), pp. 6–11. (In English).
2. Kapriellov S.S., Sheinfel'd A.V., Kardumyan G.S. Novye modifitsirovannye betony [New modified concretes]. Moscow: «Paradiz». 2010. 238 p.
3. Kalashnikov V.I., Gulayeva E.V. The effect of type and dosage of superplasticizer on rheotechnological properties cement slurries, concrete mixes and powder-activated concretes. *Cement i ego primeneniye*. 2012. No. 3–4, pp. 66–68. (In Russian).
4. Nesvetaev G.V., Davidyuk A.N., Hetagurov B.A. Self-compacting concrete: some of the factors determining the fluidity of the mixture. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 3, pp. 54–57. (In Russian).
5. Bazhenov Y.M., Demyanova V.S., Kalashnikov V.I. Modifitsirovannye vysokokachestvennye betony

6. Makar J.M., Margeson J.C., Luh J. Carbon nanotube/ cement composites – early results and potential applications // *3<sup>rd</sup> International Conference on Construction Materials: Performance, Innovation and Structural Implications*. Vancouver B.C. 2005. August 22–24, pp. 1–10.
7. 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.
8. 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.
9. Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Mondal P. Nanoscale modification of cementitious materials. *Nanotechnology in Construction*. 2009. No. 3, pp. 125–130.
10. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А. и др. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // *Строительные материалы*. 2011. № 2. С. 47–51.
11. 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. ([www.nanobuild.ru](http://www.nanobuild.ru))
12. 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.
13. Fedorova G.D., Mestnikov V.V., Matveeva O.I., Nikolaev E.P. Features of high-strength concrete creation for concreting of monolithic constructions in the far north conditions // *Procedia Engineering*. 2013. No. 57, pp. 264–269.
14. Александров Г.Н., Федорова Г.Д. Микроскопическое исследование дисперсии многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 25–32.
15. Fakhim Babak, Hassani Abolfazl, Rashidi Alimorad, Ghodousi Parviz. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites // *The Scientific World Journal*. Vol. 2014 (2014). Article ID 276323 (<http://dx.doi.org/10.1155/2014/276323>)
16. Ahmadreza Sedaghat, Manoj K. Ram, A. Zayed, Rajeev Kamal, Natadia Shanahan. Investigation of Physical Properties of Graphene-Cement Composite for Structural Applications // *Open Journal of Composite Materials*. 2014. No. 4, pp. 12–21 (<http://dx.doi.org/10.4236/ojcm.2014.41002>).
17. Graphene oxide reinforced cement. (<http://www.monash.edu.au/assets/pdf/industry/graphene-oxide.pdf>)
18. Shenghua Lv, Yujuan Ma, Chaochao Qiu, Ting Sun, Jingjing Liu, Qingfang Zhou. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 121–127 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>)
19. Dreyer D.R., Park S., Bielawski W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide // *Chemical society reviews*. 2010. Vol. 39, pp. 228–240.
20. Chun-Hua Lu, Huang-Hao Yang, Chun-Ling Zhu, Xi Chen, and Guo-Nan Chen. A graphene platform for sensing biomolecules // *Angewandte Chemie*. 2009. Vol. 48, pp. 4785–4787. (<http://www.physics.purdue.edu/quantum/files/CarbonNano/graphene-platform.pdf>) [Modified high-quality concrete]. Moscow: ASV. 2006. 368 p.
6. Makar J.M., Margeson J.C., Luh J. Carbon nanotube/ cement composites – early results and potential applications. *3<sup>rd</sup> International Conference on Construction Materials: Performance, Innovation and Structural Implications*. Vancouver B.C. 2005. August 22–24, pp. 1–10.
7. 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.
8. 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.
9. Shah S.P., Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Mondal P. Nanoscale modification of cementitious materials. *Nanotechnology in Construction*. 2009. No. 3, pp. 125–130.
10. Yakovlev G. I., Pervushin G. N., Korzhenko A., etc. Modification of cement concretes with multilayer carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 2, pp. 47–51. (In Russian).
11. 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. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet magazine*. 2012. No. 6, pp. 57–66. ([www.nanobuild.ru](http://www.nanobuild.ru))
12. Fedorova G.D., Savvina A.E., Yakovlev G.I. Estimation of the multifunctional modifier of PFM-NLK concrete as surfactant at carbon nanotubes dispersion. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 48–51. (In English).
13. Fedorova G.D., Mestnikov V.V., Matveeva O.I., Nikolaev E.P. Features of high-strength concrete creation for concreting of monolithic constructions in the far north conditions. *Procedia Engineering*. 2013. No. 57, pp. 264–269.
14. Aleksandrov G.N., Fedorova G.D. Microscopic research of multiwalled carbon nanotubes dispersion. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 25–32. (In English).
15. Fakhim Babak, Hassani Abolfazl, Rashidi Alimorad, Ghodousi Parviz. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites. *The Scientific World Journal*. 2014. Article ID 276323 (<http://dx.doi.org/10.1155/2014/276323>)
16. Ahmadreza Sedaghat, Manoj K. Ram, A. Zayed, Rajeev Kamal, Natadia Shanahan. Investigation of Physical Properties of Graphene-Cement Composite for Structural Applications. *Open Journal of Composite Materials*. 2014. No. 4, pp. 12–21 (<http://dx.doi.org/10.4236/ojcm.2014.41002>)
17. Graphene oxide reinforced cement. (<http://www.monash.edu.au/assets/pdf/industry/graphene-oxide.pdf>)
18. Shenghua Lv, Yujuan Ma, Chaochao Qiu, Ting Sun, Jingjing Liu, Qingfang Zhou. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 49, pp. 121–127 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022>)
19. Dreyer D.R., Park S., Bielawski W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*. 2010. Vol. 39, pp. 228–240.
20. Chun-Hua Lu, Huang-Hao Yang, Chun-Ling Zhu, Xi Chen, and Guo-Nan Chen. A graphene platform for sensing biomolecules. *Angewandte Chemie*. 2009. Vol 48, pp. 4785–4787. (<http://www.physics.purdue.edu/quantum/files/CarbonNano/graphene-platform.pdf>)



Министерство строительства, архитектуры и ЖКХ  
Республики Татарстан

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

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



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

# InterConPan-2015

International Conference of Large-panel Construction

30 июня – 3 июля 2015 г.

Казань

## Тематика конференции:

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

## Программа конференции включает:

Пленарное заседание

Секции:

«Архитектура и особенности проектных решений  
крупнопанельных зданий»

«Гибкая технология предприятий ДСК и КЖД»

**Круглый стол «Девелоперы о проблемах  
крупнопанельного домостроения»**

Посещение

Жилой Комплекс «Светлая Долина»

ООО «Домкор Индустрия»

и объекты строительства в г. Набережные Челны (3 июля)

Для гостей Казани:

30 июня – экскурсия в Казанский Кремль

1 июля – экскурсия на остров-град Свияжск

Спонсоры конференции:



Партнеры конференции:



К проведению конференции готовятся тематические номера журналов «Жилищное строительство» №5-2015 г. и «Строительные материалы»® №5-2015 г., в которых будут опубликованы основные пленарные и секционные доклады. Представление докладов в виде статей до 15.04.2015 г.

## 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»



Организатор:

**СТРОИТЕЛЬНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ**

научно-технический журнал

При поддержке:

**EQUIPceramic**

**Verdés**

Генеральный спонсор:

**LSR** ЛСР  
Стеновые

27–28 МАЯ 2015

КАЗАНЬ,  
РЕСПУБЛИКА ТАТАРСТАН,  
РОССИЯ  
ГК «КАЗАНСКАЯ РИВЬЕРА»

ON MAY 27–28, 2015

KAZAN,  
REPUBLIC OF TATARSTAN,  
RUSSIA  
HOTEL «KAZANSKAYA RIVYERA»



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

**KERAMTEX**



Партнеры МИАП КЕРАМТЭКС:



**27.05.2015**

Посещение нового современного предприятия – ООО «Мамадышский кирпичный завод»  
VISIT TO THE NEW MODERN ENTERPRISE – MAMADYSHSKY BRICK-PLANT



**28.05.2015**

Пленарное заседание / Plenary session  
Гала-ужин с вручением профессиональных наград в ресторане «Панорама»  
CERAMIC AWARDS DINNER AT RESTAURANT «PANORAMA»

Руководитель проекта – Юмашева Елена Ивановна  
Менеджер проекта – Лескова Елена Львовна

Россия, 127434, Москва, Дмитровское шоссе, д. 9, стр. 3  
Тел./факс: +7 (499) 976-22-08, 976-20-36, моб. +7 (910) 437-03-98

[www.rifsm.ru](http://www.rifsm.ru)

[mail@rifsm.ru](mailto:mail@rifsm.ru)

[www.keramtex.ru](http://www.keramtex.ru)

**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/м<sup>2</sup> ("Удар")  
5...300 МН/м<sup>2</sup> ("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/м<sup>2</sup>  
-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.

УДК 624:6-022.532

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

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

## Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов\*

Приведены результаты экспериментальных исследований наномодификации различных видов строительных материалов: полимерных (ПВХ, эпокси́ды), керамики, портландцемента, битум-полимерных вяжущих промышленными нанопродуктами-концентратами и премиксами, содержащими углеродные нанотрубки, металлоуглеродные композиты, кремнезоли. Установлена четко выраженная («острая») экстремальная зависимость технологических и эксплуатационно-технических свойств от концентрации нанодобавок, носящая общий характер: максимальные значения показателей материалов достигаются при 0,001–0,01 мас. %.

**Ключевые слова:** нанотехнологии, наномодификаторы, ПВХ, керамика, эпоксидные полимеры, битумно-полимерные вяжущие, УНТ, кремнезоли.

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

### Common Concentration Pattern of Effects of Construction Materials Nanomodification\*

The article covers the results of experimental researches of nanomodification of different types of construction materials: polymer materials (PVC, epoxides), ceramics, Portland cement, bitumen-polymer binders with industrial nanoprodukt concentrates and premixes, containing carbon nanotubes, metal-carbon composites, and silica sols. The definite («acute») extreme dependence of technological, performance and technical properties on the concentration of nanoadditives is established: the peak values of indices of materials are attained at 0,001–0,01 wt. %. The dependence has a general character.

**Keywords:** nanotechnologies, nanomodifiers, PVC, ceramics, epoxy polymers, bitumen-polymer binders, CNT, silica sol.

Недавно опубликованный аналитический обзор 170 статей в журнале «Строительные материалы» о нанотехнологиях в строительном материаловедении [1], безусловно, делает честь его автору — д-ру техн. наук Е.В. Королёву, поскольку в нем дана и классификация способов управления структурообразованием материалов с участием наночастиц (НЧ) разной химической природы, и методов активации, и механизмов модификации (модифицирования). Даны обоснованные ориентиры для дальнейших исследований в этом перспективном направлении материаловедения. Конечно, применительно к строительным материалам, не все положения этого обзора бесспорны, например: «отличительной особенностью нанотехнологии является управляемое структурообразование материала на атомно-молекулярном уровне, обеспечивающее направленное формирование вещества с заданными свойствами...». Во-первых, «формирование» вещества на атомно-молекулярном уровне — размерность ангстремов, и это — химический синтез, свойства твердых продуктов которого можно рассчитать на основе принципа аддитивности вкладов связей и групп Хаггинса [2], что хорошо известно в органических полимерах [3]. Во-вторых, вещество нельзя отождествлять с материалом. В то же время уравнение прочности композиционного материала  $R_{\text{comp}}$  в виде «суммы вкладов, создаваемых отдельными элементами» ([1] стр. 49) не позволяет, по мнению авторов, рассчитать фактическую прочность реального материала, поскольку не учитывает геометрический фактор структуры, деформационные свойства компонентов (модуль упругости, коэффициент Пуассона) и другие, например адгезию. Принцип аддитивности здесь неприемлем, так как эффект композита основан на синергизме.

Из [1] однозначно следует, что современная нанотехнология строительных материалов — это технология

The analytical review of 170 articles about nanotechnologies in materials science recently published in the «Stroitel'nye Materialy» (Construction Materials) Journal [1] is obviously an honour of its author — E.V. Korolev, as it highlights the classification of methods of controlling the materials structure formation with nanoparticles (NPs) of different chemical nature alongside the methods of activation, and the mechanisms of modification. Reasonable guidelines for further investigations in this promising branch of materials science are suggested. Evidently, not all the concepts of this review are indisputable in relation to construction materials. For example: «*The controlled structure formation of the material at the atomic-molecular level providing the guided formation of the substance with targeted properties is a differential characteristic of nanotechnologies ...*». Firstly, the «formation» of the substance at the atomic-molecular level (at the angstrom level) is the chemical synthesis, the properties of solid products of which may be worked out by reference to the Huggins principle of additivity of links and groups contributions [2], which is well-known in organic polymers [3]. Secondly, the substance cannot be identified with the material. At the same time, the equation of composite material strength  $R_{\text{comp}}$  as «*the sum of contributions made by separate elements*» ([1] p. 49), in our opinion, does not let calculate the real strength of the real material, because it does not take into account the geometric factor of the structure, the deformation properties of components (modulus of elasticity, Poisson's ratio) and other things, such as, adhesion. The additivity principle cannot be sufficient here, as the composite effect is based on synergism.

According to the [1], the modern nanotechnology of construction materials is the technology of their modification by nanoscale admixtures, and, as a matter of fact, comes down to the technology of introducing admixtures of «primary» nanomaterials into well-known types of construction materi-

\* Работа выполнена в рамках проекта по государственному заданию Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности № 7.1955.2014/К.

\* The research is done within the project as per the order of The Ministry of Education and Science of the Russian Federation № 7.1955.2014/К.

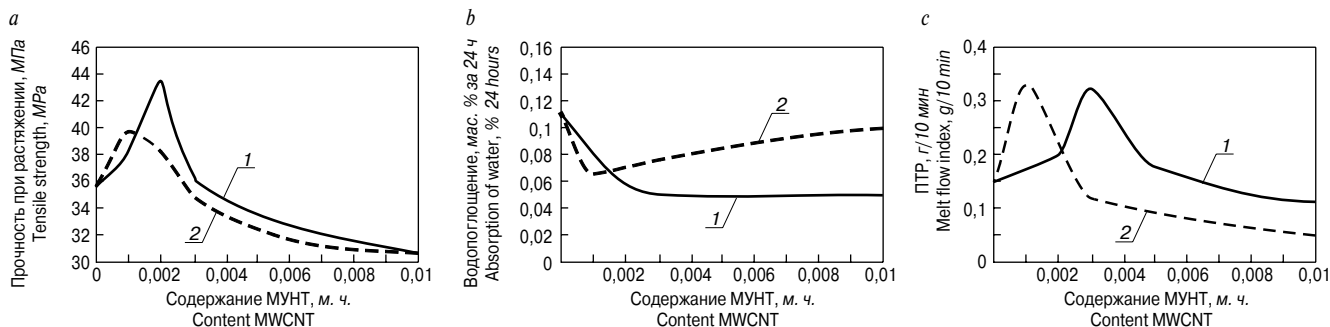


Рис. 1. Зависимости прочности (a), водопоглощения (b) и ПТР (c) ПВХ-образцов от содержания МУНТ; 1 – водная суспензия МУНТ; 2 – сухие МУНТ  
Fig. 1. Dependences of strength (a), water absorption (b) and MFI (c) of PVC-samples on the MCNT content: 1 – water slurry MWCNT; 2 – MWCNT

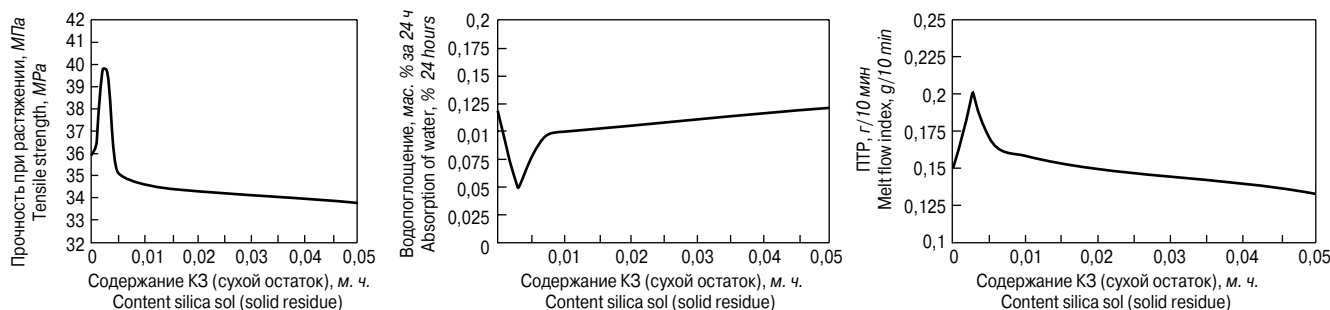


Рис. 2. Основные физико-механические и технологические характеристики ПВХ-образцов, модифицированных кремнезолом  
Fig. 2. Basic physico-mechanical and technological characteristics of PVC-samples modified with silica sol

их модифицирования наноразмерными добавками и, по сути, сводится к технологии введения в известные виды строительных материалов добавок «первичных» наноматериалов, т. е. по классификации Правительства РФ № 1192-р от 07.07.2011 г. – к получению товаров группы «Б», содержащих нанопродукты группы «А».

Специфика технологии наномодифицирования строительных материалов заключается в сложности статистически равномерного распределения в них малых доз первичных наночастиц, склонных к тому же к агрегированию. Сложность и ресурсозатратность технологий получения первичных наноматериалов, например углеродных нанотрубок, астраленов, фуллеренов и др., обуславливают их высокую себестоимость и еще большую цену на рынке. Поэтому столь важен предложенный в [4] коэффициент технико-экономической эффективности применения нанотехнологии, который характеризует, в сущности, стоимость эффекта:

$$k_{ef} = \frac{\delta F}{\delta C},$$

где  $\delta F$  – относительное изменение интегрального показателя качества материала;  $\delta C$  – относительное изменение его стоимости. И здесь ключевым становится вопрос об оптимальной концентрации наномодификатора, определяемый из зависимости от нее или основного показателя наномодифицируемого строительного материала, например механической прочности, или того или иного сочетания других, в том числе технологических свойств. В свою очередь, эти концентрационные зависимости определяются механизмами наномодифицирования конкретного материала, проявляющимися в локальных зонах его структуры, наиболее дефектных, малоупорядоченных и аморфных.

Известно, что в наночастицах поверхностные свойства преобладают над объемными, поэтому при их огромной удельной поверхности ее энергия в единице объема или массы столь же велика. По величине доли поверхности ( $\delta_n$ ) или по соответствующему ей диаметру сферических наноматериалов последние, как известно [5] можно разделить на три группы. Первая группа наноматериалов имеет размеры от 1 до 3 нм, и доля  $\delta_n$  составля-

ет, т. е. согласно к классификации от Правительства РФ № 1192-р от 07.07.2011 г. – к получению товаров группы «Б», содержащих нанопродукты группы «А».

Специфика технологии наномодифицирования строительных материалов заключается в сложности статистически равномерного распределения в них малых доз первичных наночастиц, склонных к тому же к агрегированию. Сложность и ресурсозатратность технологий получения первичных наноматериалов, например углеродных нанотрубок, астраленов, фуллеренов и др., обуславливают их высокую себестоимость и еще большую цену на рынке. Поэтому столь важен предложенный в [4] коэффициент технико-экономической эффективности применения нанотехнологии, который характеризует, в сущности, стоимость эффекта:

$$k_{ef} = \frac{\delta F}{\delta C},$$

где  $\delta F$  – относительное изменение интегрального показателя качества материала,  $\delta C$  – относительное изменение его стоимости. И здесь ключевым становится вопрос об оптимальной концентрации наномодификатора, определяемый из зависимости от нее или основного показателя наномодифицируемого строительного материала, например механической прочности, или того или иного сочетания других, в том числе технологических свойств. В свою очередь, эти концентрационные зависимости определяются механизмами наномодифицирования конкретного материала, проявляющимися в локальных зонах его структуры, наиболее дефектных, малоупорядоченных и аморфных.

Известно, что в наночастицах поверхностные свойства преобладают над объемными, поэтому при их огромной удельной поверхности ее энергия в единице объема или массы столь же велика. По величине доли поверхности ( $\delta_n$ ) или по соответствующему ей диаметру сферических наноматериалов последние, как известно [5] можно разделить на три группы. Первая группа наноматериалов имеет размеры от 1 до 3 нм, и доля  $\delta_n$  составля-

Таблица 1  
Table 1

Показатели поливинилхлоридных нанокompозитов  
Indices of polyvinylchloride nanocomposites

Показатель Index	Разработанные составы, на 100 м. ч. ПВХ Developed compositions, per 100 wt. of PVC				
	без добавки without additive	0,001 м. ч. сухих МУНТ 0,001 w. t. of dry MCNT	0,003 м. ч. КЗ 0,003 wt. SS	100 м. ч. древесной муки 100 wt. of wood flour	
				без добавки without additive	+ 2,45 м. ч. КЗ + 2 м. ч. StCa + 2,45 wt. of SS + 2 wt. of StCa
Прочность при растяжении, МПа Longitudinal strength, MPa	36	41	40	28	32
Модуль упругости при растяжении, МПа Tension modulus, MPa	2981	3080	2998	–	–
Водопоглощение, % за 24 ч Water absorption, % per 24 hours	0,21	0,15	0,15	8.6	7,6
ПТР, г/10 мин при 190°C MFI, g/10 min at 190°C	0,28	0,39	0,39	0,1	1,8
Термостабильность, мин при 200°C Thermostability, min. at 200°C	64	180	150	100	160
Истираемость, мкм Durability, μm	113	64	73	77	70

ет от 99 до 50%; вторая – от 3 до 50 нм,  $\delta_n$  от 50 до 4%; третья – от 50 до 100 нм, и  $\delta_n$  от 4 до 2%. Поверхностный слой характеризуется повышенной в сравнении с объемом энергией.

В основе механизмов действия наночастиц лежат следующие поверхностные эффекты: адсорбция с образованием граничных слоев вещества (матрицы), окружающего частицы с измененной структурой и свойствами, – наиболее эффективно это проявляется в полимерах [6]; хемосорбция – химические реакции окружающей дисперсионной среды с поверхностью наночастиц, например наночастиц SiO<sub>2</sub> с Ca(OH)<sub>2</sub> в цементном камне [7]; топологический эффект – локализация наночастиц в дефектах и ультрамикроруптурах формирующейся, в частности кристаллизующейся, дисперсной системы [8]. Каждый из этих эффектов может проявляться отдельно, но чаще всего совместно, приводя к синергизму.

Целью данной статьи явилось показать закономерность изменения тех или иных свойств различных видов строительных композитов или их матриц при введении наноматериалов различной химической природы, т. е. характер концентрационных зависимостей наномодифицирования. Это – полимерные композиты на основе ПВХ, эпоксидов, карбамидных смол; строительная керамика, битумно-полимерные вяжущие, портландцемент, которые «подвергались» наномодифицированию.

Начнем с наномодификации полимеров, точнее, с получения полимерных нанокompозитов (ПНКМ). Напомним, что композиционный материал (КМ) – это монолит, который состоит из двух и более фаз, разделенных границей раздела, взаимодействие по которой приводит к появлению свойств, отличных от свойств каждого при сохранении индивидуальности каждого, как правило, к отклонению от условия аддитивности свойств, т. е. к синергизму [9]. А поскольку свойства наночастицы (НЧ) «только поверхностные», то и эффект полимерных нанокompозитов основан на адсорбционных или хемосорбционных явлениях. Полимеры – высокомолекулярные вещества, и их граничные слои у поверхности твердых частиц достаточно протяженные (мкм), а структура и свойства отличны от таковых в объеме полимера.

В последнее время полимерные нанокompозиционные материалы стали выделять как особый класс мате-

The following surface effects form the basis of the mechanism of actions of nanoparticles: adsorption with the formation of the boundary layers of the substance (matrices), surrounding the particles with permanent structure and properties – it is most sufficiently used in polymers [6], chemisorption – chemical reactions of the dispersive medium with the surface of nanoparticles (for example, nanoparticles SiO<sub>2</sub> with Ca(OH)<sub>2</sub> in cement stone [7]), topological effect – localization of nanoparticles in the defects and ultramicropores of the developed dispersion system, in particular a crystallizing one [8]. Every of these effects may occur separately, but more often they occur combined leading to synergism.

In this article we intend to show the dependence of change of any properties of different types of construction composites or their matrices at the introduction of nanomaterials of different chemical nature, i. e. the character of concentration dependences of nanomodification. These are PVC-, epoxide- and carbamide resin-based polymer composites; ceramics; bitumen-polymer binders and Portland cement which we exposed to nanomodification.

The first to be considered is the nanomodification of polymers, to be more precise producing polymer nanocomposites (PNCs). It should be reminded that the composite material (CM) is a monolith consisting of two or more phases divided by the interface interaction at which causes the formation of properties different from those of individual components saving their characteristics. As a rule it leads to the departure from the condition of properties additivity, i. e. to synergism [9]. As the properties of the nanoparticle (NP) are «merely surface characteristics», the effect of the polymer nanocomposites is based on the adsorption and chemisorption phenomena. Polymers are high-molecular substances and their boundary layers at the surface of solid particles are rather extended (μm), and their structure and properties are different from those within the polymer.

Recently, polymer nanocomposite materials began to be distinguished as a particular class of materials opening new opportunities of modification in which microdoses of NPs lead to the transition of the whole polymer into the state of boundary layers with high density, heat resistance, and strength.

The most widespread industrial polymers are used as matrices in PNCs [10]. Many nanosized products are manufactured on a commercial scale and are a new class of alternative

риалов, открывающий новые возможности модифицирования, при котором микродозы НЧ приводят к переводу всего полимера в состояние граничных слоев с повышенной плотностью, теплостойкостью, прочностью.

В качестве матриц в ПНКМ используют наиболее распространенные промышленные полимеры [10]. Многие наноразмерные продукты производятся в коммерческих масштабах и представляют новый класс альтернативных наполнителей для полимеров. Среди них перспективны и представляют большой интерес для исследователей: органоглины, синтетические нанонаполнители различного химического состава ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.), углеродные структуры (фуллерены, графит, нанонити, одно- и многостенные нанотрубки, фуллереновая чернь, наносажа), металлические нанофазы (на основе железа, меди, цинка, серебра, кадмия и др.), синтетические глобулярные дендримеры, гиперразветвленные полимеры и др.

К основным достоинствам ПНКМ можно отнести: повышенные значения эксплуатационных свойств, таких как механическая прочность, модуль упругости, тепло- и термостойкость, трещиностойкость, стабильность размеров изделий, а также стойкость к агрессивным средам. Но у ПНКМ имеются свои недостатки, обусловленные сложностью равномерного распределения НЧ в полимерной матрице и диспергирования их агрегатов или агломератов. Поэтому задача стабилизации НЧ как первичных модификаторов является одной из важнейших в нанотехнологии.

Несмотря на сложности получения, неоспоримые преимущества ПНКМ перед ПКМ способствуют постоянному росту рынка их производства и потребления.

ПВХ является одним из самых многотоннажных полимеров среди термопластов, превосходящим все другие по разнообразию возможностей переработки (экструдирование, прессование, каландрирование, литье под давлением, получение из паст и вакуум-формование из листов и пленок) и количеству выпускаемых продуктов (более 3500 видов изделий). Никакой другой пластик не может сравниться с ним по оптимальному соотношению стоимости и эксплуатационных свойств (прочность при изгибе ПВХ образцов в 1,5–2 раза выше, модуль упругости при изгибе в 2–2,5 раза выше, чем у ПП и ПЭ). Он широко используется в технике, строительстве, сельском хозяйстве и медицине.

В мировом масштабе почти 60% ПВХ составляет «строительная» продукция, причем более 90% из них – материалы и изделия из непластифицированного ПВХ (трубы, фитинги, оконные, дверные и фасадные профили, подоконники, стеновые и потолочные панели, сайдинг, плинтусы, отделочные панели и т. д.).

В последние годы во всем мире интенсивно развивается производство древесно-полимерных композитов – ДПК (полимеры, наполненные древесной мукой). В Европе доминируют ДПК на основе ПЭ и ПП, в США – на основе ПВХ.

Наномодификация ПВХ и ДПК-ПВХ представляет интерес не только с целью повышения физико-механических свойств, водостойкости и термостабильности, но и технологичности, оцениваемой по ПТР (показатель текучести расплава).

В качестве первичных наномодификаторов были использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ типа «свиток» марки «C-100» Graphistrength™ фирмы «Arkema») в виде сухого порошка и стабилизированной водной суспензии и кремнезоль (ОАО «КазХимНИИ») – коллоидный водный раствор оксида кремния, стабилизированный NaOH. МУНТ имеют 10–15 слоев трубок с внешним диаметром 10–15 нм, средней плотностью 50–150 кг/м<sup>3</sup>, удельной поверхностью 119,33 м<sup>2</sup>/г. Кремнезоль имеет плотность

fillers for polymers. The following ones are promising and interesting for the researchers: organoclays, synthetic nanofillers of different chemical composition ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.), carbon structures (fullerenes, graphite, nanowires, single- and multi-wall nanotubes, fullerene black, nanosoot), metal nanophases (iron, copper, zinc, silver and cadmium-based, etc.), synthetic globular dendrimers, hyperbranched polymers, etc.

The increased value of performance properties, such as mechanical strength, modulus of elasticity, heat resistance, thermostability, cracking resistance, stability of product sizes, and resistance to aggressive environments may be regarded as the basic advantages of PNCs. However, PNCs have their disadvantages caused by the complexity of regular distribution of NPs in the polymer matrix and dispersion of their aggregates and agglomerates. Therefore, the aim of stabilization of NPs, as primary modifiers, is one of the most important in nanotechnology.

In spite of the difficulty of their production, the undeniable advantages of PNCs over PCs promote the continuous growth of the market of their production and consumption.

PVC is one of the most large-tonnage polymers among the thermoplastics surpassing all the rest in the variety of processing opportunities (extrusion, press moulding, calendaring, reaction injection moulding, production from pastes and vacuum moulding from sheets and films) and the number of manufactured products (more than 3500 types of products). No other plastic can be compared with it in optimal ratio of cost and performance properties (flexural strength of PVC samples is 1,5–2 times higher, the modulus of elasticity in flexure is 2–2,5 times higher than those of PP and PE). It is widely used in engineering, construction, agriculture, and medicine.

Worldwide, almost 60% of PVCs are «construction» products, and more than 90% of them are materials and products made of the Rigid Polyvinyl Chloride (RPVC) (pipes, fittings, window, door and façade profiles, window sills, wall and ceiling panels, sidings, baseboards, finishing panels, etc.).

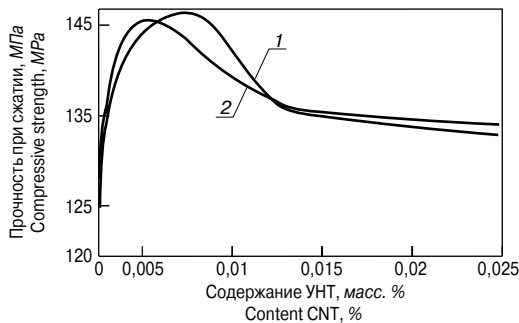
Recently, all over the world the production of wood-plastic composites (WPCs) (polymers filled with wood flour) has been developed intensively. PE- and PP-based WPCs dominate in Europe, PVC-based WPCs – in the USA.

Nanomodification of PVC and PVC-based WPC is of interest not only with the purpose of improvement of physico-mechanical properties, water resistance, thermostability, but also workability measured by MFI (melt flow index).

The multilayer carbon nanotubes (MCNTs of the «scroll» type of the trademark «C-100» Graphistrength™ produced by Arkema in the dry powder form and stabilized aqueous slurry) and silica sol (Kazan Chemical Research Institute, OJSC), which is silicon oxide aqueous colloid, stabilized with NaOH were used as primary nanomodifiers. MCNTs have 10–15 layers of tubes with outer diameter of 10–15 nm, average density – 50–150 kg/m<sup>3</sup>, specific surface area – 119,33 m<sup>2</sup>/g. The density of silica sol is 1200 kg/m<sup>3</sup>, pH – 10,3, viscosity – 20 cSt, the micelle diameter is 5–9,5 nm.

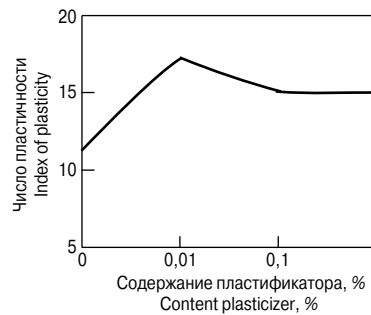
They were introduced in the polymer matrix with the help of PVC concentrate premixes with nanoparticles or «by means of a filler» – wood flour, preliminarily mixed with MCNT water ultra-dispersion or silica sol, and dried afterwards.

The results of nanomodification are presented in the Fig. 1 and 2 and in the Table 1 [11, 12], which prove that concentration dependences of properties have well defined extremes at 0,001 wt. of «dry» MCNT per 100 wt. of PVC and at 0,003 wt. of water slurry of nanotubes. The similar regularity occurs in the modification of PVC with silica sol (SS): extreme curves with more acute maximums of strength, melt fluidity and water resistance occur at 0,003 wt. of SS per 100 wt. of PVC.



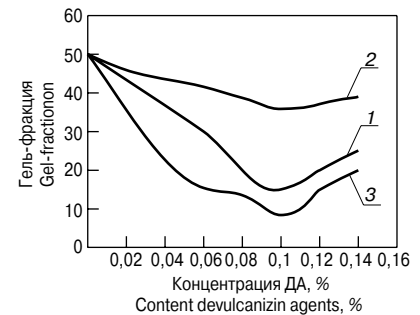
**Рис. 3.** Зависимость прочности при сжатии эпоксиаминных полимеров от концентрации УНТ: 1 – ЭД-20+370У; 2 – ЭД-20+370УП

**Fig. 3.** Dependence of compression strength of epoxyamine polymers on the CNT concentration: 1 – ED20+370UP; 2 – ED20+370U



**Рис. 4.** Изменение пластичности глиняного сырья при модификации пластификатором Arkema

**Fig. 4.** Plasticity change of non-burnt clay in the modification with the Arkema plasticizer



**Рис. 5.** Зависимость гель-фракции от концентрации девулканизирующих агентов: 1 – композиция с неозоном; 2 – с ацетонанилом; 3 – с кремнезолом

**Fig. 5.** Dependence of the gel-fraction on the concentration of devulcanizing agents: 1 – composition with neozone; 2 – with acetone anil; 3 – with silica sol

1200 кг/м<sup>3</sup>, рН – 10,3, вязкость – 20 сСт, диаметр микелл – 5–9,5 нм.

Введение их в полимерную матрицу осуществляли через концентраты-премиксы ПВХ с наночастицами или «через наполнитель» – древесную муку, предварительно смешанную с водной ультрадисперсией МУНТ или кремнезолом и затем высушенную.

Результаты наномодифицирования представлены на рис. 1 и 2 и в табл. 1 [11,12], из которых видно, что концентрационные зависимости свойств имеют ярко выраженные экстремумы при 0,001 м. ч. «сухих» МУНТ на 100 мас. ч. ПВХ и при 0,003 м. ч. водной суспензии нанотрубок. Аналогичная закономерность проявляется и при модификации ПВХ кремнезолом (КЗ): экстремальные кривые с более резкими максимумами прочности, текучести расплава и водостойкости проявляются при 0,003 м. ч. КЗ на 100 м. ч. ПВХ.

«Острый» характер концентрационных кривых требует тщательности соблюдения технологических параметров диспергирования НЧ (их концентратов) в матрице полимера и композита. Эффективность наномодифицирования ДПК-ПВХ при разных вариантах введения НЧ (в данном случае кремнезоля) – в древесную муку, в ПВХ и совместного введения в древесную муку и ПВХ, показана в табл. 1 и 2. Из них видно, что можно достичь большой степени наполнения (массовой и объемной) при одновременной модификации кремнезолом как зерен ПВХ, так и частиц древесной муки. Степень наполнения значительно выше, чем в композициях промышленных аналогов российских производителей, где она составляет 66–100 м. ч. на 100 м. ч. ПВХ. А это – существенный стоимостный фактор.

Коэффициент технико-экономической эффективности наномодификации ПВХ-ДПК кремнезолом  $k_{ef}=12$ .

Перейдем к высокопрочным ПКМ конструкционного назначения, а именно к полимеркомпозиционной арматуре (ПКА) на основе эпоксидных связующих. Исследования наномодифицирования последних были описаны ранее в [13]. Для модификации использовали следующие наноматериалы:

1. Тонкодисперсные суспензии металлоуглеродного нанокompозита (MC 1, 2, 3, 4) в отвердителе эпоксидной смолы изо-МТГФА (производство ООО «ИЭМЗ Купол»).
2. Твердый концентрат многослойных углеродных нанотрубок фирмы Arkema (Франция) Graphistrength C S1-25 – концентрат УНТ в органической матрице, содержащей мономер DGEBA, бисфенол А (содержание диспергированных многослойных УНТ 25%).

Наибольшие показатели прочности наблюдаются в условиях термообработки связующего при 130°C. Прочность при сжатии, адгезия к стали и теплостой-

The «acute» character of concentration curves demands accuracy in the technological parameters of dispersion of NP (their concentrates) in the matrix of polymer and composite. The efficiency of nanomodification of PVC-based WPCs at different variants of NPs introduction (in this case, silica sol) – in wood flour, in PVC and combined wood flour and PVC – is shown in the Tables 1 and 2. They give evidence that it is possible to attain a higher degree of filling (mass and volume) at the simultaneous modification of both PVC grains and wood flour particles, with silica sol. The degree of filling is much higher than that in the composites of industrial analogues of Russian manufacturers in which it is 66–100 wt. per 100 wt. of PVC. That is an essential factor influencing the cost.

The coefficient of technical-and-economic efficiency of PVC-based WPC nanomodification with silica sol  $k_{ef}=12$ .

The next to be considered are high-strength structural PCs, to be more precise the epoxide binders-based polymer composite reinforcement (PCR). The researches of the modification of epoxide binders were described earlier in [13]. The following nanomaterials were used for the modification:

1. Fine suspensions of metal-carbon nanocomposite (MC 1, 2, 3, 4) in the epoxy hardener Iso-MTGFA (produced by «Izhevsk Electromechanical Plant Kупол», JSC).
2. Solid concentrate of multilayer carbon nanotubes made by «Arkema» (France) Graphistrength C S1-25 is the CNT concentrate in organic matrix containing the monomer DGEBA, bisphenol A (the content of dispersed multilayer CNTs is 25%).

The highest indices of strength are observed in the heat treatment conditions of the binder at 130°C. The compression strength, adhesion to copper and heat resistance of epoxy binders modified with MC epoxy-carbon nanocomposites attain the peak values at 0,001 wt. % of the curing agent: strength – by 16%, adhesion to steel – by 25%, and heat resistance – by 28%.

In the modification of epoxide binders with CNT (Graphistrength C S1-25) at a rate of 0,001–0,005 wt. % the adhesion to steel increases by 18–23%, and strength – by 15%.

In the modification of epoxyamine binders the CNTs were introduced into the ED-20 resin, as the curing agents – 370U and 370UP aromatic amines («Epital», LLC) – have high viscosity and it is rather difficult to regularly distribute nanoparticles in them.

The Fig. 3 illustrates that the maximum strength is observed at the introduction of the ultra-small concentrations: for ED-20+370U, it is 145 MPa at the CNT concentration of 0,005%, for ED-20+370UP – 146 MPa at 0,007% of the binder mass at the strength of non-modified samples of 127 и 125 MPa respectively.

The construction ceramics was nanomodified by the introduction of the water soluble surfactant, an aqua solution of a craft-copolymer of acrylic polycarboxylate and polyethyl-

Таблица 2  
Table 2

Основные показатели разработанных древесно-наполненных ПВХкомпозиций  
с соотношением ПВХ/ДМ=100/100 (мас. ч.)  
Basic indices of developed wood-filled PVC composites with the ratio PVC/wood flour (WF) =100/100 (wt.)

Показатель Index	Разработанные составы Developed compositions		
	ПВХ+ДМ <sup>+1,75 м. ч. КЗ</sup> PVC+WF <sup>+1,75 wt. SS</sup>	ПВХ <sup>+0,7 м. ч. КЗ</sup> +ДМ PVC <sup>+0,7 wt. SS</sup> +WF	ПВХ <sup>+0,7 м. ч. КЗ</sup> +ДМ <sup>+1,75 м. ч. КЗ</sup> PVC <sup>+0,7 wt. SS</sup> +WF <sup>+1,75 wt. SS</sup>
Прочность при растяжении, МПа Longitudinal strength, MPa	32	28	34
Водопоглощение, % Water absorption, %	8	8,6	7,5
ПТР, г/10 мин MFI, g/10 min	0,1	0,06	0,15
Термостабильность, мин Thermostability, min	105	99	108
Истираемость, мкм Durability, μm	74	77	68
Микротвердость по Виккерсу, кгс/мм <sup>2</sup> Vickers microhardness, kgf/mm <sup>2</sup>	15,7	14,3	16,5
Максимальная степень наполнения, м. ч. Maximum degree of filling, wt.	160	180	200
Максимальная объемная доля наполнителя, % Maximum volume percent of the filler, %	80	82	84

кость эпоксидных связующих, модифицированных медьуглеродными наноккомпозитами МС, достигают максимальных значений при 0,001 мас. % от отвердителя: прочность – на 16%, адгезия к стали – на 25%, а теплоустойчивость – на 28%.

При модификации эпоксидных связующих УНТ (Graphistrength C S1-25) в количестве 0,001–0,005 мас. % адгезия к стали возрастает на 18–23%, а прочность – на 15%.

При модификации эпоксидных связующих УНТ вводились в смолу ЭД-20, так как отвердители – ароматические амины 370У и 370УП (ООО «Эпитал») имеют высокую вязкость и равномерно распределить наночастицы в них весьма сложно.

Как видно из рис. 3, максимальная прочность наблюдается при введении ультрамалых концентраций: для ЭД-20+370У отв. она равна 145 МПа при концентрации УНТ 0,005%; для ЭД-20+370УП отв. – 146 МПа при 0,007% от массы связующего при прочности немодифицированных образцов 127 и 125 МПа соответственно.

Наномодификация строительной керамики осуществлялась нами введением водорастворимого ПАВ – водного раствора привитого сополимера акрилового поликарбоната и полиэтиленгликоля, стабилизированного хлоридом натрия и содержащего 0,1% МУНТ. Этот гиперпластификатор (по классификации ПАВ – разжижителей цементных бетонов) произведен фирмой Arkema (Франция).

ПАВ, допированное МУНТ, вводили в «воду затворения» глины для получения пластической массы (теста) с влажностью 28%. Результаты введения пластификатора с МУНТ (0,01%) представлены на рис. 4.

Концентрационная кривая носит экстремальный характер [14], растет число пластичности глиняного теста. Снижается (при 0,01% УНТ) усадка сырца, растет средняя плотность сырца и черепка, причем прочность черепка при сжатии при введении ПАВ с 0,01% УНТ возрастает на 30% (табл. 3).

Было проведено наномодифицирование глиняной массы, содержащей обогащающий компонент – кварцевый песок в количестве 15%. Пластификатор, содержащий УНТ, вводили по двум вариантам: в глину и в песок. Результаты представлены в табл. 4. Введение 0,01% ПАВ с углеродными нанотрубками существенно (на 40

ene glycol, stabilized by the sodium chloride and containing 0,1% of MCNTs. This superplasticizer (according to the classification of surfactants – fluxing agents for cement concretes) is produced by Arkema (France).

The surfactant doped by MCNTs was introduced into the «gauging water» for clay for producing the plastic material (paste) with humidity of 28%. The results of plasticizer with MCNTs (0,01%) are presented in the Fig. 4.

The concentration curve is of extreme character [14], the index of clay puddle plasticity is increasing. The shrinkage of non-burnt clay is decreased (at 0,01% of CNTs), the average density of the non-burnt and burnt clay is growing, and the compression strength of the burnt clay at the introduction of surfactant with 0,01% CNTs results in a 30% increase (Table 3).

The clay mass containing an enriching component – quartz sand at the rate of 15% – was nanomodified. The plasticizer containing CNTs was introduced in two variants: into the clay and sand. The results are presented in the Table 4. The introduction of 0,01% of surfactants with carbon nanotubes results in a significant increase of the strength of the burnt clay (by 40 and 80% respectively).

The results of the industrial tests at the brickmaking plant showed that at the retention of the technology of the solid brick preparation by the method of plastic moulding the introduction of 0,01% plasticizer containing 0,1% of CNTs lets improve the mark from M100 to M175.

Thus, the high technical and economic efficiency of nanomodification of the ceramic brick with the carbon nanotubes is also attained at their introduction of only 0,01 % (wt.) without any change in the production technology. The nanomodification efficiency coefficient is  $k_{ef}=86$  at the introduction of the plasticizer with CNTs into the clay, and  $k_{ef}=171$  – into the sand.

The increase of number of the processed automobile tyres is one of the global ecological problems. Though there are many ways of their recycling, the most attractive one is the road construction, in particular, the usage of tyres recycled into crumb rubber as a component of asphalt concrete pavement. The well-known experience of «Rusnano» – the «Unirem» bitumen-rubber binder used in road pavement in The Skolkovo Innovation Center – did not show any beneficial effect. In 1,5–2 years the pavement began to fail. We see



Таблица 3  
Table 3

Влияние УНТ на свойства сырца и черепка  
The influence of CNTs on the properties of the non-burnt and burnt clay

Содержание пластификатора сверх мас. % The content of plasticizer above the mass, %	Средняя усадка, % Average shrinkage, %		Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup> Average density, kg/m <sup>3</sup>		Средняя прочность при сжатии, МПа Average compressive strength, MPa
	сырец non-burnt clay	черепок burnt clay	сырец non-burnt clay	черепок burnt clay	
–	9,9	11	1680	1690	35,7
Arkema 0,01%	6,9	12,1	1770	1910	45

Таблица 4  
Table 4

Влияние способов наномодифицирования на свойства глиняного сырца и обожженного черепка  
The influence of nanomodification methods on the properties of the non-burnt and burnt clay

Способ введения пластификатора Plasticizer introduction method	Содержание глины, % Clay content, %	Содержание песка, % Sand content, %	Содержание пластификатора Arkema сверх мас. % «Arkema» plasticizer content above the mass %	Средняя усадка, % Average shrinkage, %		Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup> Average density, kg/m <sup>3</sup>		Средняя прочность при сжатии, МПа Average compressive strength, MPa
				сырец non-burnt clay	черепок burnt clay	сырец non-burnt clay	черепок burnt clay	
Введение в глину Introduction into the clay	85	15	–	5,9	10,6	1790	1870	30
	85	15	0,01	7,2	11,8	1790	1800	42
Введение в песок Introduction into the sand	85	15	0,01	6	11,8	1840	1850	54

и 80%) увеличивает прочность обожженного черепка, соответственно варианту введения модификатора.

Результаты промышленных испытаний на кирпичном заводе показали, что при сохранении технологии получения полнотелого кирпича методом пластического формования введение 0,01% пластификатора, содержащего 0,1% УНТ, позволило увеличить марку с М100 до М175.

Таким образом, высокая техническая и экономическая эффективность наномодификации керамического кирпича углеродными нанотрубками достигается при их введении также всего 0,01% (мас.) без изменения технологии производства. Коэффициент эффективности наномодифицирования  $k_{ef}=86$  при введении пластификатора с УНТ в глину и  $k_{ef}=171$  – в песок.

Одной из экологических проблем во всем мире является рост объема отработанных автомобильных шин. Хотя существует множество путей их утилизации, наиболее привлекательным является дорожное строительство, а именно использование переработанных в резиновую крошку шин в качестве компонента дорожных покрытий из асфальтбетона. Известный опыт «РОСНАНО» – битумно-резиновое вяжущее «Унирем», примененное в покрытии дороги в Сколково, не дал положительного результата: начало разрушения покрытия наступило через полтора–два года. Авторы предлагают более эффективный путь получения битумно-резинового вяжущего – это девулканизация по серным «мостикам» резиновой крошки, смешанной с расплавом битума [15]. В качестве девулканизирующего агента опробован кремнезоль, описанный выше.

На рис. 5 показаны концентрационные зависимости гель-фракции (оставшегося сшитого вулканизата) в присутствии девулканизирующих агентов (ДА): неозона (1), ацетонанила (2), кремнезоля (3). Видна наиболее высокая девулканизирующая способность кремнезоля при 0,1% (мас.).

Из рис. 6 видно, что эластичность битум-полимерных композиций с девулканизатами достигает наибольших значений при их концентрации 0,1 мас. %, в том числе и кремнезоля (кривая).

a more efficient way of producing the bitumen-rubber binder which is devulcanization of the crumb rubber, mixed with bitumen melt, by sulfur «bridges» [15]. The above described silica sol was tested as a devulcanizing agent.

The Fig. 5 shows the concentration dependences of the gel-fraction (of the retained crosslinked vulcanizate) over the devulcanizing agents (DA): neozone (1), acetone anil (2), silica sol (3). The highest devulcanization capacity of the silica sol at 0,1% (wt.) is observed.

The Fig. 6 shows that the elasticity of bitumen-polymer compounds with devulcanizates attains its peak values at their concentration of 0,1 wt. %, including the silica sol (curve 3).

The Table 5 shows the technical characteristics of the road bitumen (BND 90/130) and its modifications with the crumb rubber (CR) and CR+DA (silica sol and neozone). The high efficiency of the bitumen modification with the CR devulcanizates – silica sol (composition 3) and neozone (composition 4) – is observed, which is evident from the significant increase of heat resistance ( $T_s$ ), elasticity ( $E_{25}$  and  $E_0$ ) and freeze thaw resistance (brittle point).

The cement concrete is the main construction material all over the world and, therefore, a lot of researches are dedicated to its nanomodification. The results are published in journals including the «Stroitel'nye Materialy» Journal (see References in [1]). The binder – Portland cement – is the first to be modified, as it essentially determines the technological properties of the concrete mix and performance and technical properties of the solidified stone (being a matrix which is a continuous phase of the concrete conglomerate).

The Table 6 presents the technical characteristics of the industrially produced silica sols used in this research for the nanomodification of the Portland cement CEM I 42,5B («Mordovcement», JSC).

The common pattern of the influence of the KZ-TM (introduced with the superplasticizer) on the 24 hours strength  $R_1^c$  (MPa) of the cement stone (Fig. 7) is evident in the «acute» extreme dependence with the maximum at 0,001 wt. % of cement. The strength gain ( $\Delta R_1^c$ ) is 48%; the efficiency of modification is evident ( $k_{ef}=592$ ).

Таблица 5  
Table 5

Свойства битума и разработанных битум-полимерных вяжущих  
The properties of bitumen and developed bitumen-polymer binders

Состав, м. ч. Content, wt.	$T_p, ^\circ\text{C}$ $T_s, ^\circ\text{C}$	$P_{25}$ $P_{25}$	$P_0, 0,1 \text{ мм}$ $P_0, 0,1 \text{ mm}$	$D_{25}, \text{ см}$ $D_{25}, \text{ cm}$	$D_0, \text{ см}$ $D_0, \text{ cm}$	$\Theta_{25}, \%$ $E_{25}, \%$	$\Theta_0, \%$ $E_0, \%$	$T_{xp}$ по Фраасу, $^\circ\text{C}$ Fraas brittle point, $^\circ\text{C}$
БНД 90/130 Bitumen BND 90/130	44	97	50	95	0	13	–	-19
БНД 90/130 – 100; РК -20 Bitumen BND – 100; CR -20	58	56	15	14	0,5	55	65	-21
БНД 90/130 – 100; РК -20; кремнезоль – 0,1 Bitumen BND – 100; CR -20; Silica sol – 0,1	76	50	31	7	5	79	75	-35
БНД 90/130 – 100; РК -20; неозон – 0,1 Bitumen BND – 100; CR -20; Neozone – 0,1	76	45	36	9,7	5	83	73	-33

PK – резиновая крошка, Tr – температура размягчения, П – пенетрация, Д – дуктильность, Э – эластичность.  
CR – crumb rubber; Ts – softening temperature; P – penetration; D – ductility; E – elasticity.

В табл. 5 показаны дорожно-технические свойства битума БНД90/130 и его модификаций с резиновой крошкой (РК) и РК+ДА (кремнезоль и неозон). Видна высокая эффективность модификации битума девулканизатами РК – кремнезоль (состав 3) и неозоном (состав 4), что проявляется в существенном увеличении теплостойкости ( $T_p$ ), эластичности ( $\Theta_{25}$  и  $\Theta_0$ ) и морозостойкости ( $T_{xp}$ ).

Цементный бетон – главный конструкционный строительный материал во всем мире и потому его наномодифицированию посвящено множество исследований, результаты которых опубликованы в том числе и в журнале «Строительные материалы» (см. список литературы в [1]). В первую очередь модифицируется вяжущее – портландцемент, так как оно в основном определяет (будучи матрицей – непрерывной фазой бетонного конгломерата) технологические свойства бетонной смеси и эксплуатационно-технические – отвердевшего камня.

В табл. 6 представлена техническая характеристика промышленно выпускаемых кремнезелей, используемых в данной работе для наномодифицирования портландцемента ЦЕМ I 42,5Б (ОАО «Мордовцемент»).

Общая закономерность влияния КЗ-ТМ (вводимого с суперпластификатором) на суточную прочность  $R_1^c$  (МПа) цементного камня (рис. 7) проявляется в виде «острой» экстремальной зависимости с максимумом при 0,001 мас. % от массы цемента.

Прирост прочности при этом ( $\Delta R_1^c$ ) равен 48% – эффективность наномодификации налицо ( $k_{ef}=592$ ).

**Общие выводы**

1. Общей закономерностью влияния нанодобавок различной химической природы: углеродных, металлоуглеродных, оксидов кремния и алюминия на строительные материалы различного химического строения и состава (полимерные, линейные и сетчатые, битумно-полимерные, керамика и цементные вяжущие) является резко выраженная экстремальная концентрационная зависимость технических свойств (прочности и др.) с максимумом при сотых и тысячных долях процента.

Таблица 6  
Table 6  
Характеристика промышленных кремнезелей марки КЗ-ТМ (г. Казань)  
The characteristics of industrial silica sols of the KZ-TM mark (Kazan)

Показатели Indices	КЗ-ТМ-15 KZ-TM-15	КЗ-ТМ-20 KZ-TM-20	КЗ-ТМ-30 KZ-TM-30
Концентрация $\text{SiO}_2$ , мас. % $\text{SiO}_2$ concentration, wt. %	15,1	20,3	29,85
Концентрация $\text{Na}_2\text{O}$ , мас. % $\text{Na}_2\text{O}$ concentration, wt. %	0,48	0,267	0,346
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ Specific surface area, $\text{m}^2/\text{g}$	437,8	314,2	420
Силикатный модуль Silicate modulus	35,7	75,9	75,9
Кинематическая вязкость, ССТ Kinematic viscosity, cSt	2,8	3,2	4,58

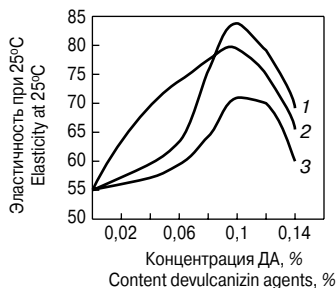


Рис. 6. Зависимость эластичности битумно-полимерных композиций при 25 $^\circ\text{C}$  от концентрации девулканизирующих агентов: 1 – композиция с неозоном; 2 – с ацетонанилом; 3 – с кремнезолью

Fig. 6. Dependence of elasticity of bitumen-polymer compositions at 25 $^\circ\text{C}$  on the concentration of devulcanizing agents: 1 – composition with neozone; 2 – with acetone anil; 3 – with silica sol

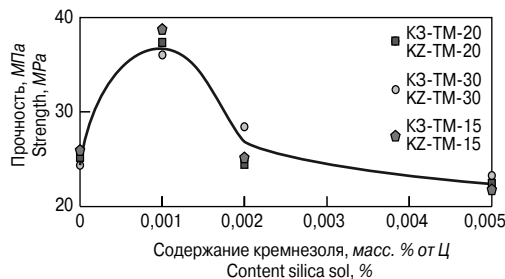


Рис. 7. Зависимость суточной прочности цементного камня  $R_1^c$  (ЦЕМ I 42,5Б) от концентрации кремнезелей

Fig. 7. Dependence of 24 hours strength of the cement stone  $R_1^c$  (CEM I 42,5B) on the concentration of silica sols

**Conclusions**

1. The common pattern of the influence of nanoaddmixtures of different chemical nature (carbon, metal-carbon, silicon and aluminum oxides) on the construction materials of different chemical structure and composition (polymeric, linear and grid, bitumen-polymer materials, ceramics and cement binders) is the distinct extreme concentration dependence of technical properties (strength, etc.) with the maximum at the hundredths and thousandths of percent.
2. Evidently, the surface interactions (adsorptive, chemisorptive) of the matrix substance with nanoparticles, whose contribution of their properties into the compos-

2. В основе эффектов наномодификации лежат, по-видимому, поверхностные взаимодействия (адсорбционные, хемосорбционные) вещества матрицы с наночастицами, вклад собственных свойств которых в свойства композита ничтожен.
3. Высокая технико-экономическая эффективность применения наноразмерных частиц для модификации строительных материалов не вызывает сомнения, так как сверхмалые дозы НЧ, даже в случае их высокой стоимости, «перекрывают» последнюю положительными эффектами изменения технологических и эксплуатационно-технических свойств полученного нанокompозита.

#### Список литературы

1. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // *Строительные материалы*. 2014. № 11. С. 47–49.
2. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.
3. Аскадский А.А., Матвеев Ю.Н. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
4. Баженов Ю.М., Королев Е.В. Оценка технико-экономической эффективности нанотехнологий в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2009. № 6. С. 66–67.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
6. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
7. Комохов П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита // *Строительные материалы*. 2006. № 9. С. 14–15.
8. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Корженко А.А., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками // *Строительные материалы*. 2011. № 2. С. 47–51.
9. Хозин В.Г., Низамов Р.К. Полимерные нанокompозиты строительного назначения // *Строительные материалы*. 2009. № 8. С. 32–35.
10. Михайлов Ю.А. Полимерные нанокompозиционные материалы // *Полимерные материалы*. 2009. № 7. С. 10–13.
11. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Исследование поливинилхлоридных композиций с углеродными нанотрубками // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2011. № 3. 12. (<http://www.nanobuild.ru>).
12. Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Применение в рецептуре древесно-полимерного композита наномодифицированного поливинилхлорида // *Известия КГАСУ*. 2013. № 2 (24). С. 226–232.
13. 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.
14. Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация глинистых масс пластифицирующими добавками. *Научные технологии и инновации (XXI научные чтения): Материалы юбилейной Международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова*. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. С. 46–49.
15. Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Макаров Д.Б., Харитонов В.А., Хакимуллин Ю.Н. Битум-полимерные вяжущие строительного назначения // *Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал*. 2014. № 2. С. 27–35. (<http://polymer.kgasu.ru>).

ite properties is minor, underlie the nanomodification effect.

3. The high technical and economic efficiency of nanoscale particles application for construction materials modification is out of question, as very low doses of NPs, even if there price is high, «cover» the latter by the beneficial effects of change of technological, performance and technical properties of the produced nanocomposite.

#### References

1. Korolev E.V. Nanotechnology in material science. Analysis of achievements and current state. Ways of development. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 11, pp. 47–79. (In Russian).
2. Van Krevelen D.V. Svoistva i chimicheskoye sostoyaniye polimerov [Properties and chemical state of polymers]. Moscow: Khimiya. 1976. 416 p.
3. Askadskii A.A., Matveev Yu.N. Chimicheskoye stroeniye i phizicheskiye svoistva polymerov [Polymer structure and physical properties of polymers]. Moscow: Khimiya. 1983. 248 p.
4. Bazhenov Yu.M., Korolev E.V. Estimation of technical and economic efficiency of nanotechnologies in building materiology. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 6, pp. 66–67. (In Russian).
5. Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostructure, nanotechnology [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology]. Moscow: Phizmatlit. 2005. 416 p.
6. Khozin V.G. Usileniye epoksidnykh polimerov [Strengthening of epoxy polymers]. Kazan: Dom Pechati. 2004. 446 p. (In Russian).
7. Komokhov P.G. Sol-gel as a conception of the cement composite nanotechnology. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2006. No. 9, pp. 14–15. (In Russian).
8. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A.A., Burianov A.F., Pudov I.A., Lushnikova A.A. Modification of cement concretes with multilayer carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 2, pp. 47–51. (In Russian).
9. Khozin V.G., Nizamov R.K. Polymer nanocomposites for construction purpose. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2009. No. 8, pp. 32–35. (In Russian).
10. Mikhailov Yu.A. Polymer nanocomposite materials. *Polymer materials*. 2009. No. 7, pp. 10–13. (In Russian).
11. Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A. Nizamov R.K., Khozin V.G. Research of PVC compound with carbon nanotubes. *Nanotechnologies in Construction: Scientific Internet Journal*. 2011. No. 3, pp. 13–24. (<http://www.nanobuild.ru>).
12. Burnashev A.I., Asrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K. Using of the nanomodified polyvinylchloride in wood-polymer composite's receipt. *Izvestiya KSUAE*. 2013. No. 2 (24), pp. 226–232. (In Russian).
13. Khozin V.G., Starovoitova I.A., Maisuradze N.V., Zykova E.S., Khalikova R.A. Korzhenko, A.A., Trineeva V.V., Yakovlev. G.I. Nanomodification of polymer binders for constructional composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 2, pp. 4–10. (In Russian).
14. Bogdanov A.N., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G. Modification of clay mass by plasticizing admixtures. *High technologies and innovations – XXI scientific conference: Proceedings of the anniversary international scientific and practical conference dedicated to the 60th anniversary of BSTU named after V.G. Shukhov*. Belgorod. 2014. pp. 46–49. (In Russian).
15. Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimullin Yu.N., Makarov D.B., Kharitonov V.A. Bitumen-polymer bindings for building. *Polymers in construction: scientific Internet-journal*. 2014. No. 2, pp. 27–35. (<http://polymer.kgasu.ru>). (In Russian).

УДК 691.328.43:6–022.532

К.А. САРАЙКИНА<sup>1</sup>, магистр техники и технологии по направлению «Строительство» (Ksenya\_s2004@mail.ru),  
В.А. ГОЛУБЕВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук; Г.И. ЯКОВЛЕВ<sup>2</sup>, д-р техн. наук (jakowlew@udm.net);  
С.А. СЕНЬКОВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук (ssa@cems.pstu.ru); А.И. ПОЛИТАЕВА<sup>2</sup>, магистрант 2-го курса

<sup>1</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29)

<sup>2</sup> Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова (426069, Удмуртская Республика,  
г. Ижевск, ул. Студенческая, 7)

## Наноструктурирование цементного камня при дисперсном армировании базальтовым волокном

В современном строительстве наиболее широкое распространение получил цементный бетон. Однако данный композит характеризуется рядом негативных параметров, среди которых низкие предельные деформации при растяжении. Для увеличения их показателей, а также для повышения стойкости к истиранию, скалыванию и ударным воздействиям возможно применение различных технологических приемов, среди которых наиболее перспективным методом можно считать дисперсное армирование цементной матрицы базальтовыми волокнами. Для повышения стойкости базальтового волокна в сильнощелочной среде выдвинута гипотеза о целесообразности введения в смесь дисперсии модифицированных углеродных нанотрубок (МУНТ). Представлены результаты микроскопического анализа структуры цементно-песчаного раствора при совместном введении базальтовых волокон и дисперсии МУНТ, которые показывают, что, несмотря на недостаточную однородность дисперсии МУНТ, в зоне контакта цементного камня, базальтового волокна и нанотрубок кристаллизуются плотные новообразования, улучшается сцепление цементного камня с базальтовым волокном, уменьшаются усадочные трещины.

**Ключевые слова:** дисперсное армирование, базальтовые волокна, углеродные нанотрубки, модификация, усадочные деформации.

K.A. SARAİKINA<sup>1</sup>, Master of Engineering and Technology in Construction (Ksenya\_s2004@mail.ru); V.A. GOLUBEV<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering);  
G.I. YAKOVLEV<sup>2</sup>, Doctor of Sciences (Engineering) (jakowlew@udm.net); S.A. SEN'KOV<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering) (ssa@cems.pstu.ru);  
A.I. POLITAEVA<sup>2</sup>, Undergraduate

<sup>1</sup> Perm State National Research Polytechnic University (29, Komsomolskiy Avenue, Perm, 614990, Russian Federation)

<sup>2</sup> Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

### Nanostructuring of Cement Stone at Disperse Reinforcing with Basalt Fiber

Cement concrete is the most widely distributed material in the present construction. But this composite is characterized by a series of negative parameters, low ultimate tensile strains are among them. To improve their performance and also to increase the resistance to abrasion, chilling, and impact actions it is possible to apply various techniques, disperse reinforcement of the cement matrix with basalt fiber is the most prospective method among them. To increase the resistance of basalt fiber to a strongly alkali environment a hypothesis about the reasonability to introduce the dispersion of modified carbon nanotubes (MCNT) into the mix has been put forward. Results of the microscopic analysis of the structure of cement-sand mortar in the course of joint introduction of basalt fibers and MCNT dispersion are presented; they show that, despite the lack of homogeneity of the MCNT dispersion, a dense new growth is crystallized, the adhesion of the cement stone with basalt fiber is improved, and shrinkage cracks are reduced in the zone of the contact of cement stone, basalt fiber, and nanotubes.

**Keywords:** disperse reinforcement, basalt fiber, carbon nanotubes, modification, shrinking deformations.

Во второй половине прошлого столетия в области конструкционного материаловедения получило развитие новое направление, связанное с созданием эффективных композиционных (композитных) материалов, получающих затем широкое распространение в технике.

Области технического использования композиционных материалов весьма обширны, от автомобилестроения, авиационной и космической техники до искусственных костей, бытовых аксессуаров и спортивного инвентаря. Основой этих материалов являются металлические, полимерные, керамические и другие подобные разновидности матриц, для которых в качестве армирующих компонентов используются высокопрочные искусственные наполнители органического и неорганического происхождения [1].

Желаемый комплекс свойств в композиционных материалах достигается, как правило, не за счет создания какого-то нового вещества, а за счет удачного сочетания в одном материале известных веществ. Выгоды от применения таких композиций очевидны — материал с новым сочетанием свойств не надо заново разрабатывать и налаживать его производство. Еще одно важное достоинство композитов — относительно низкая стоимость, она исходит из невысокой стоимости применяемых наполнителей — здесь часто пригодны даже техногенные материалы. Кроме того, наполнитель экономит связующее вещество [2].

In the second half of the last century in the field of structural materials science has developed a new direction associated with the creation of effective composite (composite) materials are currently receiving widespread in the technic.

Fields of the technical using of composite materials are extensive: from the automotive, aviation and space technology to artificial bones, household accessories and sports equipment. The basis of these materials is metal, polymer, ceramic and other similar species matrices for which the reinforcing components are used high-strength organic and inorganic fillers [1].

Necessary properties in the composites achieved, as a rule, not by creating of a new substance, and due to the successful combination of a single material of known substances. Benefits of using such compositions are obvious — the new material combination of properties is not necessary to re-establish and develop its production. Another important advantage of composites is a relatively low cost, it comes from the low cost using fillers — man-made materials often suitable. Further, the binder excipient saves [2].

Building is one of the most material and energy-intensive industrial activity around the world. The most accessible and widely used material in the construction is a cement concrete with the necessary technological properties in the molding designs, and it could serve a basis for the creation of effective

Строительство представляет одну из наиболее материало- и энергоемких отраслей производственной деятельности во всем мире. Наиболее доступным и широко применяемым материалом в строительстве является цементный бетон, обладающий необходимыми технологическими свойствами при формировании конструкций, и именно бетон мог бы служить основой для создания эффективных разновидностей композиционных материалов, приемлемых в строительном производстве.

Бетон обладает определенными специфическими свойствами, характеризующими его как хрупкое твердое тело с химически активной щелочной средой, возникающей в его структуре в процессе гидратации портландцемента. Бетон является гетерогенным материалом с весьма неоднородной структурой его строения. Предельные деформации бетона при растяжении существенно ниже, чем, например, у стали, стекла и полимерных материалов. Эти свойства бетона определяют необходимость решения задач современного материаловедения, относящихся к установлению оптимальных условий совмещения цементной матрицы с различными видами армирующих компонентов, технические характеристики которых (прочность, модуль упругости, предельные деформации при растяжении, сопротивление к воздействиям щелочной среды) изменяются в широком диапазоне [1].

Ликвидировать образование трещин в бетоне можно несколькими способами, например вторичным армированием, которое в конструкционном цементном бетоне осуществляется стальной арматурой, либо дисперсным армированием цементной матрицы в бетоне с помощью полипропиленовых, стеклянных, базальтовых или металлических волокон. Одним из прогрессивных и перспективных способов представляется использование базальтового волокна при вторичном армировании. Данный способ является дополнительным при использовании пространственного арматурного каркаса из стали, позволяя сэкономить металл.

Основные преимущества волокна, применяемого для вторичного армирования, связаны со снижением расслаиваемости бетонной смеси и образования усадочных трещин в процессе твердения бетона. Кроме того, бетонам с использованием волокна для дисперсного армирования присущи такие свойства, как повышенная устойчивость к истиранию, скалыванию и ударным воздействиям, пониженная проницаемость, повышенная долговечность в условиях замораживания-оттаивания.

Структура бетона с применением базальтовых волокон (базальтоцемента) близка к структуре цемента, армированного стальной сеткой. Однако базальтоцемент обладает более высокой прочностью и деформативностью, так как армирующее его базальтовое волокно обеспечивает большую однородность армирования цементного камня, а само базальтовое волокно обладает более высокой прочностью (1800–2500 МПа), чем стальная сетка. Кроме того, базальтоцемент может переносить большие упругие деформации, потому что базальтовое волокно не имеет пластических деформаций при растяжении, а по модулю упругости превосходит сталь [3].

Изготовленное из горных пород, базальтовое волокно не вступает в реакцию с кислотами и водой, однако его недостаточная стойкость к воздействию щелочной среды в большинстве случаев является препятствием в широком применении для армирования цементных бетонов.

К настоящему времени единого мнения о механизме разрушения базальтовых стекол щелочами не существует. Некоторые исследователи считают [4], что действие щелочных растворов сводится к постепенному растворению стекла начиная с его поверхности, без образования защитной пленки. Предполагается, что если катионы щелочного раствора образуют с продуктами разрушения стекла нерастворимые в щелочной среде соеди-

varieties of composite materials that are acceptable in the construction industry.

Concrete has certain specific properties that characterize it as a brittle solid with reactive alkaline medium, resulting in its structure during the hydration of Portland cement. Concrete is a heterogeneous material with a very non-homogeneous structure its morphology. Limit concrete tensile deformation is significantly lower than, for example, steel, glass and polymeric materials. These properties of concrete necessitate solving problems of modern materials relating to the establishment of optimal conditions for combining the cement matrix with different types of reinforcement components, specifications which (strength, modulus of elasticity, limiting tensile strain, alkali resistance) vary over a wide range [1].

The formation of cracks in the concrete eliminate in several ways, for example, a secondary reinforcement, which are contraction of cement concrete the steel reinforcement or particulate reinforcement for polypropylene, glass, metal or basalt fibers. One of the most progressive and promising methods is the use of basalt fiber in the secondary reinforcement. This method is optional when using spatial reinforcement cage made of steel, saving metal.

The main benefits of reinforced basalt fiber associated with reduced peelability and concrete shrinkage cracking during curing of the concrete. In addition, the basalt fiber concrete inherent properties such as increased resistance to abrasion, chipping and shock effects, low permeability, increased durability under freeze-thaw cycles.

The structure of basalt fiber concrete close to the steel reinforced cement structure. However basalt fiber concrete has higher strength and deformability, as reinforcing basalt fiber provides greater uniformity of cement stone and basalt fiber has a high strength (1800–2500 MPa) than steel mesh. Furthermore, basalt fiber concrete can carry large elastic deformation because the basalt fiber hasn't tensile plastic strain, and modulus of elasticity than steel [3].

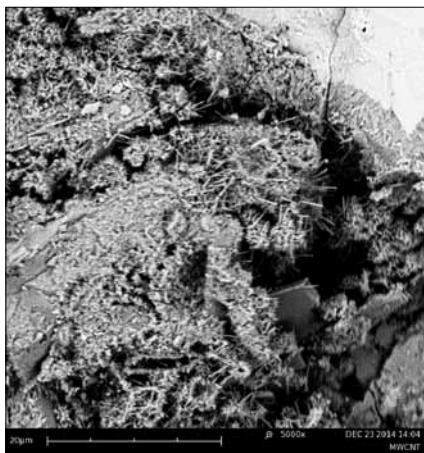
Made of rocks, basalt fiber doesn't react with acids and water, but the low alkali resistance of basalt fiber in most cases is an obstacle to the widespread use of basalt fibers for reinforcement of cement concrete.

At the present moment no consensus on the mechanism of alkali basalt glasses destruction doesn't exist. Some researchers consider [4], that the action of alkaline solutions amounts to the gradual dissolution of the glass from its surface, without forming a protective film. Assumed that, when cations of the alkaline solution form with breakage products in alkaline environment insoluble compound, on the surface of the glass film is formed, further retarding its destruction.

Another point of view is to ensure that the solutions of alkalis, reacting silica framework constituting the fiber glass is completely dissolved [5].

On the basis of previous research by the authors [6] found that sheath occurs around the fiber at the interface the interaction of basalt glass and cement paste. It consists of products of the interaction. It should be noted that the structure of neoplasm is microcrystalline, solid, short-cubic shapes. At the same time, the chemical and phase composition of tumors correspond to hydrosilicates, hydroaluminates, hydroferrite of calcium, which are formed at minerals hydration of Portland cement. However, the fiber can be easily separated from the shell, thus, the adhesion of the sheath to the fiber is lower than the cement stone, whereby basalt fiber can't work as a reinforcing component that enhances crack resistance. Thus, for the application of particulate reinforcement must ensure the preservation of basalt fibers in an alkaline environment and improve the adhesion of the fibers with the cement stone.

In the analysis of existing methods of protection basalt fiber leach [7–10] that the above method is very time



**Рис. 1.** Микроструктура гидратированного цементно-песчаного раствора в контрольном образце (увеличение  $\times 5000$ )

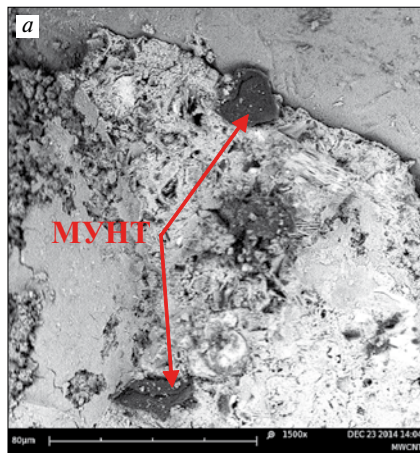
**Fig. 1.** The microstructure of hydrated cement-sand mortar in the control sample (magnification  $\times 5000$ )

нения, то на поверхности стекла формируется пленка, тормозящая его дальнейшее разрушение.

Другая точка зрения сводится к тому, что растворы щелочей, реагируя с кремнеземом, составляющим каркас волокна, растворяют стекло полностью [5].

На основании ранее проведенных исследований [6] установлено, что при взаимодействии базальтового стекловолокна и цементного камня на границе раздела сред вокруг волокна возникает оболочка, состоящая из продуктов взаимодействия. Необходимо отметить, что структура новообразований микрокристаллическая, массивная, кубической или короткопризматической формы. При этом и химический, и фазовый составы новообразований соответствуют гидросиликатам, гидроалюминатам и гидроферритам кальция, формирующимся при гидратации минералов портландцемента. Однако волокно легко отделяется от оболочки, следовательно, адгезия этой оболочки к волокну ниже, чем к цементному камню, вследствие чего базальтовое волокно как армирующий компонент, повышающий трещиностойкость, работать не может. Таким образом, для применения дисперсного армирования необходимо обеспечить сохранность базальтового волокна в щелочной среде и улучшить сцепление волокна с цементным камнем.

При анализе существующих способов защиты базальтового волокна от выщелачивания [7–10] установлено,



**Рис. 2.** Структура цементного камня с углеродными нанотрубками (черные включения): а – в зоне граничного слоя между цементным камнем и заполнителем; б – частично гидратированная частица клинкера в окружении гидроксида кальция

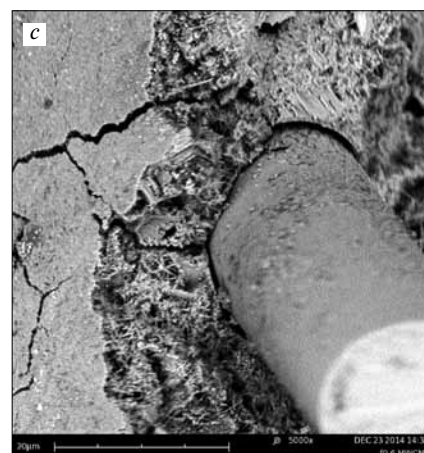
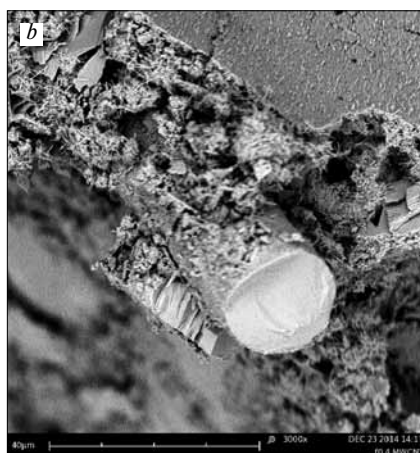
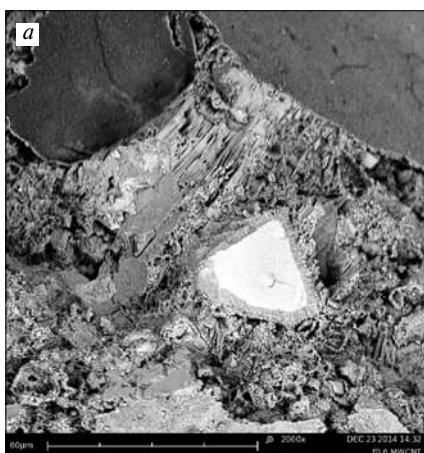
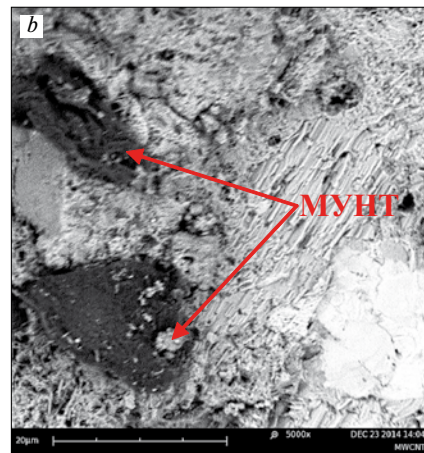
**Fig. 2.** Structuring of cement stone-walled carbon nanotubes (black inclusions): a – in the area of the boundary layer between the cement stone and aggregate, b – partially hydrated particles clinker surrounded by calcium hydroxide

consuming and difficult to perform, their use is, of course, entail a reduction in the production of basalt fiber. Thus, the question of creating an effective way to protect basalt fiber is still open.

The hypothesis of the authors [11] is the possibility of working together to achieve a cement stone and basalt fiber reinforcement by the introduction of the fiber-reinforced concrete mixture dispersion of multi-walled carbon nanotubes. Introduction of a dispersion of carbon nanotubes leads to the structuring of the cement matrix. It forms a dense concrete shell a dense defect-free surface on solids (including cement particles, fillers) that provides a better adhesion on their surface [12].

To verify this hypothesis were carried out investigation of the structure of cement-sand mortar, modified multiwall carbon nanotubes (MWCNT) and basalt fiber. It was assumed that the structuring of the cement matrix after introduction of the dispersion of carbon nanotubes leads to the formation of a dense coating with a thickness of 1 to 5 micron crystalline morphology oriented vertically to the surface of the solid phase.

In the analysis of the microstructure of the cement stone determined that the absence in the composition of sample dispersion of multiwalled carbon nanotubes, hydration of the cement clinker (Fig. 1) is the classical case to form acicular calcium hydrosilicates.



**Рис. 3.** Микроструктура цементного камня, модифицированного базальтовым волокном и МУНТ: а – состояние граничных слоев; б, с – уплотнение структуры цементного камня по поверхности базальтового волокна

**Fig. 3.** Microstructure of cement stone are modified of basalt fiber and MWCNT: a – the state of the boundary layer; b, c – seal structure of cement stone on the surface of basalt fiber

что они весьма трудоемки и сложны в исполнении, их применение, несомненно, повлечет за собой снижение технологичности производства базальтового волокна. Таким образом, вопрос создания эффективного способа защиты базальтового волокна до сих пор остается открытым.

Авторами [11] была выдвинута гипотеза о возможности достижения совместной работы цементного камня и армирующего базальтового волокна путем введения в состав фибробетонной смеси дисперсии многослойных углеродных нанотрубок. Введение дисперсии углеродных нанотрубок приводит к структурированию цементной матрицы в плотных бетонах с образованием плотной бездефектной оболочки по поверхности твердых фаз (включая частицы цемента, наполнителей и заполнителя), обеспечивающей лучшее сцепление с их поверхностью [12].

Для проверки выдвинутой гипотезы были проведены исследования структуры цементно-песчаного раствора, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ) и базальтовым волокном. Предполагалось, что структурирование цементной матрицы после введения дисперсии углеродных нанотрубок приведет к формированию плотной оболочки толщиной от 1 до 5 мкм с морфологией кристаллогидратов, ориентированных вертикально к поверхности твердой фазы.

При анализе микроструктуры цементного камня установлено, что при отсутствии в составе образца дисперсии многослойных углеродных нанотрубок гидратация цементного теста (рис. 1) идет по классической схеме с формированием игольчатых гидросиликатов кальция.

В ходе изучения структуры образца, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками, обнаружено, что используемая дисперсия недостаточно однородна, на снимках микроструктуры отчетливо видны коагулированные частицы МУНТ (рис. 2).

На представленных снимках микроструктуры модифицированных образцов отмечены скопления гранул МУНТ в контакте с частицами портландцемента. На рис. 2, *b* отчетливо видна частица портландцемента в окружении блоков из пластинок гидроксида кальция, что позволяет говорить об интенсификации выщелачивания цементного клинкера в присутствии углеродных нанотрубок. При этом отмечаются значительно меньшие усадочные трещины как в цементном камне, так, на граничных слоях с поверхностью заполнителя (рис. 2, *a*).

При изучении структуры цементно-песчаных образцов, модифицированных базальтовым волокном и дисперсией многослойных углеродных нанотрубок, установлено, что, несмотря на отсутствие качественной дисперсии МУНТ, вокруг базальтового волокна формируются уплотненные структуры, прежде всего из гидроксида кальция (рис. 3).

Как видно из снимков, в присутствии МУНТ улучшается сцепление как с заполнителем (рис. 3, *a*), так и с

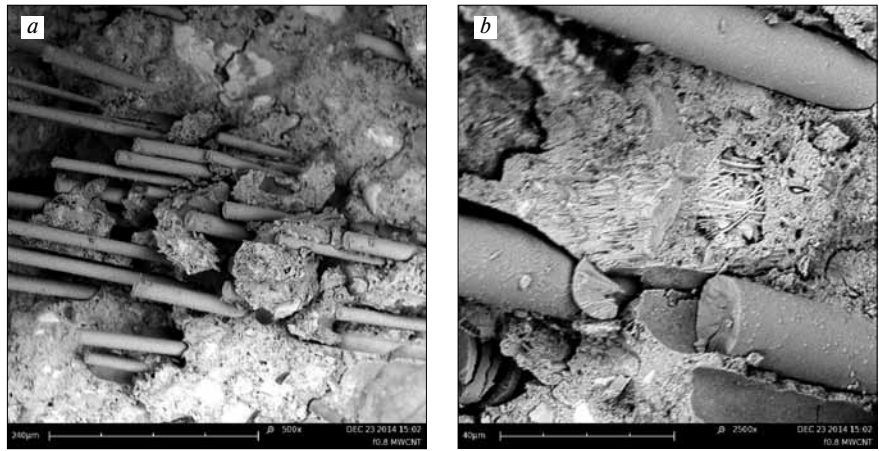


Рис. 4. Микроструктура цементного камня, армированного базальтовым волокном (0,8% от массы цемента) в сочетании с дисперсией МУНТ: *a* – неоднородное распределение волокон; *b* – фрагмент микроструктуры при увеличении  $\times 2500$

Fig. 4. The microstructure of cement stone, basalt fiber reinforced (0,8% of cement weight) in combination with MWCNT dispersion: *a* – an inhomogeneous distribution of the fibers; *b* – a fragment of the microstructure at 2500 magnification

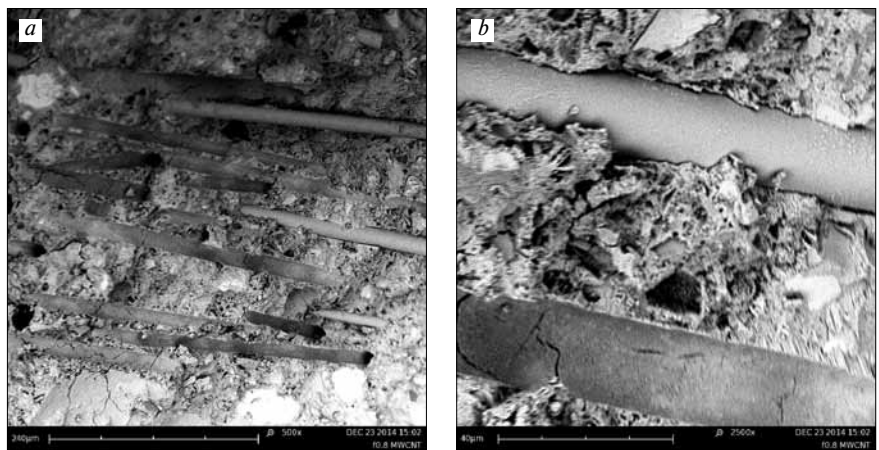


Рис. 5. Микроструктура цементного камня, модифицированного базальтовым волокном и МУНТ: *a* – скол цементного камня со следами от базальтового волокна; *b* – фрагмент микроструктуры при увеличении  $\times 2500$

Fig. 5. Microstructure of cement stone are modified of basalt fiber and MWCNT: *a* – chipped of cement stone with traces of basalt fiber; *b* – a fragment of the microstructure at 2500 magnification

In examining the structure of the sample, the modified layered carbon nanotubes, has been found that the used dispersion is not enough homogeneous, in the microstructure images clearly visible coagulated particles of MWCNT (Fig. 2).

The images of the microstructure of the modified samples marked accumulation of MWCNT granules in contact with Portland cement particles. Fig. 2, *b* clearly shows the Portland cement particle surrounded blocks platelets of calcium hydroxide, which allows us to intensify leaching of the cement clinker in the presence of carbon nanotubes. It was noted significantly lower shrinkage cracks in the cement stone and at the boundary layers to the surface of filler (Fig. 2, *a*).

In research the structure of the cement-sand samples modified basalt fiber and multi-walled carbon nanotube dispersion found that despite the lack of good quality MWCNT dispersion around the basalt fiber densified structure are formed, primarily of calcium hydroxide (Fig. 3).

As seen from the images, in the presence of MWCNT improved traction with filler (Fig. 3, *a*) and with basalt fiber the surface (Fig. 3, *b*, *c*), reduced shrinkage cracks, greatly compacted of cement stone structure. The optimum concentration of basalt fibers in cement systems is 0,3–0,4%

поверхностью базальтового волокна (рис. 3, *b, c*), уменьшаются усадочные трещины, существенно уплотняется структура цементного камня.

Оптимальная концентрация базальтовых волокон в представленных системах составляет 0,3–0,4% от массы цемента. При большем содержании армирующего волокна (до 0,8% от массы цемента) наблюдается комкование смеси, волокна неравномерно распределяются по объему цементного камня (рис. 4, *a, b*).

Однако и в случае неравномерного распределения волокон их поверхность покрыта плотными новообразованиями, преимущественно гидроксидом кальция. На рис. 5 представлены характерные снимки следов от поверхности базальтового волокна, показывающие практически полное покрытие поверхности базальтового волокна новообразованиями.

Анализируя снимки микроструктуры модифицированных цементно-песчаных образцов, можно говорить о существенном влиянии дисперсии МУНТ на морфологию новообразований в областях непосредственного контакта МУНТ с формирующимся цементным камнем и базальтовым волокном. Таким образом, решается проблема обеспечения защиты базальтового волокна от выщелачивания в цементном камне за счет структурирования цементного камня по поверхности армирующих базальтовых волокон дисперсией многослойных углеродных нанотрубок.

#### Список литературы

1. Рабинович Ф.Н. Композиты на основе дисперсно-армированных бетонов. Вопросы теории и проектирования, технология, конструкции: Монография. М.: АСВ, 2004. 560 с.
2. Алексеева Л.Л. Инновационные технологии и материалы в строительной индустрии. Ангарск: АГТА, 2010. 104 с.
3. Калугин И.Г. Дисперсное армирование ячеистых бетонов базальтовым волокном // *Ползуновский альманах*. 2009. № 3. Том 2. С. 37–39.
4. Bin Wei, Hailin Cao, Shenhua Song Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment // *Materials and Design*. 2010. No. 31, pp. 4244–4250.
5. Гутников С.И. Влияние оксида алюминия на основные свойства базальтовых стекол и волокон на их основе. Дис... канд. техн. наук. Москва. 2009. 127 с.
6. Баталин Б.С., Сарайкина К.А. Исследование процесса взаимодействия стекловолокна с цементным камнем // *Стекло и керамика*. 2014. № 8. С. 37–40.
7. Сарайкина К.А., Голубев В.А., Семкова Е.Н. Щелочестойкость базальтового волокна и способы ее повышения // *Вестник ПНИПУ. Строительство и архитектура*. 2012. № 1. С. 185–192.
8. Кнотко А.В., Меледин А.А., Гаршев А.В., Путляев В.И. Модификация поверхностного слоя базальтового волокна для увеличения коррозионной стойкости в фиброцементных композитах // *Строительные материалы*. 2010. № 9. С. 89–93.
9. Кнотко А.В., Меледин А.А., Гаршев А.В., Путляев В.И. Процессы при ионообменной обработке поверхности базальтового стекловолокна // *Строительные материалы*. 2011. № 9. С. 75–77.
10. Физико-механические основы композиции неорганического вяжущего – стекловолокно / Под ред. Пашченко А.А. Киев: Высшая школа, 1979. 224 с.
11. Сарайкина К.А., Голубев В.А., Яковлев Г.И. Структурирование цементного камня по поверхности армирующих базальтовых волокон // *Интеллектуальные системы в производстве*. 2014. № 2 (24). С. 203–207.
12. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керен Я., Мачюлайтис Р., Пудов И.А., Полянских И.С., Сенков С.А., Политаева А.И., Гордина А.Ф., Шайбадуллина А.В. Наноструктурирование композитов в строительных материалах: Монография / Под ред. Яковлева Г.И. Ижевск: Изд. ИжГТУ, 2014. 196 с.

by weight of cement. At a higher content of reinforcing fiber (up to 0,8% by weight of cement) observed caking mixture fibers are unevenly distributed over the volume of cement stone (Fig. 4, *a, b*).

However, in the case of an uneven distribution of the fibers, their surface is covered with dense tumors, preferably calcium hydroxide. Fig. 5 shows typical images of traces from the surface of basalt fiber, showing almost complete coverage of the surface of the basalt fiber tumors.

By analyzing images of the microstructure of the modified cement-sand samples, we can talk about a significant influence of the dispersion of MWCNT on the morphology tumors in areas of direct contact MWCNT emerging cement stone and basalt fiber. Thus, we can talk about the possibility of the protection of basalt fiber from leaching into cement stone due to the structuring of cement stone on the surface of basalt fiber by dispersion of multilayer carbon nanotubes.

#### References

1. Rabinovich F.N. Kompozity na osnove dispersno-armirovannykh betonov. Voprosy teorii i proektirovaniya, tekhnologiya, konstruktzii: monografiya [Composites based on fiber concrete. Theory and design, technology, construction: monograph]. Moscow: ASV. 2004. 560 p.
2. Alekseev L.L. Innovatsionnye tekhnologii i materialy v stroitel'noi industrii [Innovative technologies and materials in the construction industry]. Angarsk: AGTA. 2010. 104 p.
3. Kalugin I.G. Dispersed reinforcement of cellular concrete basalt fiber. *Polzunovskii al'manakh*. 2009. No. 3. Vol. 2, pp. 37–39. (In Russian).
4. Bin Wei, Hailin Cao, Shenhua Song Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment. *Materials and Design*. 2010. No. 31, pp. 4244–4250.
5. Gutnikov S.I. Effect of aluminum oxide on the basic properties of basalt glasses and fibers on their basis. Cand. Diss. (Engineering). Moscow. 2009. 127 p.
6. Batalin B.S., Saraykina K.A. The study of the interaction of cement stone with fiberglass. *Steklo i keramika*. 2014. No. 8, pp. 37–40. (In Russian).
7. Saraykina K.A., Semkova E.N., Golubev V.A. Alkali basalt fiber and how to improve. *Vestnik PNIPIU. Stroitel'stvo i arkhitektura*. 2012. No. 1, pp. 185–192. (In Russian).
8. Knotko A.V., Meledin A.A., Garshev A.V., Putlyaev V.I. Modification of surface layer of basalt fibre for improvement of corrosion resistance in fibre-cement composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 9. pp. 89–93. (In Russian).
9. Knotko A.V., Meledin A.A., Garshev A.V., Putlyaev V.I. The process of ion exchange at the surface treatment of basaltic glass. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2011. No. 9, pp. 75–77. (In Russian).
10. Fiziko-mekhanicheskie osnovy kompozitsii neorganicheskoe vyazhushchee – steklovolokno [Physical and mechanical basics of composition of inorganic binders–fiberglass]. Ed. Pashchenko A.A. Kiev: Vysshaya shkola. 1979. 224 p.
11. Saraykina K.A., Golubev V.A., Yakovlev G.I. Structuring of cement stone on the surface of the reinforcing fibers of basalt. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve*. 2014. No. 2 (24), pp. 203–207. (In Russian).
12. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Keren Ya., Machulaytis R., Pudov I.A., Polyanskikh I.S., Senkov S.A., Politaeva A.I., Gordin A.F., Shaybadullina A.V. Nanostrukturirovanie kompozitov v stroitel'nykh materialakh: monografiya [Nanostructuring of composites in construction materials: monography]. Ed. Yakovlev G.I. Izhevsk: IzhSTU. 2014. 196 p.



# Удастся ли сократить расходы на образование и успешно реализовать стратегию инновационного развития России?

В конце декабря 2014 г. председатель Правительства РФ Д.А. Медведев подписал Распоряжение №2765-р «О Концепции Федеральной целевой программы развития образования на 2016–2020 годы».

Концепция определяет в качестве цели Программы **обеспечение условий эффективного развития российского образования, формирование конкурентоспособного человеческого потенциала и повышение конкурентоспособности российского образования** на всех уровнях, в том числе международном.

Выделяются пять основных задач Программы:

- создание и распространение структурных и технологических инноваций в профессиональном образовании, обеспечивающих высокую мобильность современной экономики;
- развитие современных механизмов, содержания и технологий общего и дополнительного образования;
- реализация мер **популяризации среди детей и молодежи научно-образовательной и творческой деятельности**, выявление талантливой молодежи;
- создание инфраструктуры, обеспечивающей условия для обучения и подготовки кадров для современной экономики;
- формирование востребованной системы оценки качества образования и образовательных результатов.

Предусмотрено предоставление субсидий из федерального бюджета субъектам Федерации на поддержку мероприятий по повышению качества и конкурентоспособности российского образования, трансляции и внедрению новых моделей и механизмов обеспечения доступности образовательной среды, распространению структурных, содержательных и технологических инноваций.

Эффективность Программы планируется определять на основе системы целевых индикаторов и показателей, соответствующих целям и задачам Программы.

Однако эксперты скептически оценивают ряд положений Концепции. По их мнению, «развитие» в ближайшие годы будет означать в основном закрытие так называемых неэффективных вузов – предполагается закрыть до 80% филиалов и 40% вузов.

В 2014 г. Рособнадзор проверил свыше 500 вузов. Выявлены сотни нарушений лицензионного законодательства: 36 вузам запретили принимать студентов, у 24 приостановлены лицензии. Однако настораживает, что в список неэффективных вузов попали Красноярский и Челябинский государственные университеты, Московский государственный университет путей сообщения, Петербургская государственная академия культуры и искусств, Литературный институт им. Горького, МАРХИ, РГГУ, МАМИ, в Ростовской области «неэффективны» оба сельскохозяйственных вуза, при том, что сам субъект – среди главных житниц страны. В списке неэффективных еще множество старейших учреждений с репутацией, заслуженной годами.

В 2015 г. проверка высшей школы станет тотальной. На первый взгляд для столь жестких мер имеются объективные причины. С 2011 г. число выпускников в школах сократилось на 70 тыс. человек, а количество вузов, наоборот, выросло на 70. Число студентов достигло 6 млн, а 10 лет назад их было на треть меньше.

По доле населения с высшим и дополнительным профессиональным образованием (22,8 % численности населения в возрасте от 25 до 64 лет) Россия находится на уровне таких ведущих зарубежных стран, как Великобритания, Швеция и Япония, а также опережает Германию, Италию и Францию.

При этом, по данным Росстата, за четыре года число обучающихся в колледжах и техникумах снизилось на 600 тыс. человек. А из 710 тыс. выпускников школ 2014 г. в колледжи пошли только 92 тысячи.

Конечно, российской экономике нужны крепкие профессионалы, необремененные высшим образованием – выпускники техникумов и колледжей. Но тут же возникает вопрос: какие специалисты будут востребованы и сколько?

Среди множества проектов в сфере образования и науки, опубликованных на сайте Минобрнауки РФ, нет ни одного, направленного на развитие среднего специального образования. Здесь уместно вспомнить, что после передачи строительных техникумов и колледжей, ранее входивших в систему Госстроя РФ, в ведение Минобрнауки РФ, отсутствует какая-либо осознанная концепция подготовки кадров среднего звена для строительства, не определена количественная потребность в таких специалистах, не обозначены востребованные специальности. Многие строительные колледжи закрыты или пере-профилированы. Выпускники российских средних образовательных учреждений социально защищены существенно хуже своих зарубежных сверстников (в Германии например, молодые сотрудники могут рассчитывать на достойную заработную плату, льготу по ипотеке, социальный пакет), все чаще им приходится вступать в нецивилизованную конкуренцию с мигрирующей более дешевой рабочей силой.

Эксперты выражают опасение, что последствием резкого сокращения доступа к высшему образованию станет падение квалификации персонала на рынке труда, снижение конкурентоспособности экономики. Кроме того, образование содержит и функцию так называемого социального лифта, упразднение которой может окончательно зафиксировать и без того уродливое расслоение российского общества, неизбежно приведет к снижению интеллектуального уровня нации. Особенно это касается жителей российских регионов, где возможно полное уничтожение вузов среднего звена.

Известно мнение заместителя председателя Комитета по образованию Государственной думы РФ, д-ра философских наук О.Н. Смолина о подмене разумной идеи повышения качества работы вузов искусственным сокращением их количества. По его мнению, от реализации Концепции в представленном виде в первую очередь выиграют крупные вузы. Ведь если закрыть 40% вузов, можно больше денег перераспределить в так называемые ведущие.

В настоящее время сложилась своеобразная «пирамида» высшего образования, где наверху МГУ и СПбГУ, ниже располагается группа федеральных университетов, еще ниже – группа национальных исследовательских университетов, а потом все остальные. И финансирование ведется в зависимости от статуса. Очевидно, что при сокращении расходов государства на образование, сохранить высокий уровень финансирования «ведущих» вузов можно только за счет ликвидации «неэффективных». Но это ли путь «развития»?

В России на образование тратят около 4,3% ВВП, а в ближайшие годы предполагается сокращение до 4,1–3,5%. Хотя страны, декларирующие ускоренное развитие, на развитие образования также тратят больше средств. Например, Бразилия с 2012 г. реализует программу по повышению расходов на образование с 5,5 до 10% от ВВП. В США количество вузов на душу населения вдвое выше, чем у нас...

А ведь параллельно нам предстоит реализовать Стратегию инновационного развития Российской Федерации на период до 2020 г., в которой, с одной стороны, предполагается значительное повышение престижа научной, инженерной и предпринимательской деятельности, а с другой – признается, что при реализации Стратегии развития науки и инноваций в Российской Федерации на период до 2015 г. не достигнут запланированный уровень ряда индикаторов, связанных прежде всего со спросом на инновации в реальном секторе экономики, не удалось существенно ускорить процесс интеграции российской инновационной системы в мировую систему и кардинально повысить инновационную активность и эффективность работы компаний, в том числе государственных, а также создать конкурентную среду, стимулирующую использование инноваций.

Видимо вновь подкачал системный подход к решению социально-экономических задач.

<http://premier.gov.ru/>  
<http://минобрнауки.рф/>  
<http://www.obrnadzor.gov.ru/>  
<http://www.smolin.ru/>

УДК 691.535:539.2

Е.А. КАРПОВА<sup>1</sup>, магистрант, АЛИ ЭЛСАЕД МОХАМЕД<sup>1</sup>, инженер;  
Г. СКРИПКЮНАС<sup>2</sup>, профессор; Я. КЕРЕНЕ<sup>2</sup>, д-р техн. наук, А. КИЧАЙТЕ<sup>2</sup>, доктор-инженер;  
Г.И. ЯКОВЛЕВ<sup>1</sup>, д-р техн. наук (jakowlew@udm.net); М. МАЦИАУСКАС<sup>2</sup>, аспирант;  
И.А. ПУДОВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук, Э.В. АЛИЕВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук; С.А. СЕНЬКОВ<sup>3</sup>, канд. техн. наук

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

<sup>2</sup> Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса (Саулетякио алл., 11, Вильнюс LT-10223, Литва)

<sup>3</sup> Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29)

## Модификация цементного бетона комплексными добавками на основе эфиров поликарбоксилата, углеродных нанотрубок и микрокремнезема

Применение комплексных модификаторов на основе поликарбоксилатных пластификаторов и углеродных наноструктур приобретает все большую популярность в современном материаловедении. В работе представлено влияние комплексных добавок на реологические характеристики цементного теста и физико-механические характеристики тяжелого бетона. Установлено, что модификатор DC-5 на основе поликарбоксилата обладает существенным пластифицирующим эффектом – снижением вязкости цементного теста на 48%. Применение этой добавки интенсифицирует гидратацию портландцемента, уплотнение структуры цементной матрицы в бетоне, способствуя тем самым повышению прочности цементного бетона. Наличие многослойных углеродных нанотрубок в составе добавки DC-5 способствует лучшему уплотнению структуры цементного бетона, однако недостаточное диспергирование нанотрубок в среде карбоксилата и неоднородность их распределения в составе цементной матрицы снижают их эффективность.

**Ключевые слова:** бетон, цементное тесто, комплексный модификатор, углеродные наноструктуры, реологические свойства.

E.A. KARPOVA<sup>1</sup>, Master Student, ALI ELSAED MOHAMED<sup>1</sup>, Ph. D. Student; G. SKRIPKIŪNAS<sup>2</sup>, Professor; Ja. KERIENE<sup>2</sup>, Doctor of Sciences (Engineering); A. KIČAITE<sup>2</sup>, Assoc. Prof; G.I. YAKOVLEV<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering) (jakowlew@udm.net); M. MACIJAUSKAS<sup>2</sup>, Ph. D. Student, I.A. PUDOV<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering); E.V. ALIEV<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering), S.A. SEN'KOV<sup>3</sup>, Candidate of Sciences (Engineering)

<sup>1</sup> Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

<sup>2</sup> Gediminas Vilnius Technical University (11, Saulėtekio al., LT-10223, Vilnius, Lithuania)

<sup>3</sup> Perm State National Research Polytechnic University (29, Komsomolskiy Avenue, Perm, 614990, Russian Federation)

### Modification of Cement Concrete by use of Complex Additives Based on the Polycarboxylate Ether, Carbon Nanotubes and Microsilica

The use of complex modifiers based on polycarboxylate plasticizers and carbon nanostructures is becoming increasingly popular in modern materials science. The influence of complex additives on the rheological characteristics of cement paste and as well on the physico-mechanical characteristics of heavy concrete is described in this paper. The presence of multi-walled carbon nanotubes in DC-5 additive contributes to better compaction of the concrete structures, but insufficient dispersing of nanotubes in the carboxylate medium and the heterogeneity of their distribution in the cement matrix reduce their effectiveness. Using the complex additive with DC-5 and MS-85 microsilica results in additional compaction of the cement matrix structure with calcium hydrosilicates, thus improving the mechanical properties of the modified concrete.

**Keywords:** concrete, cement paste, complex modifier, carbon nanostructures, rheological properties.

Получение бетона нового поколения с улучшенными физико-техническими и эксплуатационными показателями не представляется возможным без применения различного рода добавок. Современное строительное производство располагает широким спектром добавок в бетоны, которые позволяют оказывать влияние на подвижность смесей, регулировать воздухоовлечение, сроки схватывания и твердения, повышать стойкость к различным агрессивным средам и т. п.

Достаточно популярным направлением в исследованиях как российских, так и зарубежных авторов является работа с различными типами пластифицирующих добавок, которые в свою очередь способны оказывать существенное влияние на реологические и физико-механические характеристики бетонов [1–3].

С каждым годом все более широкое применение среди пластифицирующих приобретают добавки на основе эфиров поликарбоксилата. Данный тип пластификаторов отличается от применяемых ранее взаимодействием сил пространственного и электростатического отталкивания в процессе их работы.

В ходе исследований [4–6] было установлено, что введение пластификаторов на основе поликарбоксилата позволяет повысить раннюю прочность бетона, значи-

Producing the next generation concrete with the improved physical, technical and performance properties is not possible without using various types of additives. Modern construction operation has a wide range of additives for concrete, which were found to influence the flow ability of mortars, regulate air entrainment, the setting and curing time, increase the resistance to aggressive media, etc.

A very popular trend in studies of both Russian and foreign authors is to work with various types of plasticizing additives, which are able to exert significant influence on the rheological and physical and mechanical properties of concrete [1–3].

Every year additives based on polycarboxylate ether are becoming more widespread among plasticizing additives. This type of plasticizers is different from those used earlier due to the interaction of forces of spatial and electrostatic repulsion in the process of their work.

Studies [4–6] have found that adding polycarboxylate-based plasticizers can improve the early strength of concrete, significantly reduce the consumption of cement and mixing water with a small amount of additive, which in its turn makes it possible to produce high strength, high quality, and self-compacting concretes.

However, plasticizers based on polycarboxylate are quite expensive [7, 8], and their use can lead to a significant in-

тельно снизить расход воды затворения и цемента при небольшом количестве вводимой добавки, что в свою очередь делает возможным изготовление высокопрочных, высококачественных, а также самоуплотняющихся бетонов.

Однако пластификаторы на основе поликарбоксилата достаточно дороги [7, 8], их использование может привести к существенному увеличению стоимости готовой продукции. Именно поэтому в настоящее время исследователями ведется работа по созданию комплексных модификаторов на основе эфира поликарбоксилата. На сегодняшний день существует ряд работ, подтверждающих эффект от совместного действия поликарбоксилатного пластификатора и углеродных наноструктур [9, 10].

Таким образом, разработка комплексных модификаторов на основе поликарбоксилатных пластификаторов в сочетании с углеродными наноструктурами является актуальной задачей для современного материаловедения.

В рамках данного исследования проводились эксперименты по оценке влияния комплексных добавок на реологические свойства цементного теста, а также оценивалось влияние добавок на физико-механические показатели тяжелого бетона.

Далее представлены характеристики исследуемых добавок.

Поликарбоксилатный ПАВ (эфир поликарбоксилата), торговой марки Ethacryl HF (Франция) представляет собой бесцветную или бледно-оранжевого цвета вязкую жидкость с  $pH=3,7$ , плотностью  $1,06 \text{ г/см}^3$ , которая хорошо растворяется в водной среде и малорастворима в растворителях (ГП).

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

Микрокремнезем МК-85 вводился в состав бетонной смеси совместно с крупным и мелким заполнителями и портландцементом, которые предварительно тщательно перемешивались в сухом состоянии. Гиперпластификатор и добавка DC-5 вводились совместно с водой затворения.

Для изучения реологических свойств в качестве вяжущего был использован цемент марки CEM I 42.5R (Heidelberg Cement Group), производимый в соответствии с EN-197.

На основе данного вяжущего и добавки DC-5, вводимой в количестве 0,05; 0,075; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8% (от массы цемента), готовилось цементное тесто с постоянным  $W/C=0,35$ . Добавка вводилась в воду затворения, где предварительно перемешивалась вручную до момента введения в цемент. Перемешивание компонентов смеси производилось механически с помощью миксера в течение 120 с на высокой скорости.

Цементное тесто после перемешивания помещалось в пластиковую тару и выдерживалось при температуре  $20\pm 2^\circ\text{C}$  и относительной влажности не менее 65%. Перед тестированием с помощью реометра смесь перемешивалась вручную.

crease of the cost of a finished product. This is the reason why now researchers are working at creating complex modifiers based on polycarboxylate ether. Today, there are a number of studies that confirm the effect of the combined action of polycarboxylate plasticiser and carbon nanostructures [9, 10].

Thus, the development of complex modifiers based on polycarboxylate plasticizers in combination with carbon nanostructures is an important task for modern materials science.

In this study, the experiments have been conducted to assess the impact of complex additives on the rheological properties of cement paste, as well as the effect of additives on the physical and mechanical properties of heavy concrete.

The effect of additives described below has been investigated.

Polycarboxylate surfactant (polycarboxylate ether), Ethacryl HF (France), is a colorless or pale orange, viscous liquid with  $pH=3,7$ , density  $1,06 \text{ g/cm}^3$ , which is highly soluble in water and slightly soluble in solvents.

DC-5, a viscous black liquid with the specific gravity of  $1,08–1,1 \text{ g/cm}^3$  with three components: polycarboxylate surfactant – 89%, concentrate of carbon nanotubes (CNT) – 10%, nonionic surfactant – 1% (TS 2493-001-68708012–2014).

MC-85 microsilica was added to the concrete mix, together with coarse and fine aggregates and Portland cement which had been thoroughly mixed in the dry state. Superplasticizer and DC-5 additive were added together with the mixing water.

To study the rheological properties the binder used was CEM I 42.5R cement (Heidelberg Cement Group) produced in accordance with EN-197.

The cement paste with a constant  $W/C=0,35$  was produced on the basis of this binder and DC-5 additive which was added at the amount of 0,05; 0,075; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8% (from the mass of the cement). The additive was added to the mixing water, where it has been stirred manually before being added to the cement. The mixture components were being stirred mechanically with a mixer for 120 seconds at a high speed.

After being stirred the cement paste was placed into a plastic container and kept at the temperature of  $20\pm 2^\circ\text{C}$  and the relative humidity of not less than 65%. Before the testing, the mixture has been stirred manually with a rheometer.

The rheological properties of the cement paste were tested at the different time after the start of stirring – 5, 30, 60, 90, 120 minutes. The experiment was conducted using RHEOTEST RN 4.1 rheometer with coaxial cylinders at the temperature and humidity mentioned above.

The mixture was placed in a testing cylinder shown in Fig. 1. The studied mixture was subjected to a shear in an annular gap between the rotating inner cylinder and the stationary outer cylinder.

RHEOTEST RN 4.1 rheometer is controlled by a personal computer, the test data is recorded by an operator. The software provides the processing of the obtained results in accordance with one or another rheological model to get the graphs and diagrams required for the analysis of the properties of materials.

In this study, the processing of the test results was performed with Bingham rheological model. For the analysis of how the additives affected the shear stress and viscosity of the cement paste the dependency graphs of shear stress on shear rate were constructed for dif-

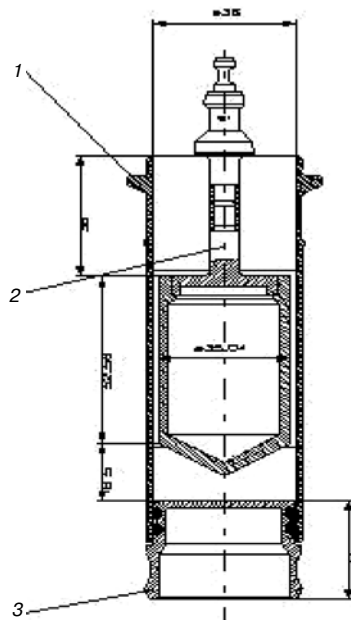


Рис. 1. Испытательный цилиндр реометра RHEOTEST RN 4.1: 1 – измерительный стакан; 2 – цилиндрический ротор; 3 – муфта

Fig. 1. Testing cylinder of RHEOTEST RN 4.1 rheometer: 1 – graduated vessel; 2 – cylindrical armature; 3 – coupler

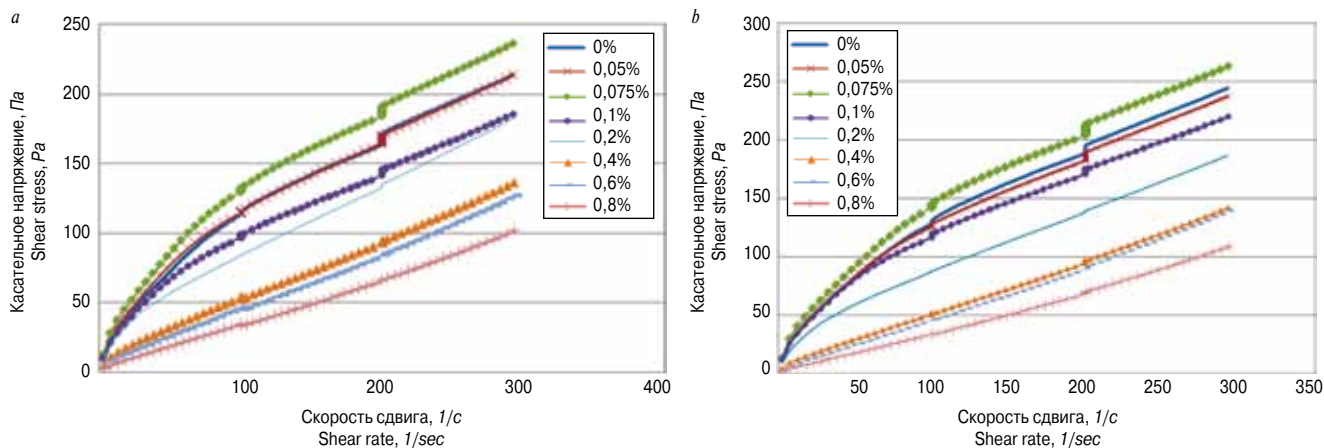


Рис. 2. Зависимость касательного напряжения от скорости сдвига после: а – 5 мин; б – 120 мин от начала смешивания при различных количествах DC-5  
Fig. 2. Dependency of shear stress on shear rate: a – 5 min; b – 120 min after the start of mixing at the different amount of DC-5

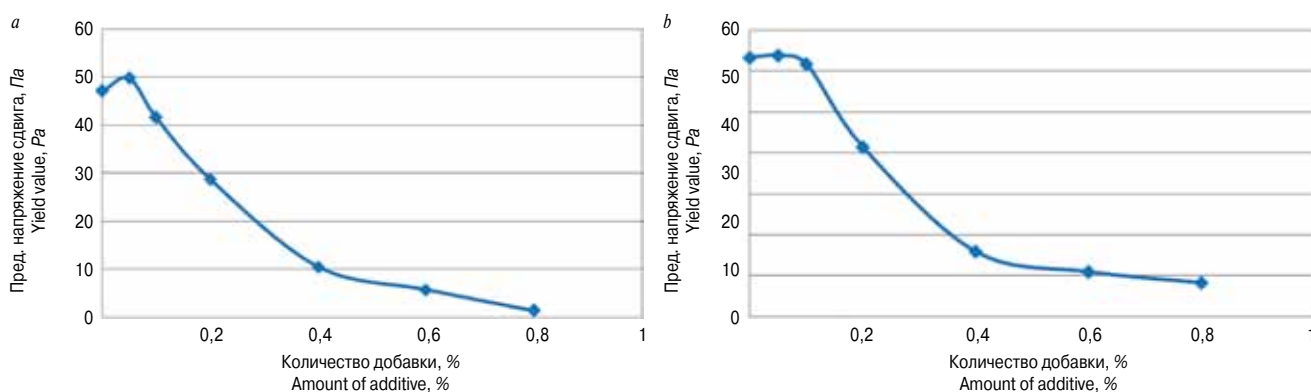


Рис. 3. Зависимость предельного напряжения сдвига от количества добавки DC-5 после: а – 5 мин; б – 120 мин от начала смешивания  
Fig. 3. Dependency of yield value on the amount of DC-5 additive: a – 5 min; b – 120 min after the start of mixing

Реологические свойства цементного теста определялись в разное время после начала перемешивания – 5, 30, 60, 90, 120 мин. Эксперимент проводился с помощью реометра с коаксиальными цилиндрами RHEOTEST RN 4.1 при температуре и влажности, указанными выше.

Исследуемая смесь, помещенная в испытательный цилиндр (рис. 1), подвергалась сдвигу в кольцевом зазоре между вращающимся внутренним цилиндром и неподвижным наружным цилиндром.

Реометр RHEOTEST RN 4.1 управляется посредством персонального компьютера, данные испытания фиксируются оператором. При этом программное обеспечение позволяет обрабатывать полученные результаты в соответствии с той или иной реологической моделью, получая графики и диаграммы, необходимые для анализа свойств материалов.

В ходе данного исследования при обработке результатов испытания была использована реологическая модель Бингама. Для анализа того, как введение добавки повлияло на напряжение сдвига и вязкость цементного теста, предварительно были построены графики зависимости касательного напряжения от скорости сдвига при различных количествах DC-5 (рис. 2, а, б). Аппроксимация данных графиков позволила в дальнейшем построить графики зависимости предельного напряжения сдвига и вязкости от количества добавки DC-5 (рис. 3, а, б; 4, а, б).

Следует отметить, что графики, подобные представленным на рис. 2, были также построены для цементного теста через 30, 60, 90 мин от начала смешива-

ния с различными количествами DC-5 (рис. 2, а, б). Данные подгонки графиков позволило построить зависимости предельного напряжения сдвига и вязкости от количества DC-5 добавки (рис. 3, а, б; 4, а, б).

Следует отметить, что графики, подобные тем, которые показаны на рис. 2, были также построены для цементного теста через 30, 60, 90 мин после начала смешивания, однако, никаких существенных различий не было обнаружено. Именно поэтому в данной статье представлены графики только для 5 и 120 минут после смешивания.

Анализ графиков (рис. 2) показывает, что добавление большего количества добавок приводит к большему снижению вязкости системы и снижению значения предельного напряжения сдвига. Было установлено, что добавка, введенная в количестве 0,05%; 0,075%; 0,1%; 0,2%; 0,4%; 0,6%; 0,8% от массы вяжущего, снижает вязкость на 5, 12, 23, 35, 35 и 48%, соответственно, что в свою очередь подтверждает пластифицирующий эффект добавок на основе поликарбоксилата.

Помимо оценки реологических характеристик, исследование проводилось на влияние комплексного модификатора на физические и механические характеристики тяжелого бетона класса В25. В качестве вяжущего использовался портландцемент марки СЕМ I 32,5В, произведенный заводом Уляновск. В качестве тонкого заполнителя использовался речной песок с модулем крупности  $M_{fin}=1,89$ ; в качестве крупного заполнителя использовался речной гравий 5–20 мм.

Компоненты смеси были смешаны в лабораторном гравитационном миксере. Суперпластификатор (СП) и DC-5 были добавлены в воду при смешивании в количестве 0,5% от массы портландцемента. W/C соотношение было в пределах 0,38.

Данные физических и механических испытаний тяжелого бетона, модифицированного различными добавками, показаны на рис. 5.

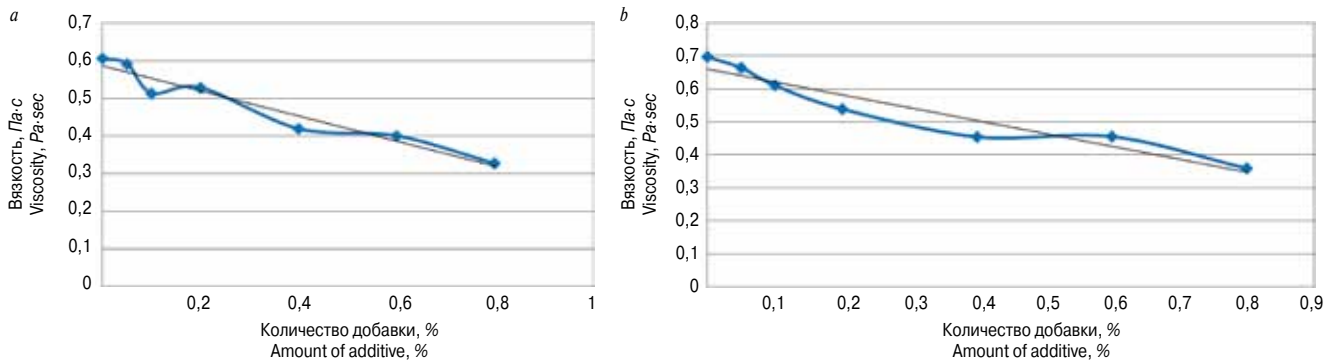


Рис. 4. Зависимость вязкости от количества добавки DC-5 после: а – 5 мин; б – 120 мин от начала смешивания  
Fig. 4. Dependency of viscosity on the amount of DC-5 additive: a – 5 min; b – 120 min after the start of mixing

ния, однако существенных различий зафиксировано не было. Именно поэтому в рамках данной статьи представлены графики лишь для 5 и 120 мин после перемешивания.

Анализ графиков (рис. 2) позволил установить, что увеличение количества добавки ведет к снижению вязкости системы и снижению предельного напряжения сдвига. При введении добавки в количестве 0,05; 0,075; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8% от массы вяжущего, вязкость снижается на 5, 12, 23, 35, 35 и 48% соответственно, что в свою очередь подтверждает пластифицирующий эффект от применения добавок на основе поликарбоксилата.

Наряду с оценкой реологических характеристик было проведено исследование влияния комплексного модификатора на физико-механические характеристики тяжелого бетона класса по прочности В25. В качестве вяжущего использовался портландцемент Ульяновского цементного завода марки ЦЕМ I 32,5Б согласно ГОСТ 31108–2003; мелкий заполнитель – песок речной с модулем крупности  $M_{кр}=1,89$ ; крупный заполнитель – гравий речной фракции 5–20 мм.

Компоненты смеси перемешивались в лабораторном смесителе гравитационного действия. Поликарбоксилатный гиперпластификатор (ГП) и DC-5 вводился в воду затворения в количестве 0,5% от массы цемента. При этом В/Ц отношение находилось в пределах 0,38.

Данные физико-механических испытаний тяжелого бетона, модифицированного различными добавками, представлены на рис. 5.

Несущественные различия в приросте прочности для образцов, модифицированных эфиром поликарбоксилата (0,5% ГП), и образцов с углеродными нанотрубками (0,5% DC-5) можно объяснить неоднородным распределением нанотрубок в объеме модификатора, их высокой коагуляцией в процессе хранения. Данное предположение подтверждается результатами дисперсионного анализа, представленными на рис. 6.

Для объяснения результатов физико-механических испытаний было проведено исследование микроструктуры модифицированного бетона.

В образцах с модификатором ГП микроструктура вяжущего (рис. 7, а, б) более плотная, чем в контрольном образце (рис. 8, а, б),

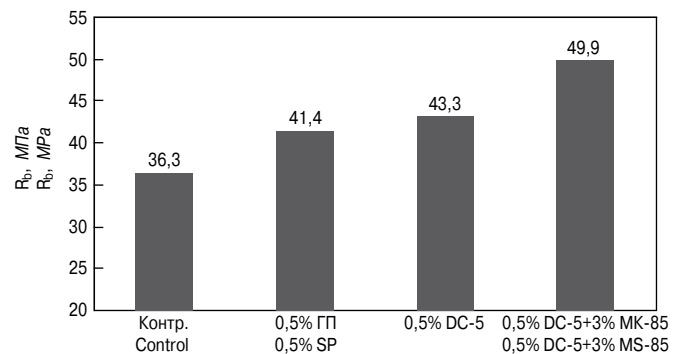


Рис. 5. Влияние добавок на показатели прочности бетона в возрасте 28 сут нормального твердения

Fig. 5. Influence of additives on the strength value of concrete at the age of 28 days of normal curing

Minor differences in the strength increase for the samples modified with polycarboxylate ether (SE 0,5%) and the carbon nanotube samples (DC-5 0,5%) can be explained by inhomogeneous distribution of nanotubes in the modifier and their high coagulation during storage. This assumption can be confirmed by the results of the dispersion analysis shown in Fig. 6.

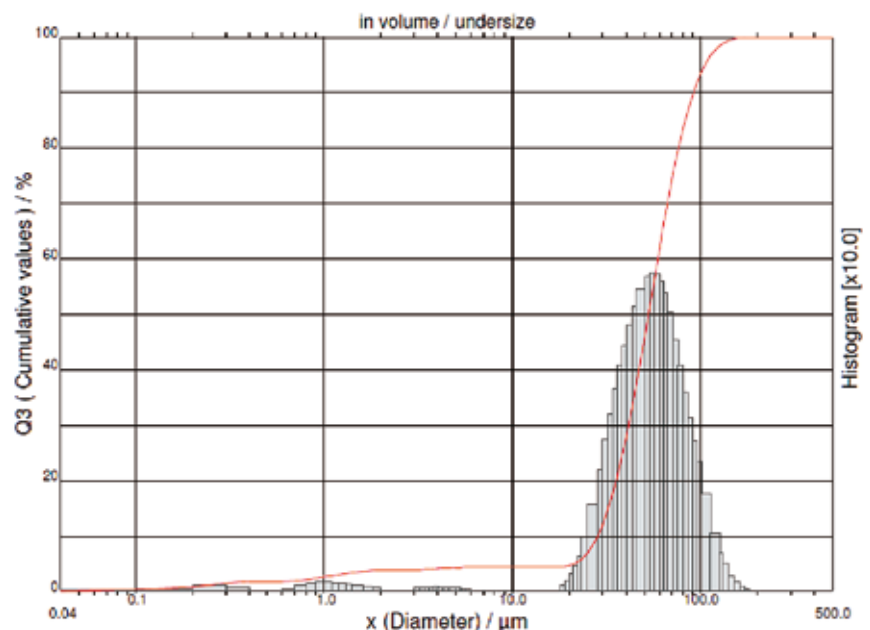
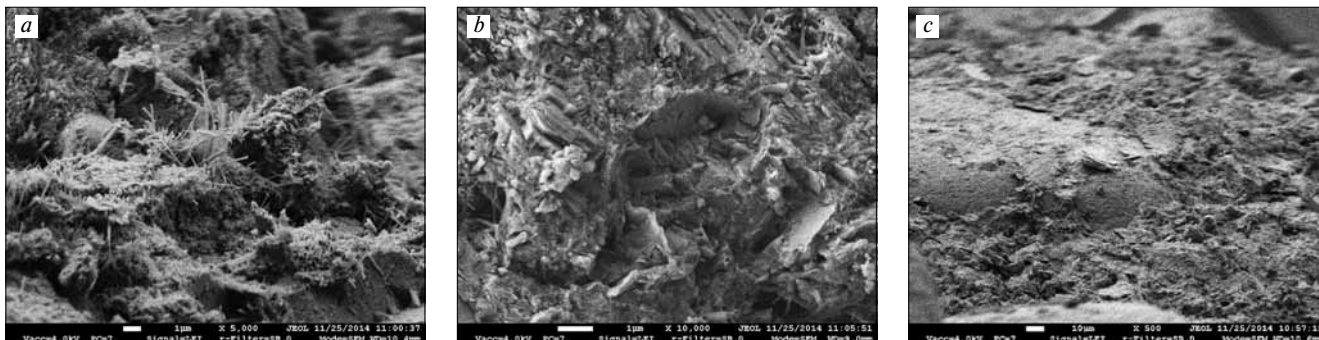


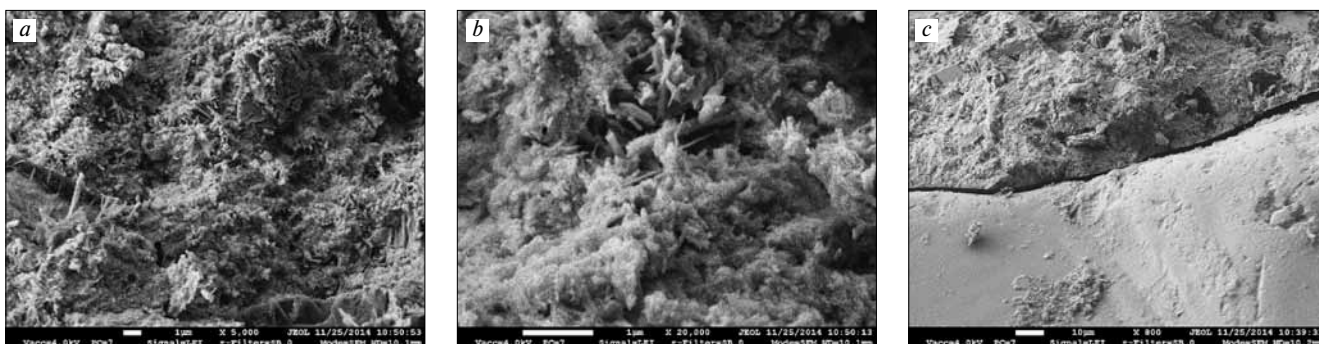
Рис. 6. Дисперсионный анализ добавки DC-5

Fig. 6. Dispersion analysis of DC-5 additive



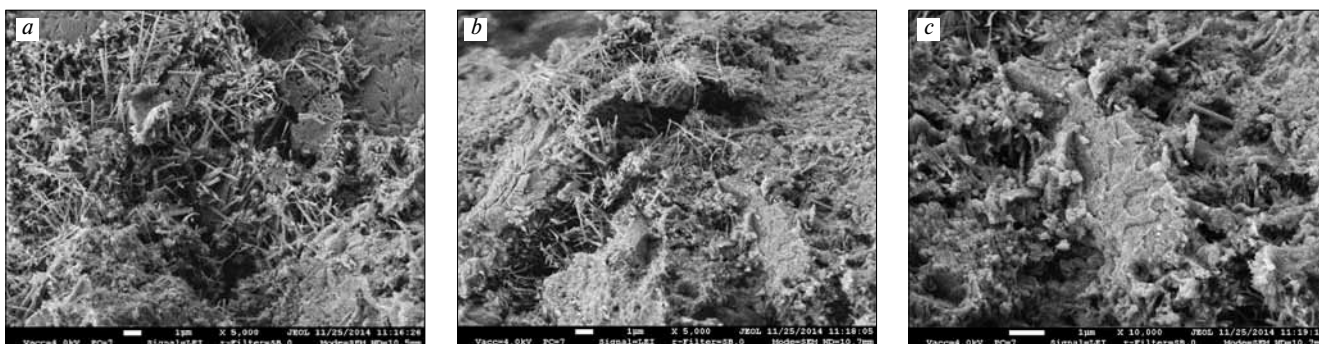
**Рис. 7.** Микроструктура цементного бетона, модифицированного 0,5% ГП: *a* – игольчатые гидросиликаты кальция на поверхности гелеподобной структуры; *b* – фрагмент микроструктуры повышенной плотности с блокированными пластинчатыми новообразованиями; *c* – контактная зона вяжущее–заполнитель (вяжущее – вокруг центральной части снимка заполнителя)

**Fig. 7.** Microstructure of cement concrete modified with 0,5% SP: *a* – acicular hydrosilicates on the surface of gel-like structure; *b* – fragment of microstructure of the increased density with the blocked plate-like new formations, *c* – contact zone of binder-aggregate (the binder is around the central part of the image of the aggregate)



**Рис. 8.** Микроструктура цементного бетона в контрольных образцах: *a* – общий план, включающий гидроксид кальция и гидросиликаты кальция; *b* – фрагмент микроструктуры с гидросиликатами кальция; *c* – контактная зона вяжущее–заполнитель (вяжущее – в верхней части снимка)

**Fig. 8.** Microstructure of cement concrete in the control samples: *a* – general view including calcium hydroxide and calcium hydrosilicates; *b* – fragment of microstructure with calcium hydrosilicates; *c* – contact zone of binder-aggregate (the binder is at the top of the image)



**Рис. 9.** Микроструктура цементного бетона, модифицированного добавкой 0,5 % DC-5: *a* и *b* – игольчатые и уплотненные новообразования; *c* – фрагмент микроструктуры с уплотненными новообразованиями

**Fig. 9.** Microstructure of cement concrete modified with 0,5 % DC-5 additive: *a* and *b* – needlelike and compressed new formations; *c* – fragment of microstructure with compressed new formations

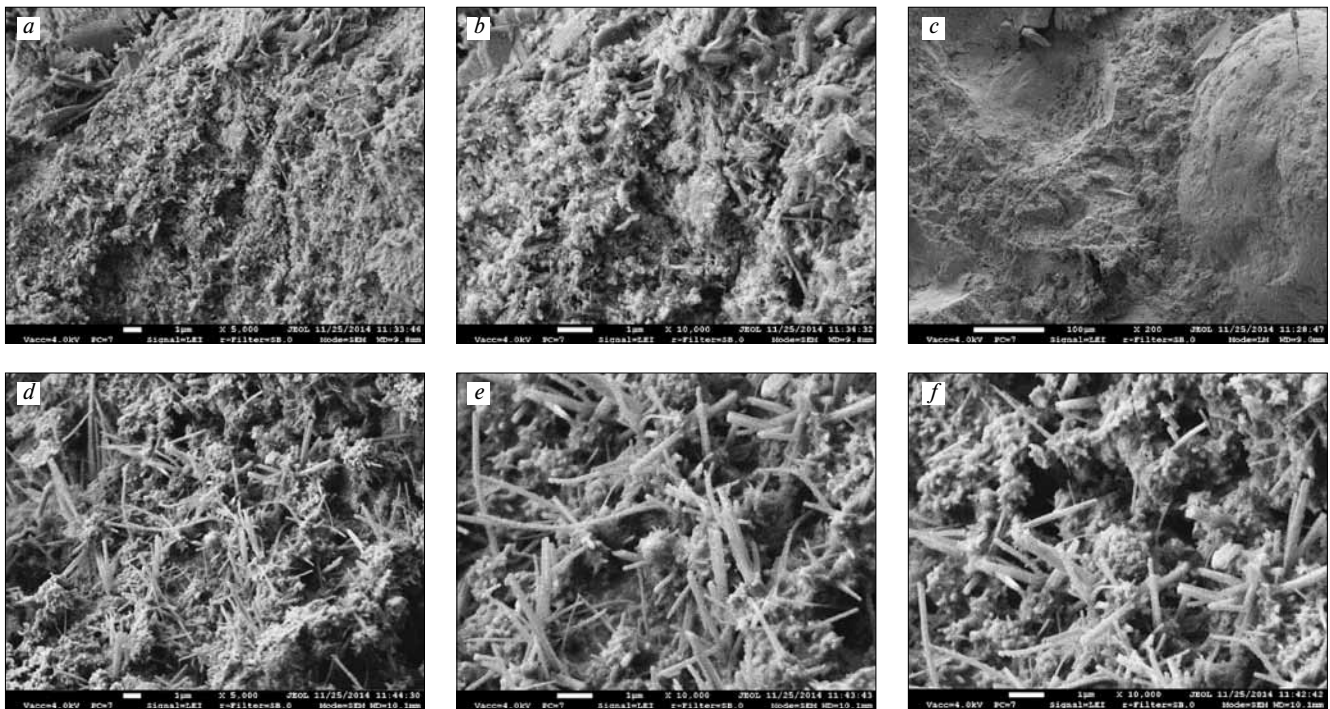
отмечен рост нового типа кристаллов. Контактная зона вяжущее–заполнитель (рис. 7, *c*) плотная, в то время как в случае контрольного образца плотность вяжущего (рис. 8, *a, b*) меньше, между вяжущим и заполнителем явно видно отслоение цементного камня от заполнителя (рис. 8, *c*).

Модификация цементного бетона добавкой DC-5 приводит к формированию наряду с игольчатыми новообразованиями (рис. 9, *a, b*) плотных фрагментов микроструктуры (рис. 9, *c*) с размерами от 3 до 10 мкм в поперечнике, равномерно распределенных в объеме цементного камня. Возможно, они формируются вокруг углеродных нанотрубок, которые имеют недостаточное диспергирование в добавке DC-5 [11]. Контактная зона вяжущее–заполнитель в исследуемом

To explain the results of the physical and mechanical tests the microstructure of the modified concrete has been studied.

In the samples with SP modifier the microstructure of the binder (Fig. 7, *a, b*) is denser than in the control sample (Fig. 8, *a, b*), the increase of the growth of new type of crystals can be found. The contact zone of binder-aggregate (Fig. 7, *c*) is thick, while in the case of the control sample the density of the binder (Fig. 8, *a, b*) is less, between the binder and the filler there is clear peeling of the set cement from the aggregate (Fig. 8, *c*).

Modification of cement concrete with DC-5 additive leads to the appearance of needlelike formations (Fig. 9, *a, b*) along with the dense fragments of microstructure (Fig. 9, *c*) of 3 to 10 microns in diameter uniformly



**Рис. 10.** Микроструктура цементного бетона, модифицированного комплексной добавкой (0,5% DC-5 + 3% МК-85): а и б – микроструктура вяжущего, уплотненная гидросиликатными новообразованиями; с – контактная зона вяжущее–заполнитель (заполнитель – в правой части снимка); d, e – фрагменты микроструктуры цементного камня в местах образования удлиненных кристаллов гидросиликата кальция при разных увеличениях; f – структура цементного камня в местах скопления микрокремнезема МК-85

**Fig. 10.** Microstructure of cement concrete modified with complex additive (0,5% DC-5 + 3% MS-85): a and b – microstructure of binder densified with new hydrosilicate formations; c – contact zone of binder-aggregate (the aggregate is in the right part of the image); d, e – fragments of microstructure of set cement in the place of formation of slender calcium hydrosilicate crystals at different magnification; f – structure of set cement in the places of MS-85microsilica accumulation

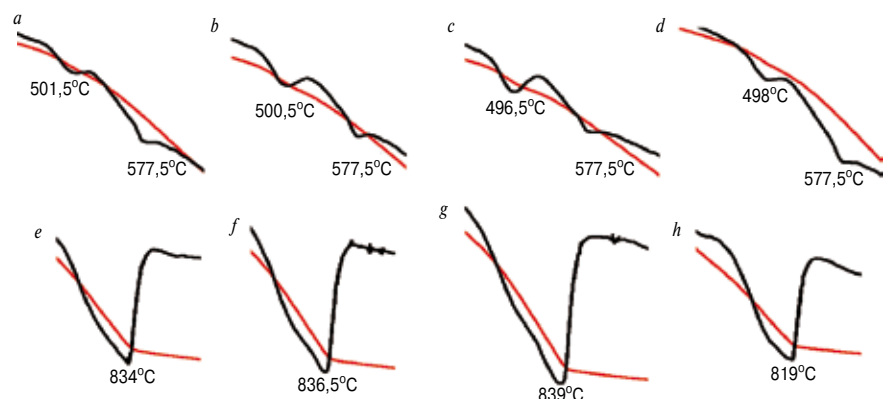
бетоне плотная, без усадочных микротрещин. Плотность этой зоны не отличается от контактной зоны вяжущее–заполнитель бетона, модифицированного 0,5% ГП, приведенной на рис. 7, с.

Использование комплексной добавки, включающей наряду с 0,5% DC-5 микрокремнезем в количестве 3% от массы портландцемента, приводит к уплотнению кристаллической структуры гидросиликатными новообразованиями (рис. 10, а, б), также обеспечивается плотный контакт между вяжущим и заполнителем (рис. 10, с). Формирование такой структуры приводит к существенному повышению как прочности цементной матрицы в составе бетона, так и прочности модифицированного бетона в целом. Микроструктура цементного камня неоднородная. В отдельных ее местах находятся скопления удлиненных игольчатых кристаллов (рис. 10, d), фрагменты которых приведены на (рис. 10, e, f). Возможно, причиной неоднородности структуры цементного камня является неравномерное распределение в вяжущем микрокремнезема и нанотрубок. Микрокремнезем вызывает обогащение материала гидросиликатными новообразованиями в местах скопления частиц этой добавки, а нанотрубки являются центрами кристаллизации и ускорителями гидратации силикатов кальция и стимуляции роста кристаллов гидросиликатов кальция.

Дифференциально-термический анализ цементной матрицы показал повышение интенсивности эндо-

distributed in the set cement. Probably, they are formed around carbon nanotubes, which have insufficient dispersion of DC-5 additive [11]. The contact zone of binder-aggregate in this concrete is dense, without shrinkage microcracks. The density of this area does not differ from the contact zone of binder – aggregate of the concrete modified with SP 0,5% shown in Fig. 7, c.

Using the complex additive with 0,5% DC-5 and microsilica at the amount of 3% from the mass of Portland cement leads to the compaction of the crystalline structure due to new hydrosilicate formations (Fig. 10, a, b) and also ensures a sealing contact between the binder and the aggregate (Fig. 10, c). The formation of such structure leads to a significant increase both in the strength of the cement matrix in the concrete composition and the concrete strength of the



**Рис. 11.** Кривые ДСК и ТГ цементной матрицы в контрольном образце (а, е) и образцах, модифицированных: (b, f) – 0,5% ГП; (c, g) – 0,5% DC-5; (d, h) – комплексной добавкой (0,5% DC-5 + 3% МК-85)

**Fig. 11.** Curves of DSC and TG of cement matrix in the check sample (a, e) and the modified samples: (b, f) with 0,5% SP; (c, g) with 0,5% DC-5; (d, h) with complex additive (0,5% DC-5 + 3% MS-85)

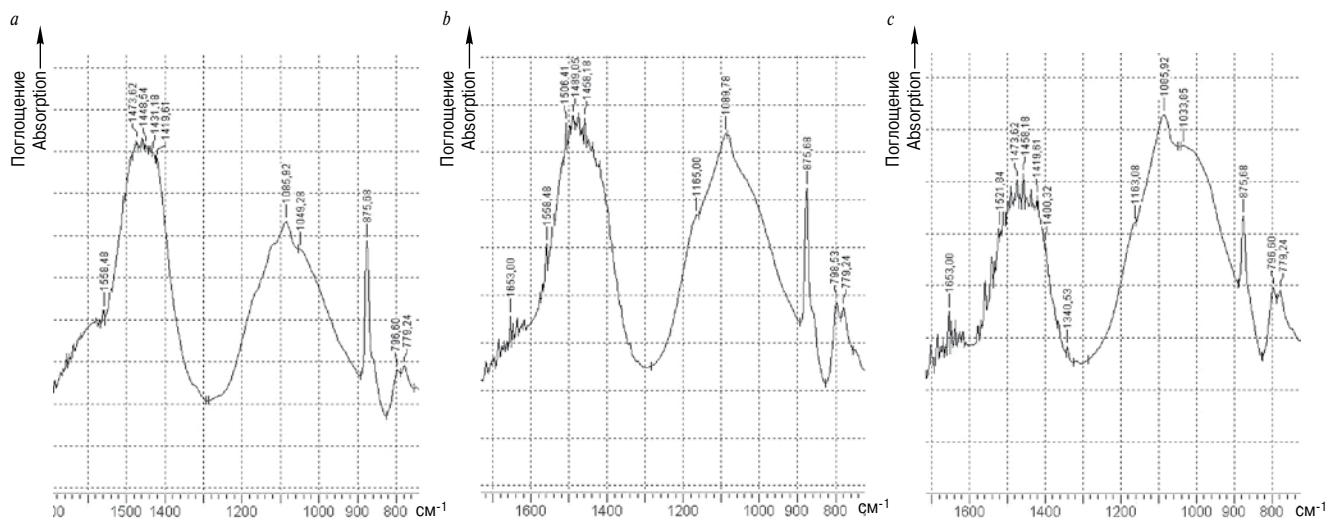


Рис. 12. ИК-спектры цементной матрицы в контрольном образце (а) и образцах, модифицированных: б – 0,5% DC-5, с – комплексной добавкой (0,5% DC-5 + 3% МК-85)

Fig. 12. IR spectra of cement matrix in the check sample (a) and the samples modified with: b – 0,5% DC-5; c – complex additive (0,5% DC-5 + 3% MS-85)

термических эффектов в области температуры 500°C при введении гиперпластификатора (рис. 11, б, с) и добавки DC-5 в сравнении с контрольным образцом (рис. 11, а), что говорит об увеличении объема гидроксида кальция и ускорении гидратации портландцемента в твердеющем бетоне. В то же время использование комплексной добавки (DC-5 с 3% микрокремнезема) приводит к снижению интенсивности эндотермического эффекта за счет связывания гидроксида кальция микрокремнеземом (рис. 11, д), что подтверждено также исследованиями микроструктуры (рис. 10, б). При этом можно говорить, что образующие гидросиликаты кальция отличаются разной основностью, так как температура эндотермического эффекта, соответствующая дегидратации гидросиликата кальция (рис. 11, г), у образца с комплексной добавкой смещается в сторону более низкой температуры, с 839 до 819°C. Кроме того, отмечено повышение интенсивности эндотермических эффектов, соответствующих дегидратации гидросиликатов кальция у образцов с гиперпластификатором (рис. 11, ф) и добавкой DC-5 (рис. 11, г), что, вероятно, обусловлено увеличением объема гидросиликатов кальция за счет более интенсивного связывания гидроксида кальция.

ИК-спектральный анализ контрольного образца (рис. 12, а) и образцов, модифицированных добавкой 0,5% DC-5 (рис. 12, б) и комплексной добавкой (0,5% DC-5 + 3% МК-85) (рис. 12, с), подтвердили интенсификацию гидратации портландцемента с формированием дополнительного объема гидросиликатов кальция (увеличение интенсивности линий поглощения 1085 и 1089 см<sup>-1</sup>). Образование гидросиликатов кальция разной основности также подтверждается проявлением дополнительной линии поглощения 1033 см<sup>-1</sup> (рис. 12, с).

Таким образом, в ходе данного исследования было установлено, что модификатор DC-5 на основе поликарбоксилата обладает существенным пластифицирующим эффектом – снижением вязкости цементного теста на 48%. Применение этой добавки интенсифицирует гидратацию портландцемента, уплотнение структуры цементной матрицы в бетоне, способствуя тем самым повышению прочности цементного бетона.

Наличие многослойных углеродных нанотрубок в составе добавки DC-5 способствует лучшему уплотнению структуры цементного бетона, однако недоста-

точно в бетоне в целом. Микроструктура отsets цементной матрицы неоднородна. В некоторых местах присутствуют скопления тонких игольчатых кристаллов (рис. 10, д), фрагменты которых показаны на (рис. 10, е, ф). Вероятно, причиной неоднородности структуры отsets цемента является неравномерное распределение микрокремнезема и нанотрубок в вяжущем. Микрокремнезем обогащает материал с образованием новых гидросиликатов в местах, где частицы добавки накапливаются, и нанотрубки являются центрами кристаллизации и ускорителями гидратации силикатов кальция, стимулируя рост кристаллов гидросиликата кальция.

Дифференциальный термический анализ цементной матрицы показал увеличение интенсивности эндотермических эффектов в температурном диапазоне 500°C, суперпластификатора (рис. 11, б, с) и добавки DC-5 (рис. 11, г), что указывает на увеличение гидратации и ускорение гидратации портландцемента в твердеющем бетоне. В то же время, использование комплексной добавки (DC-5 с 3% микрокремнезема) приводит к снижению интенсивности эндотермического эффекта за счет связывания гидроксида кальция микрокремнеземом (рис. 11, д), что подтверждено также исследованиями микроструктуры (рис. 10, б). Вероятно, причиной неоднородности структуры отsets цемента является неравномерное распределение микрокремнезема и нанотрубок в вяжущем. Микрокремнезем обогащает материал с образованием новых гидросиликатов в местах, где частицы добавки накапливаются, и нанотрубки являются центрами кристаллизации и ускорителями гидратации силикатов кальция, стимулируя рост кристаллов гидросиликата кальция.

ИК-спектроскопический анализ контрольного образца (рис. 12, а) и образцов, модифицированных добавкой 0,5% DC-5 (рис. 12, б) и комплексной добавкой (0,5% DC-5 + 3% МК-85) (рис. 12, с) подтвердили интенсификацию гидратации портландцемента с формированием дополнительного объема гидросиликатов кальция (увеличение интенсивности линий поглощения 1085 и 1089 см<sup>-1</sup>). Образование гидросиликатов кальция разной основности также подтверждается проявлением дополнительной линии поглощения 1033 см<sup>-1</sup> (рис. 12, с).

Таким образом, в ходе данного исследования было установлено, что модификатор DC-5 на основе поликарбоксилата обладает существенным пластифицирующим эффектом – снижением вязкости цементного теста на 48%. Применение этой добавки интенсифицирует гидратацию портландцемента, уплотнение структуры цементной матрицы в бетоне, способствуя тем самым повышению прочности цементного бетона.



точное диспергирование нанотрубок в среде карбоксилата и неоднородность их распределения в составе цементной матрицы снижают их эффективность. Применение комплексной добавки, включающей наряду с DC-5 микрокремнезем МК-85, приводит к дополнительному уплотнению структуры цементной матрицы гидросиликатами кальция, улучшая при этом механические показатели модифицированного цементного бетона.

#### Список литературы

1. Ласман И.А., Васюнина С.В., Дунин А.В. Эффективность применения пластифицирующих добавок при производстве бетонных смесей и бетонов // *Технологии бетонов*. 2012. № 1–2. С. 16–17.
2. Daukšys M., Skipkiūnas G., Ivanauskas E. Microsilica and plasticizing admixtures influence on cement slurry dilatancy // *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2008. Vol. 14. No. 2, pp. 143–150.
3. Daukšys M., Skipkiūnas G., Janavičius E. Complex influence of plasticizing admixtures and sodium silicate solution on rheological properties of portland cement paste // *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2009. Vol. 15. No. 4, pp. 349–355.
4. Смирнова О.М. Зависимость прочности бетона с добавками на поликарбоксилатной основе от свойства портландцемента после низкотемпературной тепло-влажностной обработки // *Известия вузов. Строительство*. 2012. № 9. С. 20–27.
5. Жданов Р.В., Манукян А.В. Влияние пластифицирующей добавки на реологические свойства цементной системы // *Молодежь и наука: Сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 155-летию со дня рождения К.Э. Циолковского* [Электронный ресурс]. Красноярск, 2012. (<http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section35.html>, дата обращения 28.01.2015).
6. Богданов Р.Р., Ибрагимов Р.А., Изотов В.С. Исследование влияния супер- и гиперпластификаторов на основные свойства цементного теста // *Известия КГАСУ*. 2013. № 2 (24). С. 221–225.
7. Пухаренко Ю.В., Староверов В.Д. Роль комплексных добавок в получении долговечных цементных композитов // *Научный электронный архив* (<http://econf.rae.ru/article/6987> дата обращения 10.01.2015).
8. Низина Т.А., Кочетков С.Н., Пономарев А.Н., Козеев А.А. Влияние наномодифицированных поликарбоксилатных пластификаторов на прочностные и реологические характеристики цементных композитов // *Сборник тезисов V ежегодной конференции Нанотехнологического общества России*. Москва. 2013. С. 145–148.
9. Киски С.С., Агеев И.В., Пономарев А.Н., Козеев А.А., Юдович М.Е. Исследование возможности модификации карбоксилатных пластификаторов в составе модифицированных мелкозернистых бетонных смесей // *Инженерно-строительный журнал*. 2012. № 8 (34). С. 42–46.
10. Леденев В.В., Ярцев В.П., Струлев С.А., Однолко В.Г. Влияние наномодификации на прочность и подвижность цементных бетонов и разработка пенобетона // *Вопросы современной науки и практики*. 2012. № 37 (1). С. 24–29.
11. WO 2014/080144A1. *Procede de preparation d'un melange maitre a base de nanocharges carbonees et de superplastifiant, et son utilisation dans des systemes inorganiques durcissables* / Korzhenko A., Nincendeau Ch., Lushnikova A., Yakovlev G.I., Pervushin G.N. Declared 25.11.2013. Published 30.05.2014.

intensifies the hydration of Portland cement, the compaction of cement matrix in concrete, thereby, contributing to the increase in the strength of concrete.

The presence of multi-walled carbon nanotubes in DC-5 additive contributes to better compaction of the concrete structures, but insufficient dispersing of nanotubes in the carboxylate medium and the heterogeneity of their distribution in the cement matrix reduce their effectiveness.

Using the complex additive with DC-5 and MS-85 microsilica results in additional compaction of the cement matrix structure with calcium hydrosilicates, thus improving the mechanical properties of the modified concrete.

#### References

1. Lasman I.A., Vasyunina S.V., Dunin A.V. Effectiveness of applying plasticizing additives in producing concrete mortars and concretes. *Tekhnologii betonov*. 2012. No. 1–2, pp. 16–17. (In Russian)/
2. Daukšys M., Skipkiūnas G., Ivanauskas E. Microsilica and plasticizing admixtures influence on cement slurry dilatancy. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2008. Vol. 14. No. 2, pp. 143–150.
3. Daukšys M., Skipkiūnas G., Janavičius E. Complex influence of plasticizing admixtures and sodium silicate solution on rheological properties of Portland cement paste. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2009. Vol. 15. No. 4, pp. 349–355.
4. Smirnova O.M. Dependency of strength of concrete based on polycarboxylate on the properties of Portland cement after low-temperature steam curing. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2012. No. 9, pp. 20–27. (In Russian).
5. Zhdanov R.B., Manukyan A.V. Influence of plasticizing additive on rheological properties of cement system. *Youth and Science: information package of VIII All-Russian scientific and technological conference of students, post-graduate students and young scientists devoted to 155th anniversary of K.E. Tsiolkovsky's birthday* [Electronic resource]. Krasnoyarsk. 2012. (<http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section35.html>, Date of access 28.01.2015). (In Russian).
6. Bogdanov R.R., Ibragimov R.A., Izotov V.S. The study of influence of hyper- and superplasticizers on the main properties of cement paste. *Izvestiya KSUAE*. 2013. No. 2 (24), pp. 221–225. (In Russian).
7. Pukharenko Y.V., Staroverov V.D. Role of complex additives in producing durable cement composites. *Scientific electronic archive* (<http://econf.rae.ru/article/6987> Date of access 10.01.2015). (In Russian).
8. Nizina T.A., Kochetkov S.N., Ponomaryov A.N., Kozeyev A.A. Influence of nanomodified polycarboxylate plasticizers on the strength and rheological properties of cement composites. *Collection of abstracts of the fifth annual conference of Nanotechnological Society of Russia*. Moscow. 2013, pp. 145–148. (In Russian).
9. Kiski S.S., Ageyev I.V., Ponomaryov A.N., Kozeyev A.A., Yudovich M.E. The study of possibility of modification of carboxylate plasticizers in modified fine concrete mortars. *Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal*. 2012. No. 8 (34), pp. 42–46. (In Russian).
10. Ledenev V.V., Yartsev V.P., Strulev S.A., Odnolko V.G. Influence of nanomodification on the strength and flow ability of concretes and development of foam nanoconcrete. *Voprosy sovremennoi nauki i praktiki*. 2012. No. 37 (1), pp. 24–29. (In Russian).
11. WO 2014/080144A1. *Method for producing a master mixture based on carbonaceous nanofillers and superplasticiser and the use there of in hardenable inorganic systems*. Korzhenko A., Nincendeau Ch., Lushnikova A., Yakovlev G.I., Pervushin G.N. Declared 25.11.2013. Published 30.05.2014.

## Экспоцентр в Москве подвел итоги работы за 2014 г.



В конце января 2015 г. состоялась встреча руководства Торгово-промышленной палаты РФ и ЗАО «Экспоцентр» с журналистами, посвященная итогам работы компании в минувшем году и основным направлениям деятельности в 2015 г. Во встрече приняли участие вице-президент ТПП РФ В.П. Страшко и генеральный директор ЗАО «Экспоцентр» С.С. Беднов.

В 2014 г. Экспоцентр отметил 55-летие и ознаменовал свой юбилей весомыми результатами. Компания смогла удержать планку лидера и не только сохранила высокие показатели всех основных выставочно-конгрессных проектов, но и добилась их дальнейшего развития. В выставочном комплексе прошла 91 выставка и 834 конгрессных события. В них приняли участие 29400 компаний из различных стран мира и из всех регионов России. Посетителями выставок и конгрессных мероприятий стали около 1,7 млн человек. Некоторое сокращение общего числа выставок по сравнению с 2013 г. произошло за счет гостевых смотров, в то время как число собственных выставок выросло. Доходы компании за 2014 г. на 11% превысили показатели сопоставимого по выставочной программе 2012 г.

Минувший год в Экспоцентре был отмечен новыми проектами и перспективными начинаниями. Премьерой стал Международный электро-энергетический форум RuGrids-Electro, организованный ОАО «Россети». Экспоцентр и ОАО «Россети» продолжают сотрудничество по проведению электроэнергетического форума в 2015 и 2016 гг.

Экспоцентр также заключил соглашение с компанией Energy of Global Solutions о взаимодействии в подготовке и организации национальных нефтегазовых форумов. Первое совместное мероприятие – III Национальный нефтегазовый форум состоится в марте 2015 г.

Проведение выставочных смотров позволяет наиболее эффективно решать проблему импортозамещения в экономике в первую очередь путем предоставления выставочных площадок предприятиям, производящим импортозамещающую продукцию. Для этого Экспоцентр предполагает создать ряд предпочтений таким предприятиям, особенно компаниям малого и среднего бизнеса. Многообещающим примером стало сотрудничество Экспоцентра с ГБУ «Малый бизнес Москвы», которое позволило значительно увели-

чить присутствие предприятий малого и среднего бизнеса на выставках за счет субсидий Правительства Москвы.

Однако складывающаяся экономическая ситуация в мире и в России вызовет в 2015 г. определенный спад объемов некоторых выставок, который по прогнозам ЗАО «Экспоцентр» не превысит 20%. Не допустить критического сокращения выставочных проектов из-за негативных внешнеэкономических факторов предполагается, в частности, за счет своеобразного импортозамещения, когда уход некоторых иностранных участников будет компенсироваться увеличением числа отечественных экспонентов.

Расширяется география взаимодействия с экспонентами из Латинской Америки, Юго-Восточной Азии и др., но наряду с этим продолжится взаимовыгодное сотрудничество с традиционными европейскими партнерами, такими как Франкфурт Мессе, Мессе Дюссельдорф, ITE и др., которые будут проводить свои выставочные мероприятия в центральном выставочном комплексе «Экспоцентр».

Не секрет, что Экспоцентр является флагманом выставочной индустрии Российской Федерации за счет поиска новых направлений, выставок, форм работы. Первым Экспоцентр поднял проблему борьбы с контрафактом, что чрезвычайно важно для поддержки отечественного производителя, повышения конкурентоспособности его продукции.

В 2015 г. ЗАО «Экспоцентр» продолжит работу по совершенствованию своих брендовых выставочно-конгрессных форумов, развитию новых проектов с учетом приоритетных социально-экономических задач, стоящих сегодня перед страной. В планах компании также развитие зарубежной выставочной деятельности и участие в государственных конкурсах на право проведения российских экспозиций за рубежом.

Следуя ранее избранной стратегии, ЗАО «Экспоцентр» будет и далее ориентироваться прежде всего на интересы своих клиентов, активно развивать сотрудничество с российскими и зарубежными партнерами.

Пресс-служба ЗАО «Экспоцентр»

# ГОРОД XXI ВЕКА

XVI Международная специализированная выставка

## 19-22 МАЯ / 2015

- ◆ **ПОИСК ДЕЛОВЫХ ПАРТНЕРОВ**
- ◆ **РАСШИРЕНИЕ КЛИЕНТСКОЙ БАЗЫ**
- ◆ **ПРОМО-ПЛОЩАДКА ДЛЯ ПРЕЗЕНТАЦИЙ И МАСТЕР-КЛАССОВ**
- ◆ **ПРОЕКТ «ВРЕМЯ БИЗНЕС-ВСТРЕЧ»**  
встречи с руководителями компаний-застройщиков, проектных организаций, предприятий ЖКХ
- ◆ **ЭКСПЕРТНАЯ ОЦЕНКА ВАШЕЙ ПРОДУКЦИИ**  
во Всероссийском конкурсе на лучшую продукцию в области строительства, дорожного и жилищно-коммунального хозяйства, деревообрабатывающей промышленности

**СТАНЬ ЧАСТЬЮ ГЛАВНОГО СОБЫТИЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ УДМУРТИИ!**

ВЫСТАВКА ПРОХОДИТ ПОД ПАТРОНАЖЕМ ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ПАЛАТЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Место проведения:** г. Ижевск, ул. Кооперативная, 9

Забронировать стенд можно по тел. (3412) 730-730  
gorod@vcudm.ru | gorod.vcudm.ru | vk.com/gorodxxiveka

УДК 692.232:6–022.532

А.И. ПОЛИТАЕВА<sup>1</sup>, бакалавр (politaevaalyona@mail.ru); Н.И. ЕЛИСЕЕВА<sup>2</sup>, инженер (eliseeva.ni@yandex.ru);  
Г.И. ЯКОВЛЕВ<sup>1</sup>, д-р техн. наук (gyakov@istu.ru), Г.Н. ПЕРВУШИН<sup>1</sup>, д-р техн. наук;  
ИРЖИ ГАВРАНЕК<sup>3</sup>, канд. техн. наук; О.Ю. МИХАЙЛОВА<sup>1</sup>, магистр

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

<sup>2</sup> ООО «Комплект» (426033, г. Ижевск, ул. 50 лет Пионерии, 20)

<sup>3</sup> STACHEMA CZ s.r.o. (Hasičská 1, 280 02, Kolín-Zibohlav, Чешская Республика)

## **Роль микрокремнезема в структурообразовании цементной матрицы и формировании высолов в вибропрессованных изделиях**

Исследованы причины и механизм высолообразования на поверхности вибропрессованных изделий. Установлено, что основной причиной образования высолов на поверхности вибропрессованных изделий является несвязанный гидроксид кальция в составе цементного бетона. С целью снижения образования высолов в состав цементной матрицы вводился диспергированный микрокремнезем в количестве до 8% от массы портландцемента. Показано, что микрокремнезем уплотняет структуру вибропрессованных изделий за счет связывания свободного гидроксида кальция с образованием дополнительного объема гидросиликатов кальция, предотвращая таким образом высолообразование на поверхности формируемых изделий.

**Ключевые слова:** высолы, микрокремнезем, гидроксид кальция, микроструктура, гидросиликаты кальция.

A.I. POLITAEVA<sup>1</sup>, Bachelor (politaevaalyona@mail.ru); N.I. ELISEEVA<sup>2</sup>, Engineer (eliseeva.ni@yandex.ru); G.I. YAKOVLEV<sup>1</sup>, Doctor of Sciences (Engineering) (gyakov@istu.ru), G.N. PERVUSHIN<sup>1</sup>, Doctor Sciences (Engineering); Jiří HAVRÁNEK<sup>2</sup>, CSc.; O.Yu. MIKHAILOVA<sup>1</sup>, Master

<sup>1</sup> Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426069, Russian Federation)

<sup>2</sup> ООО «Комплект» (20, 50 let Pionerii Street, Izhevsk, 426033, Russian Federation)

<sup>3</sup> STACHEMA CZ s.r.o. (Hasičská 1, 280 02, Kolín-Zibohlav, Czech Republic)

### **Role of Silica Fume in Formation of Cement Matrix Structure and Efflorescence in Vibrocompressed Products**

This study investigates the causes and the mechanism of efflorescence on the surface of vibrocompressed products. It has been found that the main reason for the formation of efflorescence on the surface of vibrocompressed products is unbound calcium hydroxide in the composition of concrete. In order to reduce efflorescence dispersed silica fume is added to cement matrix in the amount of up to 8% from the weight of Portland cement. It is shown that silica fume densifies the structure of vibrocompressed products due to the binding of free calcium hydroxide with the formation of extra content of calcium hydrosilicates, thus, preventing efflorescence on the surface of molded products.

**Keywords:** calcium hydrosilicates, calcium hydroxide, efflorescence, microstructure, silica fume.

Применение наноматериалов в строительстве явилось революционным направлением. Их использование значительно улучшает свойства традиционных материалов, и прежде всего строительных композитов на основе портландцемента. В то же время существует нерешенная проблема в понимании химии гидратации портландцемента в присутствии ультра- и нанодисперсных добавок как во время инкубационного периода, так и при формировании кристаллогидратов в процессе твердения и в условиях интенсивной миграции воды при эксплуатации цементных изделий. Капиллярно-пористая структура вибропрессованных изделий на основе портландцемента способствует интенсивной миграции воды с растворением и выносом на поверхность изделий легкорастворимых соединений цементного камня.

Потенциальными источниками появления высолов на поверхности строительных конструкций в процессе их эксплуатации могут быть как компоненты составляющих материалов, так и технологические факторы их производства [1]; кроме того, существенное влияние оказывают условия окружающей среды, действующие на эксплуатируемые конструкции. Причины, влияющие на высолообразование строительных материалов, приведенные в технической литературе [2–4], связаны с повышенной растворимостью составляющих строительных материалов. Основными условиями формирования высолов на поверхности строительных материалов является повышенная влажность материала, наличие растворимых солей в составе ингредиентов, способных к миграции в виде раствора на поверхность изделий

Applying nanomaterials in construction has led to a new revolution improving the properties of conventional materials and, first of all, construction composites based on Portland cement. At the same time, there is an unsolved problem in the understanding of the chemistry of Portland cement hydration in the presence of ultrafine and nanodispersed admixtures during the incubation period as well as the formation of crystalline hydrates in the process of hardening and under intense water migration while using cement products. Capillary-porous structure of vibrocompressed products based on Portland cement contributes to intensive water migration with dissolution and bringing freely soluble compounds of set cement to the surface of a product.

The potential sources of efflorescence on the surface of construction structures in the process of their operation can be the components of constituent materials as well as the technological factors of their production [1]. In addition, the significant influence is exerted by the environmental conditions that affect the exploited structures. The factors influencing the formation of efflorescence of construction materials given in technical literature [2–4] are connected with the increased solubility of the ingredients of construction materials. The main conditions for the formation of efflorescence on the surface of construction materials are the increased moisture content and the presence of soluble salts in the material which can migrate as a solution onto the surface of products with their subsequent crystallization. As a rule, efflorescence forming on the surface of structures in the early stages of their operation only worsens the appearance of buildings, but under the prolonged exposure to efflorescence due to the repeated recrystallization of salts changing their

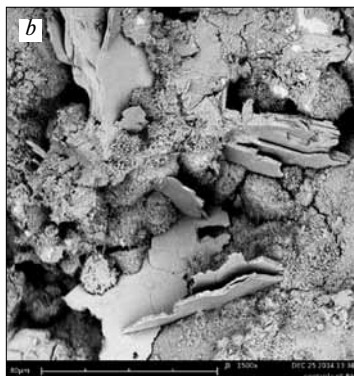
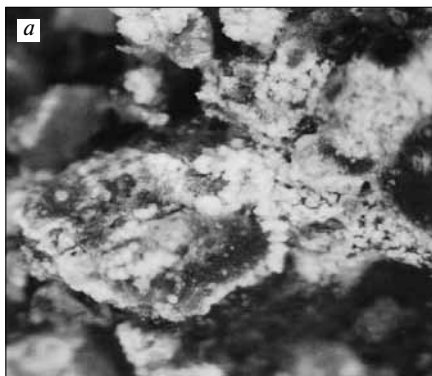


Рис. 1. Макроструктура: а – высолов в сколе цементного камня (при 200-кратном увеличении); б – цементной матрицы с кристаллами гидроксида кальция (при 1500-кратном увеличении)

Fig. 1. Macrostructure of: a – efflorescence in a chip of set cement (magnified 200 times), b – cement matrix with calcium hydroxide crystals (magnified 1500 times)



Рис. 2. Ускоренное испытание прессованных цементных образцов на высолообразование

Fig. 2. A quick efflorescence test of pressed cement samples

с последующей их кристаллизацией. Как правило, на ранних этапах эксплуатации высолы ухудшают внешний вид поверхности строительных конструкций, но при длительном воздействии высолов за счет многократной перекристаллизации солей с изменением их объема происходит существенное изменение свойств строительных материалов вплоть до разрушения их структуры.

Технологические факторы связаны с образованием пористой структуры в процессе формования изделий, проницаемой для паров воды и растворов солей, которые выходят на поверхность конструкций в процессе тепло- и массообмена в зданиях и сооружениях. При этом возможно формирование высолов не только в виде белого налета, но и «цветение» поверхности материалов за счет образования новых химических соединений.

Как отмечается в исследовании [5], основным источником формирования высолов является гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который образуется в составе твердеющего цементного камня (рис. 1, а). Гидроксид кальция имеет значительную растворимость (1,13 г/л, 20°C), что приводит к выносу его на поверхность материала, затем он кристаллизуется из раствора с последующей карбонизацией вследствие взаимодействия с углекислым газом  $\text{CO}_2$  атмосферного воздуха, растворяющегося в поровой жидкости, по схеме  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Растворимость в воде  $\text{CaCO}_3$  существенно ниже растворимости  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и составляет 0,014 г/л, что приводит к его кристаллизации на поверхности вибропрессованных изделий.

В работах [6–9] приводятся данные о влиянии микрокремнезема на структуру и минералогию цементного камня, при этом авторы показали, что микрокремнезем интенсивно связывает гидроксид кальция, образующийся при гидратации портландцемента, уплотняя структуру цементного камня дополнительными объемами гидросиликатов кальция C–S–H.

В работе [10] отмечено, что добавление микрокремнезема в цементную пасту усовершенствовало микроструктуру цементного камня, при этом установлено значительное снижение его выщелачивания за счет взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с микрокремнеземом и формирования дополнительного геля C–S–H. Установлено также, что в присутствии микрокремнезема ускорялся процесс гидратации портландцемента, так как катионы  $\text{Ca}^{2+}$  интенсивно связываются микрокремнеземом, снижая pH-среды и вовлекая в процесс растворения новые объемы цементного клинкера. Образующийся тоберморитовый гель подвержен более интенсивной полимеризации с образованием кристаллоги-

volume there is a significant change of the properties of buildings materials with its intense destruction.

The technological factors are associated with the formation of a porous structure permeable to water vapor and salt solutions which come out to the surface of a structure during the heat and mass exchange in buildings and structures. At the same time, the formation of efflorescence not only as white bloom, but also as «bloom» of the surfaces of materials due to the formation of new chemical compounds is possible.

As the study conducted by the authors [5] notes, the main source of efflorescence is calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  which is formed in the composition of hardening cement (Fig. 1, a). Calcium hydroxide has substantial solubility (1,13 g/l, 20°C), which leads to its removal to the surface of the material, and crystallizes from the solution followed by carbonization due to its interaction with carbon dioxide  $\text{CO}_2$  of atmospheric air dissolving in the pore liquid according to the scheme of  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . The solubility of  $\text{CaCO}_3$  in water is significantly lower than the solubility of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and is 0,014 g/l which causes its crystallization on the surface of pavers (see Fig. 4, a, b). Due to the low solubility of calcium carbonate such efflorescence can be removed only by treatment with acid solutions.

Studies [6–9] show the data on influence of silica fume on the structure and mineralogy of set cement. The authors have shown that silica fume intensively binds calcium hydroxide formed during the hydration of Portland cement densifying the structure of cement paste with extra C–S–H calcium hydrosilicates.

Singh et al., in 2013 [10] noted that adding silica fume to cement paste improves the microstructure of set cement, and a significant decrease of its leaching was due to the interaction of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  with silica fume and the formation of additional C–S–H gel. It was also found that the presence of silica fume accelerates the hydration process of Portland cement as  $\text{Ca}^{2+}$  cations are intensively bound by silica fume lowering pH medium and involving new volumes of cement clinker in the dissolving process. The resulting tobermorite gel is exposed to more intense polymerization with the formation of C–S–H crystals of denser structure in the presence of silica fume due to its high specific surface area. It is also noted that in the presence of silica fume in hardening cement paste the ratio of C/S decreases in C–S–H crystals, contributing to a more compact and denser structure of calcium hydrosilicates during the hydration of Portland cement. The additionally formed CSH phase is characterized by a smaller ratio of C/S (even up to 1,4) than C–S–H as a result of cement hydration.

C–S–H quantification during TG thermogravimetric analysis showed that in the presence of silica fume in the

дратов С–S–Н более плотной структуры в присутствии микрокремнезема из-за его высокой удельной поверхности. Одновременно отмечается, что при наличии в твердеющей цементной пасте микрокремнезема снижается соотношение С/S в кристаллах С–S–Н, способствуя формированию более компактной и плотной структуры гидросиликатов кальция при гидратации портландцемента. Дополнительно образующаяся фаза СSH характеризуется меньшим отношением С/S (даже до 1,4), чем С–S–Н, в результате гидратации цемента.

Определение количества С–S–Н при термогравиметрическом анализе TG показало, что при наличии в составе цементной пасты микрокремнезема содержание гидросиликатов кальция увеличивается приблизительно в два раза в сравнении с цементным камнем без использования микрокремнезема.

Модели структуры гидросиликатов кальция, приведенные в работах [11–13], в том числе при разном соотношении С/S, также подтвердили изменение минералогии и содержания кристаллов С–S–Н в твердеющем цементном камне.

Введение микрокремнезема в состав автоклавных силикатных газобетонов приводит согласно работам [14–15] к улучшению физико-механических характеристик изделий за счет упрочнения межпоровых перегородок в структуре ячеистого бетона. Кроме того, отмечено снижение теплопроводности изделий в связи с повышением однородности пор (по размерам) и увеличением аморфной фазы в составе газосиликата.

В проведенных исследованиях использовался микрокремнезем МК-85. Удельная поверхность МК-85 составляла  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержание  $\text{SiO}_2$  соответствовало 88–92% [16]. Рентгенограмма микрокремнезема свидетельствует о его аморфной структуре, что хорошо проявляется в виде «горбушки» в области  $2\theta=15\text{--}50^\circ$ . Имеется кристаллическая фаза, проявляющаяся интенсивным отражением с  $d_\alpha=2,52$ .

В исследовании также использовалась водная дисперсия с 50% содержанием микрокремнезема производства фирмы STACHEMA CZ (Чешская Республика). Для получения устойчивой дисперсии и максимального разделения частиц микрокремнезема его диспергация

composition of cement paste the content of calcium hydrosilicates increases about twice in comparison with set cement without silica fume.

The models of calcium hydrosilicate structure presented in studies [11–13], including the different proportions of C/S content, also proved the change in mineralogy and the content of C–S–H crystals in hardening cement.

According to studies [14–15] adding silica fume to autoclaved aerated concrete leads to improving physical and mechanical characteristics of products due to the strengthening of interpore partitions in the structure of cellular concrete. Furthermore, thermal conductivity was found to decrease due to the increased uniformity of pore size and the amorphous phase in gas silicate.

In the conducted studies MK-85 silica fume was used. The specific surface of MK-85 was  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , the content of  $\text{SiO}_2$  was 88–92% [16]. Radiogram of MK-85 silica fume shows, that silica fume has an amorphous structure, which can be clearly seen as «a hump» in the area of  $2\theta=15\text{--}50$  degrees. There is a crystalline phase as intense reflection with  $d_\alpha=2,52$ .

In this study aqueous dispersion with content 50% of silica fume produced by STACHEMA CZ (Czech Republic) also was used. To obtain a stable dispersion and the separation of the particles of silica fume, its dispersion was held in the presence of a surfactant based on a sodium sulfosuccinate.

Test samples were produced using the following technology: a cylindrical mold of 70 mm in inner diameter was filled with stiff cement and sand mixture; the mold is filled with a mixture in such an amount to obtain a pressed product of

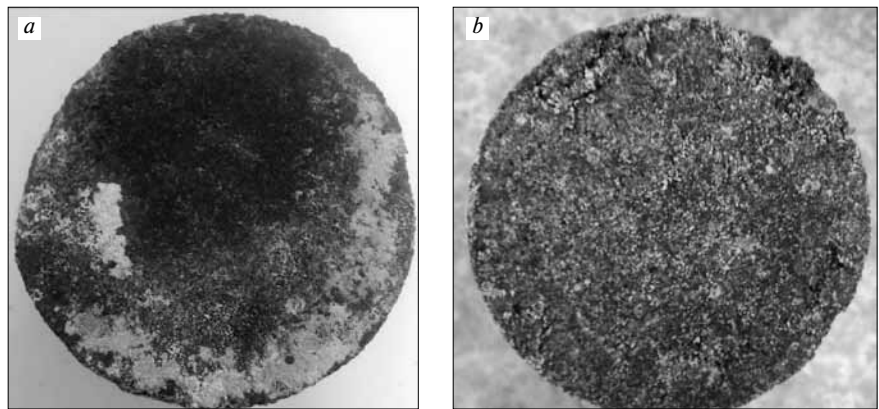


Рис. 3. Внешний вид образцов после ускоренного испытания на высолообразование: а – контрольный образец; б – образец с микрокремнеземом

Fig. 3. Samples after the quick efflorescence test: a – check sample, b – sample with silica fume

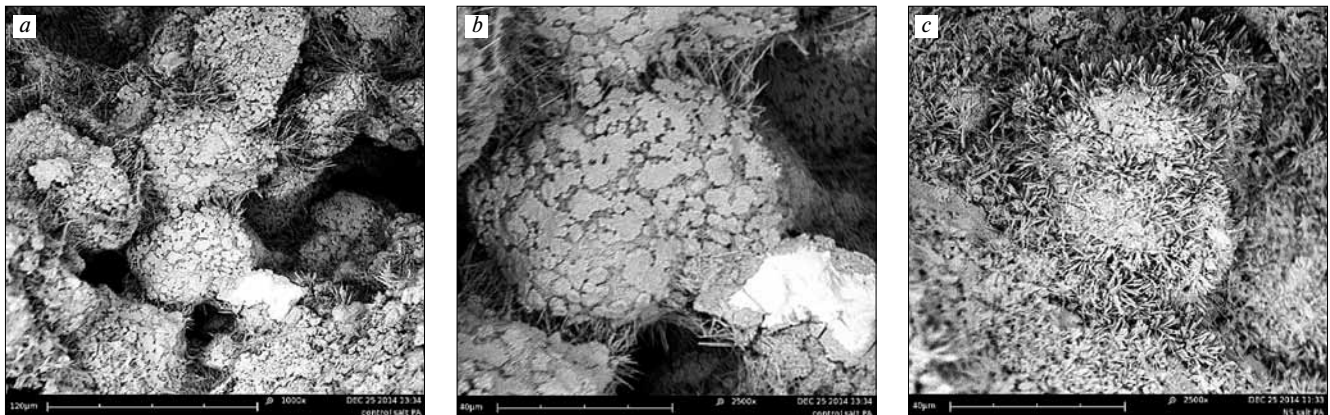


Рис. 4. Микроструктура образцов с высоломи на поверхности новообразований: а, б – контрольные образцы; с – образец с добавлением микрокремнезема

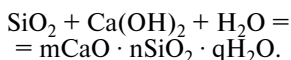
Fig. 4. Microstructure of the samples with efflorescence on the surface of new formations: a, b – check sample; c – sample with silica fume

Образец Sample	R <sub>сж сред</sub> , МПа R <sub>сomp</sub> , МПа	Увеличение в сравнении с контрольным образцом, % Increase in comparison with check sample, %
Контрольный Check	12,83	–
Опытный с МК-85 (содержание МК 8% от массы портландцемента) Test, with МК-85 (МК content 8% from the mass of Portland cement)	23,1	45
Опытный, с дисперсией МК (содержание МК 5% от массы портландцемента) Test, with МК dispersion (МК content 5% from the mass of Portland cement)	15,44	16
Опытный, с дисперсией МК (содержание МК 8% от массы портландцемента) Test, МК dispersion (МК content 8% from the mass of Portland cement)	18,18	29

происходила в присутствии поверхностно-активного вещества на основе сульфосукцината натрия.

Для испытаний образцы изготавливались по следующей технологии: жесткой цементно-песчаной смесью заполняли цилиндрическую пресс-форму с внутренним диаметром 70 мм; заполнение смесью происходило в таком количестве, чтобы получить спрессованные изделия высотой в 60 мм. Затем прессовали на 10-тонном прессе с удельным усилием 20 МПа. После прессования образец извлекали, накрывали влажной тканью. Механические испытания производили на 7 сут. Для ускоренного испытания на высолочение образцы помещались в ванночку с дистиллированной водой (уровень воды 20 мм) и обдувались с помощью вентилятора в течение 6 сут (рис. 2).

Известно, что микрокремнезем вступает в реакцию с гидроксидом кальция [14], повышая объем гидратированных силикатов типа CSH в результате реакции:



В случае отсутствия добавки микрокремнезема образуются крупные кристаллы Ca(OH)<sub>2</sub> (рис. 1, b). Кристаллы портландита обладают меньшей прочностью, чем гидратированные силикаты кальция C–S–H, что предопределяет более низкие механические показатели контрольных образцов, изготовленных без микрокремнезема (см. таблицу).

На образцах без добавления микрокремнезема наблюдается значительное количество высолов (рис. 3, a). Это объясняется высокой пористостью образцов, увлажняемых водой и растворами солей за счет капиллярного эффекта, что подтверждается снимками микроструктуры (рис. 4, a). На образцах с добавлением микрокремнезема (рис. 3, b) отсутствуют большие скопления соли.

Анализ микроструктуры контрольных образцов без микрокрем-

60 mm in height. Then pressed with a 10-ton press with the specific force of 20 МПа. After pressing, the sample was removed and covered with a wet cloth. Mechanical testing was conducted on the 7<sup>th</sup> day. For a quick efflorescence test the

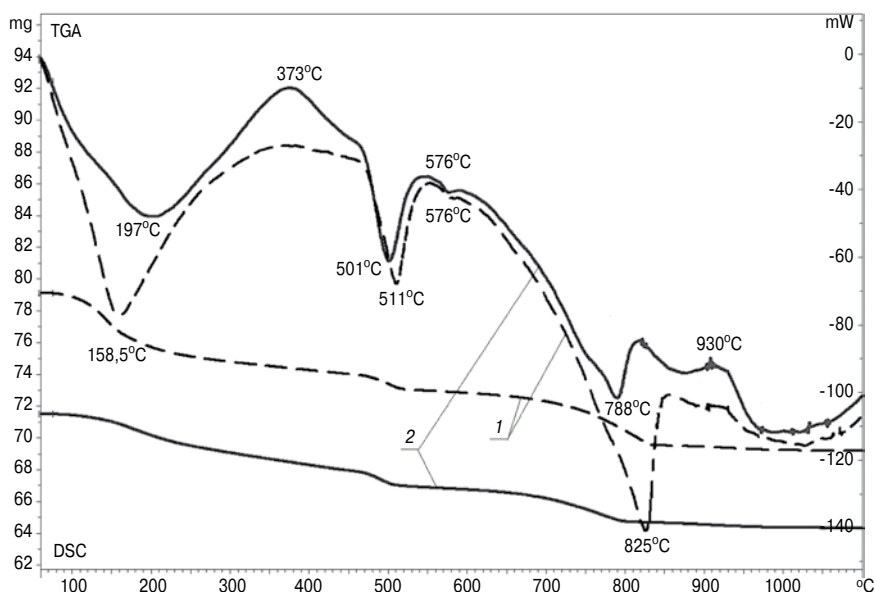


Рис. 5. Дифференциально-сканирующая калориметрия образцов после высолочения: 1 – контрольный образец (без микрокремнезема); 2 – образец с микрокремнеземом МК-85

Fig. 5. Differential scanning calorimetry of the samples after efflorescence: 1 – check sample (without silica fume); 2 – sample with silica fume MK-85

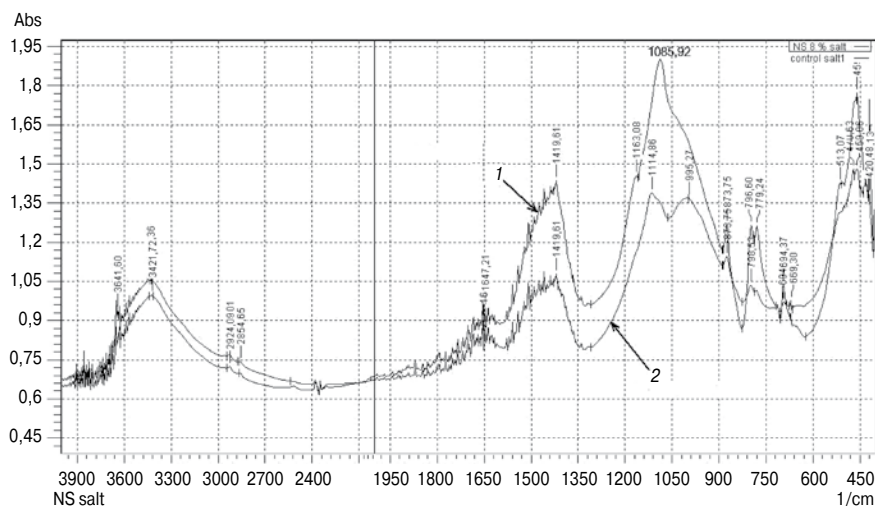


Рис. 6. ИК-спектры образцов после высолочения: 1 – контрольный образец; 2 – образец, модифицированный микрокремнеземом МК-85

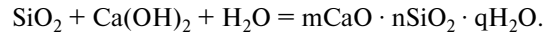
Fig. 6. IR spectrum of samples: 1 – check sample; 2 – sample modified with silica fume MK-85

незема показал высокую пористость прессованных образцов (рис. 4, *a*). После выдержки образцов в условиях ускоренного их испытания на высолообразование в микроструктуре отмечены интенсивные проявления солей на поверхности гидросиликатов кальция (рис. 4, *b*). Введение микрокремнезема с затворяемой водой в состав прессуемых образцов существенно меняет микроструктуру затвердевшего цементного камня, в котором формируются гидросиликаты кальция игольчатой структуры (рис. 4, *c*). Содержание солей на поверхности новообразований незначительно в сравнении с контрольными образцами. Такие изменения микроструктуры можно объяснить большей плотностью структуры вследствие образования дополнительного объема гидросиликатов кальция, их меньшей основностью и снижением общего объема свободного гидроксида кальция, что хорошо подтверждается также данными дифференциально-сканирующей калориметрии (рис. 5).

При добавлении микрокремнезема происходит образование гидросиликатов более низкой основности, что наиболее характерно проявляется на линии ДСК экзотермическим эффектом, согласно работе [17], при температуре 930°C (рис. 5). На линии ТГ у образцов с микрокремнеземом отмечается меньшее количество связанной воды как при низкой, так и при высокой температуре. Образование гидросиликатов кальция разной основности подтверждается также

samples were placed in a bath with distilled water (water level of 20 mm), and blown over with a fan for 6 days (Fig. 2).

Silica fume is known to react with calcium hydroxide [14] increasing the volume of hydrated silicates of CSH type:



No silica fume being added, large crystals of  $\text{Ca(OH)}_2$  are formed (Fig. 1, *b*). Portlandite crystals have less strength than hydrated calcium silicates of C–S–H, which determines lower mechanical properties of the check samples prepared without silica fume (Table).

The samples without silica fume show significant amount of efflorescence (Fig. 3, *a*). This is caused by the high porosity of the samples moistened with water and salt solutions due to the capillary effect which is proved with the microstructural images (Fig. 4, *a*). The samples with silica fume added (Fig. 3, *b*) have no significant concentration of salt.

The microstructure analysis of the check samples without silica fume showed the high porosity of the pressed samples (Fig. 4, *a*). After placing the samples under the conditions of the quick efflorescence test their microstructure shows intense salt efflorescence on the surface of calcium hydrosilicates (Fig. 4, *b*). Adding silica fume with tempering water to the pressed samples substantially changes the microstructure of the set cement where calcium hydrosilicates with the needle-like structure are formed (Fig. 4, *c*). The salt content on the surface of the new formations is low in comparison with

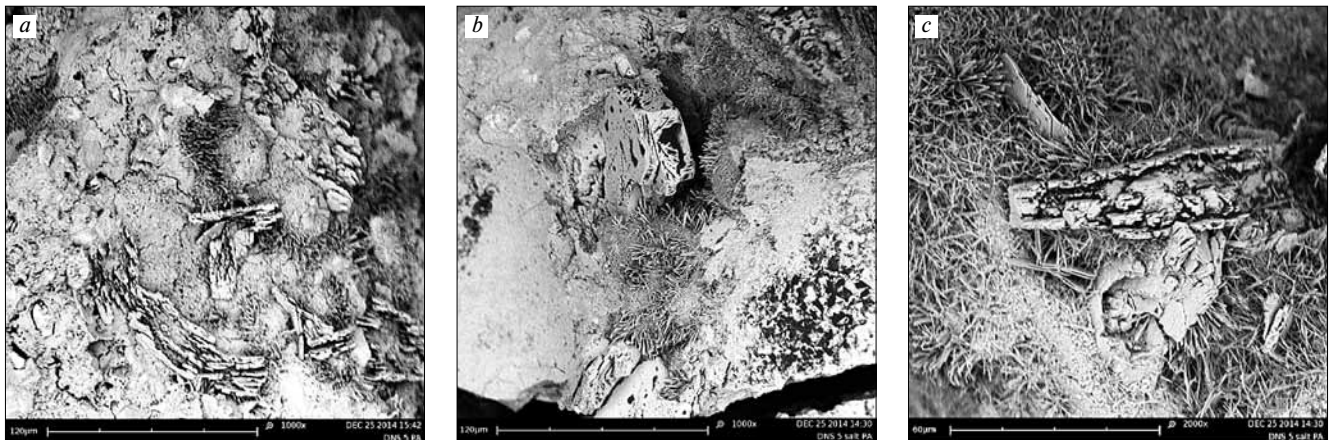


Рис. 7. Микроструктура цементного камня с добавкой дисперсии микрокремнезема (5% от массы портландцемента): *a* – до высолообразования; *b*, *c* – после ускоренного испытания на высолообразование

Fig. 7. Microstructure of set cement with silica fume dispersion added (5% from the mass of Portland cement): *a* – before efflorescence; *b*, *c* – after quick efflorescence test

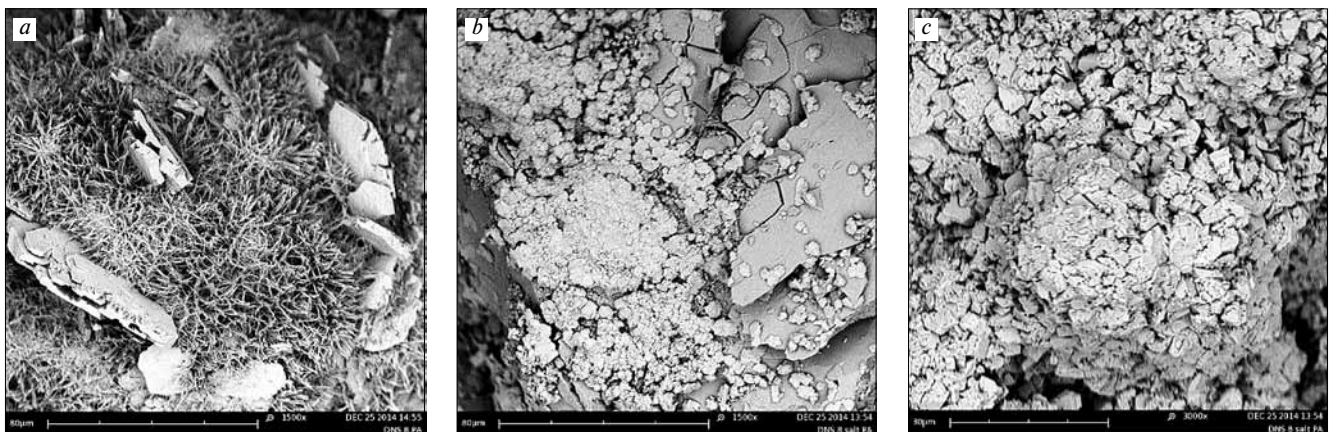


Рис. 8. Микроструктура с добавкой с добавкой дисперсии микрокремнезема (8% от массы портландцемента): *a* – до высолообразования; *b*, *c* – после ускоренного испытания на высолообразование

Fig. 8. Microstructure with silica fume dispersion added (8% from the mass of Portland cement): *a* – before efflorescence; *b*, *c* – after quick efflorescence test

эндотермическими эффектами в области температуры 700–850°C. При этом удаление кристаллогидратной воды в образце с микрокремнеземом происходит при температуре 788°C, а в контрольном образце – при температуре 825°C.

Анализ ИК-спектров контрольных образцов показал большее количество карбоната кальция (линии поглощения 1419,61 см<sup>-1</sup>, 873,75 см<sup>-1</sup>, 694,37 см<sup>-1</sup>) в сравнении с модифицированным образцом (линия 1, рис. 6). Вероятно это связано с карбонизацией свободного гидроксида кальция, образующегося при гидратации портландцемента. В случае образцов с микрокремнеземом МК-85 содержание карбоната кальция снижается (линия 2, рис. 6) вследствие связывания гидроксида кальция в гидросиликаты, что подтверждено также смещением линии поглощения 1085,92 см<sup>-1</sup> для контрольного образца в область более низкой частоты (1114,86 см<sup>-1</sup>) для модифицированного микрокремнеземом образца и проявлением новой линии поглощения 995,27 см<sup>-1</sup>.

Введение дисперсии микрокремнезема в количестве 5% (от массы портландцемента) приводит к уплотнению микроструктуры гидросиликатами кальция игольчатой формы с наличием дефектных пластинчатых новообразований на основе гидроксида кальция (рис. 7). На поверхности гидросиликатов кальция прослеживаются следы высолов. В отличие от контрольных образцов высолы носят эпизодический характер (рис. 7, б), что можно объяснить более полным связыванием гидроксида кальция микрокремнеземом.

Увеличение содержания микрокремнезема до 8% от массы портландцемента (при введении в виде дисперсии) коренным образом изменяет микроструктуру прессованных изделий. В частности, отмечено увеличение общего объема гидросиликатов кальция игольчатой структуры (рис. 8, а) в сравнении с образцами с содержанием микрокремнезема 5%. В структуре образцов появляются плотные дефектные новообразования, которые можно характеризовать как гелеподобные структуры, подвергнутые усадочным явлениям (рис. 8, б) с формированием большого количества микротрещин. При этом вследствие более плотной структуры и соответственно меньшему влиянию капиллярного эффекта формирование высолов происходит внутри пор и других дефектов структуры цементного камня. Отсутствие высолов на поверхности прессованных изделий объясняется карбонизацией высолов в структуре материала с образованием преимущественно кальцита в виде друз (рис. 8, в), который имеет значительно меньшую растворимость, что исключает вынос его на поверхность изделий.

#### Заключение

Микрокремнезем вводится в вибропрессованные изделия для повышения механических показателей, снижения пористости, повышения водонепроницаемости и долговечности изделий. Устранение высолообразования в вибропрессованных изделиях возможно за счет связывания гидроксида кальция в структуре твердеющего цементного камня дисперсиями микрокремнезема. Микрокремнезем при этом формирует структуру с гидросиликатами кальция, которые имеют более низкое в сравнении с контрольными составами соотношение между C/S и существенно больший объем кристаллов C–S–H в цементном камне, дополнительно уплотняющий структуру. Плотная структура цементного камня предотвращает миграцию растворимых компонентов в вибропрессованных изделиях, прежде всего гидроксида кальция; образование высолов сдерживается его более интенсивным взаимодействием с микрокремнеземом, обладающим высокой удельной поверхностью.

the check samples. Such microstructure changes can be explained by the greater density of the structure due to the formation of extra calcium hydrosilicates, their lower basicity and decrease of the total amount of free calcium hydroxide, which is also proved by the differential scanning calorimetry data (Fig. 5).

Silica fume being added, hydrosilicates with lower basicity are formed which is mostly typically shown in as exothermic effect on the DSC line according to study [17], at the temperature of 930°C. The TG line of the samples with silica fume has less amount of bound water at low and high temperatures. The formation of calcium hydrosilicates of different basicity is also confirmed by the endothermic effect in the temperature range of 700–850°C. At the same time crystal-hydrate water in the sample with silica fume is removed at the temperature of 788°C, and in the check sample at the temperature of 825°C.

IR-spectra analysis of the check samples (Fig. 6, line 1) showed the increasing amounts of calcium carbonate (absorption line 1419,61 cm<sup>-1</sup>, 873,75 cm<sup>-1</sup>, 694,37 cm<sup>-1</sup>). Probably this is due to the carbonisation of the free calcium hydroxide formed during the hydration of Portland cement. In the case of the samples with silica fume, the content of calcium carbonate decreases (Fig. 6, line 2) due to the binding of calcium hydroxide in hydrosilicates, which is also proved with the shift of the absorption line 1085,92 cm<sup>-1</sup> of the check sample to the area of lower frequencies (1114,86 cm<sup>-1</sup>) for the sample modified with silica fume sample and a new absorption line of 995,27 cm<sup>-1</sup>.

Adding dispersion of silica fume an amount of 5% (the content of silica fume in comparison with Portland cement) leads to the densifying of microstructure with calcium hydrosilicates of the needle-like structure with the presence of defective platelike new formations based on calcium hydroxide (Fig. 7). On the surface of calcium hydrosilicates there are traces of efflorescence. Unlike the check samples the efflorescence is incidental (Fig. 7, б), which can be attributed to more complete binding of calcium hydroxide with silica fume.

Increasing the silica fume content up to 8% from the mass of Portland cement radically alters the microstructure of molded products. In particular, an increase of the total amount of calcium hydrosilicates of needle-like structure (Fig. 8, а) was noticed in comparison with the samples containing 5% of silica fume. In the structure of the samples dense defective formations appear which can be characterized as gel-like structures exposed to shrinkage (Fig. 8, б) along with the formation of a large number of microcracks. Thus, due to a denser structure, and, therefore, less influence of capillary effect, the formation of efflorescence occurs within pores and other defects of the structure of set cement. The absence of efflorescence on the surface of the molded articles is explained with the efflorescence carbonizing in the structure of the material with the formation of calcite in the form of druses (Fig. 8, в) which has considerably lower solubility that eliminates its subtraction to the surface of products.

#### Conclusions

Silica fume is added to molded articles in order to enhance their mechanical properties, reduce porosity, improve water resistance and durability. Removal of efflorescence in vibrocompressed products is possible due to the binding of calcium hydroxide in the structure of hardening cement by silica fume dispersions. Thus, silica fume forms a structure with calcium hydrosilicates which have a lower, in comparison with check compositions, ratio of C/S and significantly greater amount of C–S–H crystals in cement stone which densifies the structure of set cement. The dense structure of set cement prevents the migration of soluble components of set cement in vibrocompressed products, primarily calcium hydroxide; the formation of efflorescence is limited with its more intense binding by silica fume, which has a high specific surface area.



Список литературы/ References

1. M. Peck, D. Bosold, T. Richter. Ausbluhungen. *Zement-Merkblatt Betontechnik*. 2013. Vol. 27. (<http://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Zementmerkblaetter/B27.pdf> date of access 26.08.2014).
2. Фрессель Ф. Ремонт влажных и поврежденных солями строительных сооружений. М.: ПЭИнт-Медиа, 2006. 320 с.  
Fressel' F. Remont vlazhnykh i povrezhdennykh solyami stroitel'nykh sooruzhenii [Repair wet and damaged salts of building structures]. Moscow: Peint-Media. 2006. 320 p.
3. Yakovlev G., Gailyus A. Salt corrosion of ceramic brick. *Glass and Ceramics*. 2005. Vol. 62 (9–10), pp. 321–323.
4. Инчик В.В. Солевая коррозия кирпичной кладки // *Строительные материалы*. 2001. № 8. С. 35–37.  
Inchik V.V. Salt corrosion brickwork. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2001. No. 8, pp. 35–37. (In Russian).
5. Bolte G., Dienemann W. Efflorescence on concrete products – causes and strategies for avoidance. *ZKG International*. 2004. Vol. 57 (9), pp. 78–86.
6. Singh L.P., Bhattacharyya S.K., Shah S.P., Mishra G., Ahalawat S., Sharma U.. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part I. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 74, pp. 278–286.
7. Quercia G., Lazaro A., Geus J.W., Brouwers H.J.H. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. *Cement & Concrete Composites*. 2013. Vol. 44, pp. 77–92.
8. Pengkun Hou, Jueshi Qian, Xin Cheng, Surendra P. Shah. Effects of the pozzolanic reactivity of nano SiO<sub>2</sub> on cement-based materials. *Cement & Concrete Composites*. 2015. Vol. 55, pp. 250–258.
9. Hou P., Cheng X., Qian J., Zhang R., Cao W., Shah S.P. Characteristics of surface-treatment of nano-SiO<sub>2</sub> on the transport properties of hardened cement pastes with different water-to-cement ratios. *Cement & Concrete Composites*. 2015. Vol. 55, pp. 26–337.
10. Singh L.P., Karade S.R., Bhattacharyya S.K., Yousuf M.M., Ahalawat S. Beneficial role of nanosilica in cement based materials. *Construction and Building Materials*. Vol. 47, pp. 1069–1077.
11. Grangeon S., Claret F., Lerouge C., Warmont F., Sato T., Anraku S., Numako C., Linard Y., Lanson B. On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite. *Cement and Concrete Research*. 2013. Vol. 52, pp. 31–37.
12. Merlin A. Etzold, Peter J. McDonald, Alexander F. Routh. Growth of sheets in 3D confinements – a model for the C–S–H meso structure. *Cement and Concrete Research*. 2014. Vol. 63, pp. 137–142.
13. Papatzani S., Paine K., Calabria-Holley J. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 74, pp. 219–234.
14. Laukaitis A., Kerienė J., Kligys M., Mikulskis D., Lekūnaitė L. Influence of Amorphous Nanodispersive SiO<sub>2</sub> additive on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2010. Vol. 16 (3), pp. 257–263.
15. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я., Мачулайтис Р., Пудов И.А., Полянских И.С., Сеньков С.А., Политаева А.И., Гордина А.Ф., Шайбадуллина А.В. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении: Монография /Под общей редакцией Г.И. Яковлева. Ижевск: ИЖГТУ, 2014. 196 с.  
Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Kerene Ya., ets. Nanostrukturirovanie kompozitov v stroitel'nom materialovedenii: monografiya [Nanostructuring of composites in construction materials]. Izhevsk: Izhevsk State Technical University. 2014. 196 p.
16. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Керене Я., Полянских И.С., Пудов И.А., Хазеев Д.Р., Сеньков С.А. Комплексная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для модификации газосиликата автоклавного твердения // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 3–7.  
Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Kerene Ja., Poliyanskich I.S., Pudov I.A., Chazeev D.R., Senkov S.A. Complex additive based on carbon nanotubes and silica fume for modifying autoclaved aerated gas silicate. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 3–7. (In Russian).
17. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: структура и свойства: Справочное пособие. М.: Стройиздат, 1994. 584 с.  
Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Abakumov A.V. Vyazhushchie, keramika i steklokristallicheskie materialy: struktura i svoystva: spravochnoe posobie [Binders, ceramics and glassy-crystalline materials: structure and properties]. Moscow: Stroizdat. 1994. 584 p.

НОВОСТИ

## «Сен-гобен» открыл в России третий завод по выпуску сухих строительных смесей

4 февраля 2015 г. компания «Сен-Гобен» открыла в России третий завод по производству сухих строительных смесей WEBER-VETONIT в г. Егорьевск (Московской обл.).

Суммарные инвестиции в строительство завода составили более 500 млн р. Проектная мощность завода – 120 тыс. т сухих смесей/г. После выхода предприятия на полную производственную мощность оно обеспечит городу более 50 новых рабочих мест, а также дополнительные рабочие места в сфере обслуживания.

Производство нацелено на выпуск продукции на цементной основе. Новые мощности усилят позиции торговой марки WEBER-VETONIT в таких сегментах рынка, как клеи, наливные полы и фасады. Кроме того, запуск завода позволит локализовать производство ряда продуктов, которые ранее импортировались из Европы, что особенно важно в текущей экономической ситуации.

Собственная информация

УДК 666.913.5:539.2

Ю.В. ТОКАРЕВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук (tokarev\_01@list.ru), Д.В. ГОЛОВИН<sup>1</sup>, магистрант (danil@golovin.pro);  
А.Ф. БУРЬЯНОВ<sup>2</sup>, д-р техн. наук; ХУЙГАНГ ТШЯО<sup>3</sup>, канд. техн. наук, ТАО ДУ<sup>3</sup>, аспирант 1-го курса

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

<sup>2</sup> Московский государственный строительный университет (129337, Москва, Ярославское ш., 26)

<sup>3</sup> Харбинский политехнический университет (92 Xidazhi Street, Nangang, Harbin, Heilongjiang, Китай, 150001)

## О механизме влияния активных добавок на основе магнезита и углеродных нанотрубок на структуру и свойства ангидритового вяжущего

Дано обоснование необходимости использования комплекса добавок для улучшения свойств ангидритового вяжущего и механизма влияния на структуру с привлечением методов квантово-химического моделирования и методов физико-химического анализа. Частицы дисперсного магнезита выступают как центры кристаллизации, по поверхности которых формируются кристаллогидраты двуводного гипса, а также способствуют структурированию ангидритовой матрицы, что обеспечивает повышение прочности до 100% при оптимальном содержании добавки 3%. По результатам ИК-анализа углеродные нанотрубки оказывают гораздо более сильное воздействие на изменение структуры кристаллов двуводного гипса по сравнению с каоцитическим магнезитом. При совместном использовании добавок формируется более плотная и прочная структура с повышением прочностных характеристик до 150% по сравнению с контрольным составом при оптимальных концентрациях углеродных нанотрубок 0,001% и магнезита – 3%.

**Ключевые слова:** ангидрит, магнезит, углеродные нанотрубки, микроструктура.

YU.V. TOKAREV<sup>1</sup>, Candidate of Sciences (Engineering) (tokarev\_01@list.ru), D.V. GOLOVIN<sup>1</sup>, Master of 2 course (danil@golovin.pro);

A.F. BURYANOV<sup>2</sup>, Doctor of Sciences (Engineering); HUIGANG XIAO<sup>3</sup>, Ph.D., TAO DU<sup>3</sup>, Graduate Student 1<sup>st</sup> year

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

2 Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

3 Harbin Institute of Technology, (92 Xidazhi Street, Nangang, Harbin, Heilongjiang, China, 150001)

### On Influence Mechanism of Magnesite-Based Active Additives and Carbon Nanotubes on Structure and Properties of Anhydrite Binder

The substantiation of the necessity to use a complex of additives to improve properties of anhydrite binder and influence mechanism on structure with the help of methods of quantum-chemical modeling and physical-chemical analysis is given. Particles of dispersed magnesite act as crystallization centers, along the surface of which crystalline hydrates of calcium sulfate dihydrate are formed, and they also contribute to structuring of anhydrite matrix increasing the durability up to 100% at optimal additive content of 3%. Based on the results of IR-spectra, carbon nanotubes have much more influence on calcium sulfate dihydrate structure than caustic magnesite. The more compact and durable structure with the increased durability characteristics up to 150% in comparison with reference composition with optimal concentration of carbon nanotubes – 0,001% and magnesite – 3% is formed during joint use of additives.

**Keywords:** anhydrite, magnesite, carbon nanotubes, microstructure.

Ультра- и нанодисперсные добавки оказывают существенное влияние на гидратацию и кристаллизацию различных типов вяжущих, а также физико-механические характеристики. Так, в работе [1] показано, что при использовании микрокремнезема в количестве 2% от массы вяжущего ускоряется процесс гидратации цемента, что ведет к повышению прочности в начальный период твердения до трех раз, кроме того, снижается водопоглощение до двух раз. Введение углеродных нанотрубок в гибридные связующие [2] способствует формированию более однородной и тонкодисперсной фазовой структуры конечного продукта. При использовании нанотрубок в цементах [3], тонкодисперсных пуццолановых добавок в бетонах [4] уплотняется структура и снижается пористость, что приводит к повышению прочности. Кроме того, исследователи по-разному дают объяснение происходящим процессам. Так, авторы [5] полагают, что при использовании наноразмерного модификатора, наносимого на поверхность микросфер, уплотняется структура цементного камня как в объеме матрицы, так и на границе раздела фаз цементный камень – микросфера. При использовании коротковолокнистого асбеста в ангидритовых вяжущих [6] уплотняется структура камня, предположительно за счет наноструктурирования граничных слоев образующегося дигидрата. В работе [7] авторы полагают, что существенное улучшение различных характеристик гипсового вяжу-

Ultra- and nanodispersed additives have significant influence on hydration and crystallization of various types of binders, as well as their physical-mechanical characteristics. Thus it is demonstrated in [1] that the use of nanosilica of 2% from the binder mass increases cement hydration process, thus resulting in increased durability at the initial hardening period up to 3 times, besides, water absorption decreases up to 2 times. The introduction of carbon nanotubes into hybrid binders [2] promotes the formation of more homogeneous and fine phase structure of polymeric binder. When using nanotubes in cements [3], fine pozzolanic additives in concretes [4], the structure is compacted and porosity decreases that leads to the increased durability. Besides, researchers explain the processes in different ways. Thus the authors [5] believe that when nanomodifier is applied onto the surface of microspheres, the structure of cement stone is getting more compact both in the matrix volume and on interface boundary cement stone – microsphere. When applying short-fibered asbestos in anhydrite binders [6], the stone structure is compacted due to nanostructuring of boundary layers of dihydrate being formed. In [7] the authors believe that the significant improvement of different characteristics of gypsum binder when using nanoparticles based on silica is connected with the formation of hydrates of calcium sulfosilicates. Thus, ultra dispersed additives result in the formation of dense and homogeneous structure and improve different characteristics of materials. However, there are differences in

щего при использовании наночастиц на основе кремнезема связано с образованием гидратов сульфосиликатов кальция. Таким образом, ультрадисперсные добавки приводят к формированию плотной и однородной структуры и обеспечивают улучшение различных характеристик материалов. Однако существуют различия в объяснении происходящих процессов при использовании наномодификаторов.

В предыдущих исследованиях показана эффективность использования каустического магнезита в качестве активной минеральной добавки в ангидритовых вяжущих [8]. Также нанодисперсные модификаторы за счет избыточной поверхностной энергии способны существенно менять условия структурообразования [9, 10]. Кроме того, именно в композиционных материалах за счет проявления самоорганизации возможно приобретение ими новых свойств. Гипотезой данного исследования является предположение, что за счет направленного воздействия на структуру ангидритового вяжущего различными по типу ультрадисперсными и нанодисперсными добавками и возможным проявлением синергетического эффекта от совместного использования добавок будет достигнуто существенное повышение механических показателей.

Цель данной работы – исследовать влияние каустического магнезита и углеродных нанотрубок на структуру и свойства вяжущего из природного ангидрита и обосновать полученные результаты с использованием комплекса методов физико-химического анализа.

В качестве вяжущего использовался природный ангидрит Ергачевского месторождения (Кунгурский район, Пермский край). Для изготовления образцов ангидритовый камень предварительно дробился в щековой дробилке ШД-6, затем измельчался в порошок в лабораторной дисковой мельнице ИД-200 до удельной поверхности  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ . В работе применялся каустический магнезит (ПМК-87) с массовой долей  $\text{MgO} - 87\%$ . В качестве углеродных наноструктур – многослойные углеродные нанотрубки Masterbatch CW2-45 (МУНТ) («Аркема», Франция). Продукт представляет гранулированную диспергированную смесь МУНТ в среде карбоксиметилцеллюлозы, содержащей 45% многослойных углеродных нанотрубок (рис. 1, а, б). Masterbatch CW2-45 при механическом перемешивании с водой превращается в малоустойчивую дисперсию с включениями частиц микрометровых размеров.

Для определения прочностных характеристик изготавливались стандартные образцы-балочки со сторонами  $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$  с последующим проведением механических испытаний, микроструктура изучалась на электронном микроскопе Phenom G2 pure. Для моделирования возможных взаимодействий при гидратации в композиционном материале и прогнозирования эксперимента использовался комплексный программный продукт HyperChem.

Для обоснования выбора модифицирующих добавок проводилось моделирование гидратации с использованием программного комплекса HyperChem 8.0. Использование данной программы позволяет смоделировать как отдельные молекулы веществ, так и их взаимодействие в различных композиционных материалах и с высокой степенью достоверности спрогнозировать результаты эксперимента. В качестве исходных компонентов для моделирования процессов гидратации были выбраны следующие молекулы: ан-

the explanation of ongoing processes when applying nanomodifiers.

The efficiency of using caustic magnesite as active mineral additive in anhydrite binders was demonstrated in previous investigations [8]. At the same time, it is known that nanodispersed modifiers are able to significantly change structuring conditions due to excessive surface energy [9, 10]. Besides, these are composite materials in which the acquisition of new properties due to self-organization is possible. The hypothesis of this investigation is the assumption that due to the directed action onto the anhydrite binder structure by different ultradispersed and nanodispersed additives and possible synergetic effect from the joint application of additives the significant improvement of mechanical characteristics will be achieved.

The objective of this work is to investigate the influence of caustic magnesite and carbon nanotubes on structure and properties of natural anhydrite binder and substantiate the results obtained applying the complex of physical-chemical analysis methods.

Natural anhydrite from Ergachevo deposit (Kungur region, Perm krai) is used as the binder. To produce samples, the anhydrite stone is preliminary crushed in jaw crusher ShD-6, then ground into powder in laboratory disc mill ID-200 to specific surface of  $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ . In our work we use caustic magnesite (PMK-87) with mass fraction of  $\text{MgO} - 87\%$ . Multiwall carbon nanotubes «Masterbatch CW2-45» (MCNT) by «Arkema» (France) are used as carbon nanostructures. The product is a granulated dispersed mixture of MCNT in the medium of carboxymethyl cellulose containing 45% of multiwall carbon nanotubes (Fig. 1, a, b). When mechanically mixed with water, «Masterbatch CW2-45» turn into sensitive dispersion with the inclusion of microparticles.

Standard samples-beams with the dimensions  $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$  are produced to define the durability followed by mechanical tests, the microstructure is studied at electron microscope Phenom G2 pure. Complex software package HyperChem is applied to model the possible interactions during hydration in composite material and forecast the experiment.

To substantiate the selection of modifying additives, the hydration is modeled with software package «HyperChem 8.0». The application of this software allows modeling both separate molecules of a substance and their interaction in different composite materials, and, with high reliability, forecast the experiment results. Molecules of anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ) and graphene plane (Fig. 2) are selected as initial components to model the hydration processes. The influence of additives on hydration is analyzed against the changes in wavelengths and valence angles in molecules.

Analysis of the results of modeling the interactions of magnesite molecule with water ( $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) demon-

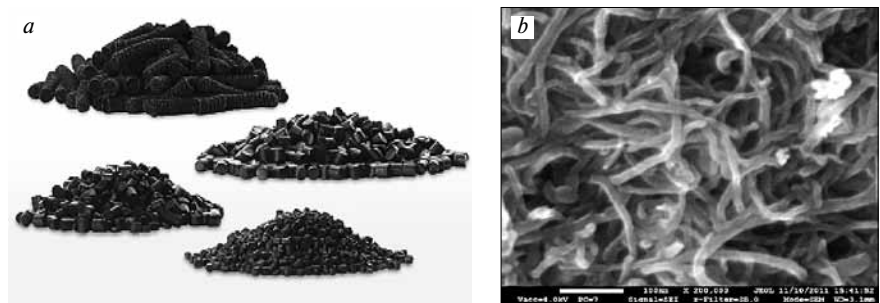


Рис. 1. Промышленные образцы углеродных нанотрубок с привитыми функциональными группами на основе карбоксиметилцеллюлозы из серии Masterbatch CW 2-45: а – общий вид; б – при увеличении  $\times 200000$

Fig. 1. Industrial samples of carbon nanotubes with bonded functional groups based on carboxymethyl cellulose of Masterbatch CW 2-45 series: a – general view; b – at 200000-fold magnification

гидрит ( $\text{CaSO}_4$ ), магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ) и графеновая плоскость (рис. 2). Анализ влияния добавок на гидратацию проводился по изменению длин связей и валентных углов в молекулах.

Анализ результатов моделирования взаимодействия молекулы магнезита с водой ( $\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) показал, что длина связи  $\text{O}-\text{H}$  изменяется с 0,94 до 2,74Å, а при взаимодействии сульфата кальция с водой ( $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) – с 0,95 до 1,09Å. Кроме того, происходит структурная ориентация молекул воды вокруг молекулы магнезита, что сопровождается потерей симметрии (рис. 3). Это позволяет говорить о том, что добавка со значительным содержанием  $\text{MgO}$  (каустический магнезит) будет оказывать высокое поляризующее действие на молекулы воды при гидратации ангидритового вяжущего. Вместе с тем известно, что если наполнитель имеет высокую удельную поверхность, то вследствие «асимметрии строения поверхность дисперсной частицы образует слой адсорбированной воды, структурированной и поляризованной, с повышенной плотностью и пониженной диэлектрической проницаемостью» [11]. В таком слое будет происходить интенсивная кристаллизация растворенного вещества. При этом предполагается, что поляризация молекул воды приводит к упорядочению структуры кристаллогидратных новообразований с последующим повышением физико-механических свойств вяжущих матриц.

Анализ расчетов взаимодействия сульфата кальция с водой и магнезитом ( $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$ ) показал (см. таблицу), что длина связи  $\text{O}-\text{H}$  меняется с 0,94 до 2,41. Это значительно больше, чем при взаимодействии ангидрита с водой (0,95 и 1,09), что подтверждает более высокие поляризующие свойства катиона  $\text{Mg}^{2+}$  на молекулы воды. Анализ расчетов графеновой плоскости с водой показал неизменность длин связей и валентных углов, что свидетельствует о гидрофобности графеновой плоскости, но выявлена ориентация молекул воды вокруг функционализированной графеновой плоскости. При взаимодействии молекулы ангидрита с магнезитом и графеновой плоскостью длина связи  $\text{O}-\text{H}$  увеличивается с 0,94 до 3,94, что гораздо больше, чем при взаимодействии ангидрита с магнезитом без графеновой плоскости (с 0,94 до 2,41). Кроме того, при использовании добавок изменяются валентные углы  $\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$  в молеку-

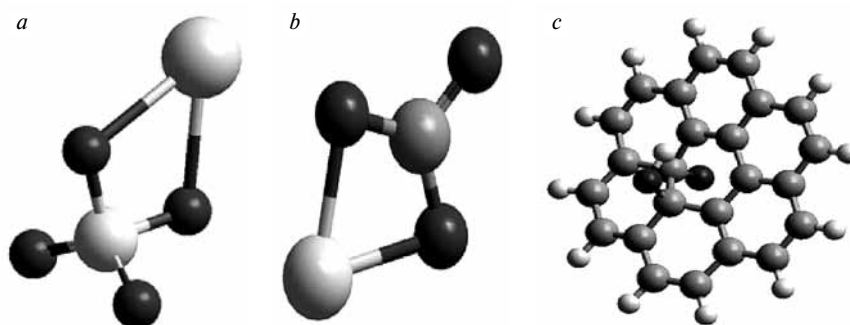


Рис. 2. Молекулы исходных компонентов для моделирования процесса гидратации: а –  $\text{CaSO}_4$ ; б –  $\text{MgCO}_3$ ; в – графеновая плоскость

Fig. 2. Molecules of initial components to model the hydration process: a –  $\text{CaSO}_4$ ; b –  $\text{MgCO}_3$ ; c – graphene plane

strated that the bond length of  $\text{O}-\text{H}$  changes from 0,94 up to 2,74Å, and during calcium phosphate interaction with water ( $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) – from 0,95 up to 1,09Å. Besides, the structural orientation of water molecules around magnesite molecule occurs followed by the symmetry loss (Fig. 3). This allows stating that the additive with considerable content of  $\text{MgO}$  (caustic magnesite) will make a high polarizing effect on water molecules during the hydration of anhydrite binder. At the same time, it is known that if the filler has a high specific surface, then, due to structure asymmetry the dispersed particle surface forms the layer of adsorbed water structured and polarized with increased density and decreased dielectric permeability [11]. Thus, the intensive crystallization of dissolved substance will take place in such layer. At the same time, it is assumed that polarization of water molecules results in structure regulation of crystalline hydrate new-formations followed by the improvement of physical-mechanical properties of binding matrixes.

The computation analysis of calcium sulfate interaction with water and magnesite ( $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$ ) demonstrated (Table) that length of bond  $\text{O}-\text{H}$  changes from 0,94 up to 2,41, which is considerably more than during anhydrite interaction with water (0,95 and 1,09), and confirms higher polarizing properties of cation  $\text{Mg}^{2+}$  onto water molecules. The computation analysis of graphene plane interaction with water demonstrates that bond lengths and valence angles do not change, which proves hydrophobic nature of graphene plane, however, the orientation of water molecules around functionalized graphene plane is revealed. During the interaction of anhydrite molecule with magnesite and graphene plane the length of bond  $\text{O}-\text{H}$

Сравнительный анализ длин связи  $\text{O}-\text{H}$  и валентного угла  $\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$  при различных видах взаимодействия  
Comparative analysis of length of bond  $\text{O}-\text{H}$  and valence angle  $\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$  during different types of interaction

Вид взаимодействия Interaction type	Длина связей (Å) и валентный угол Bond length (Å) and valence angle	Данные расчета Computation data	
		До оптимизации Before optimization	После оптимизации After optimization
$\text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}-\text{H}$	0,94	2,74
$\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$	93,38	70,62
	$\text{O}-\text{H}$	0,95	1,09
$\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$	$\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$	74,45	39,2
	$\text{O}-\text{H}$	0,94	2,41
$\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$ + графеновая плоскость $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCO}_3$ + graphene plane	$\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$	74,45	101,96
	$\text{O}-\text{H}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0,94	3,94
	$\text{O}-\text{H}$	0,95	2,33

ле  $\text{CaSO}_4$ , что свидетельствует об участии добавок в протекании реакции (см. таблицу).

Известно [12], что углеродные наноструктуры оказывают более сильное влияние на изменение структуры минеральных матриц за счет явления самоорганизации, обусловленное наличием избыточной поверхностной энергии. Таким образом, можно предположить, что совместное использование ультрадисперсной добавки (каустического магнезита) и нанодисперсной добавки (углеродных нанотрубок) будет оказывать большее воздействие на изменение структуры ангидритовой матрицы по сравнению с отдельным использованием.

Для обоснования правильности сделанных выводов проводились физико-механические испытания ангидритового вяжущего, модифицированного ультрадисперсным каустическим магнезитом и углеродными наноструктурами.

Введение в состав ангидритовой композиции каустического магнезита в диапазоне от 0 до 3% приводит к монотонному увеличению предела прочности на сжатие до 100% (рис. 4). При дальнейшем увеличении добавки (более 3%) происходит постепенное снижение механических показателей. Данные результаты объясняются тем, что частицы магнезита играют роль «центров кристаллизации», по поверхности которых формируются кристаллы двухводного гипса. Кроме того, при малых концентрациях добавки (до 3%) происходит структурирование ангидритовой матрицы с формированием большего количества более плотных и прочных контактов между кристаллами. Известно [13], что взаимодействие граничных слоев отдельных дисперсных частиц приводит к формированию пленочной фазы матрицы между плотноупакованными частицами. Дальнейшее снижение прочности обусловлено нарастающей нехваткой вяжущего для покрытия всей поверхности введенной добавки.

Анализ результатов механических испытаний образцов с МУНТ в интервале от 0 до 0,005% показал, что увеличение предела прочности при сжатии составляет 35%, а предела прочности при изгибе – 70% (при оптимуме 0,001%). Меньший прирост прочности объясняется сложностью равномерного распределения небольшого количества нанотрубок (0,001%) по сравнению с магнезитом (3%).

При использовании комплексной добавки, состоящей из каустического магнезита и дисперсии МУНТ,

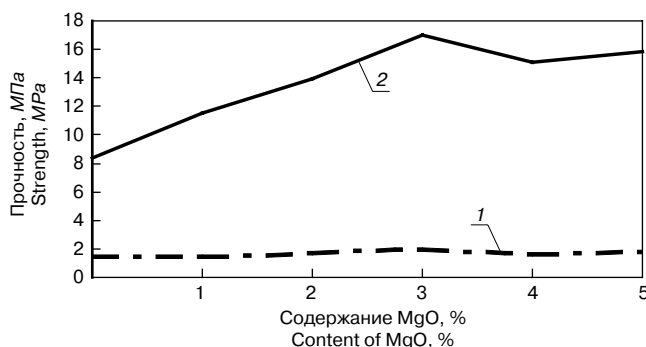


Рис. 4. Зависимость прочности ангидритового вяжущего через 14 сут твердения от содержания каустического магнезита: 1 – прочность при изгибе; 2 – прочность при сжатии

Fig. 4. Dependence of anhydrite binder durability on caustic magnesite content after 14 days: 1 – bending strength; 2 – compression strength

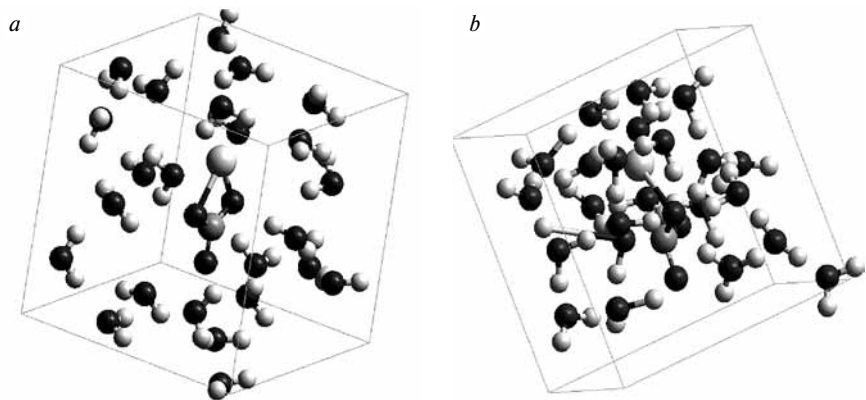


Рис. 3. Молекула магнезита в кубе воды до (а) и после (б) оптимизации

Fig. 3. Magnesite molecule in cubic meter of water before (a) and after (b) optimization

increases from 0,94 up to 3,94 that is much higher than during anhydrite interaction with magnesite without graphene plane (from 0,94 up to 2,41). Besides, when using additives valence angles  $\text{O}-\text{Ca}-\text{O}$  in molecule  $\text{CaSO}_4$  change, which proves the participation of additives in reaction (Table).

It is known [12] that carbon nanostructures have greater influence on the structure change of mineral matrixes due to self-organization phenomenon conditioned by the availability of excessive surface energy. Thus, it can be assumed that joint use of ultradispersed additive (caustic magnesite) and nanodispersed additive (carbon nanotubes) will greatly influence the structure change of anhydrite matrix in comparison with separate use.

Physical-mechanical tests of anhydrite binder modified by ultradispersed caustic magnesite and carbon nanostructures are carried out to substantiate the correctness of conclusions made.

The introduction of caustic magnesite into anhydrite composition in the range from 0 to 3% results in monotonous increase in ultimate compression strength up to 100% (Fig. 4). With further additive increase (over 3%) the mechanical characteristics are gradually decreasing. These results are explained by the fact that magnesite particles play the role of crystallization centers, on the surface of which crystals of calcium sulfate dihydrate are formed. Besides, at small additive concentrations (up to 3%) anhydrate matrix is structured with the formation of a large number of more compact and durable contacts between the crystals. It is known [13] that the interaction of boundary layers of separate dispersed particles leads to the formation of matrix film phase

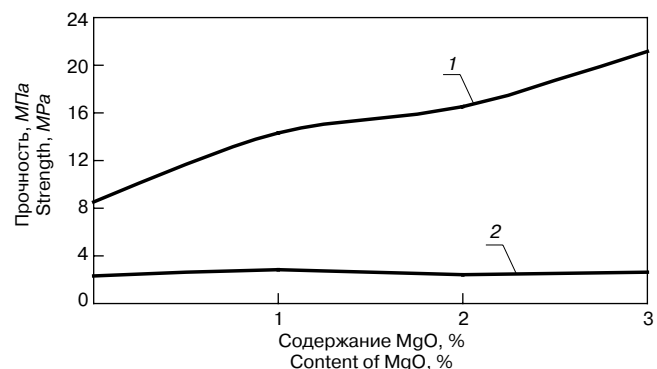


Рис. 5. Зависимость прочности ангидритового вяжущего через 14 сут твердения от содержания каустического магнезита и МУНТ(0,001%): 1 – прочность при сжатии; 2 – прочность при изгибе

Fig. 5. Dependence of anhydrite binder durability on caustic magnesite and MCNT (0,001% ) content after 14 days: 1 – compression strength; 2 – bending strength

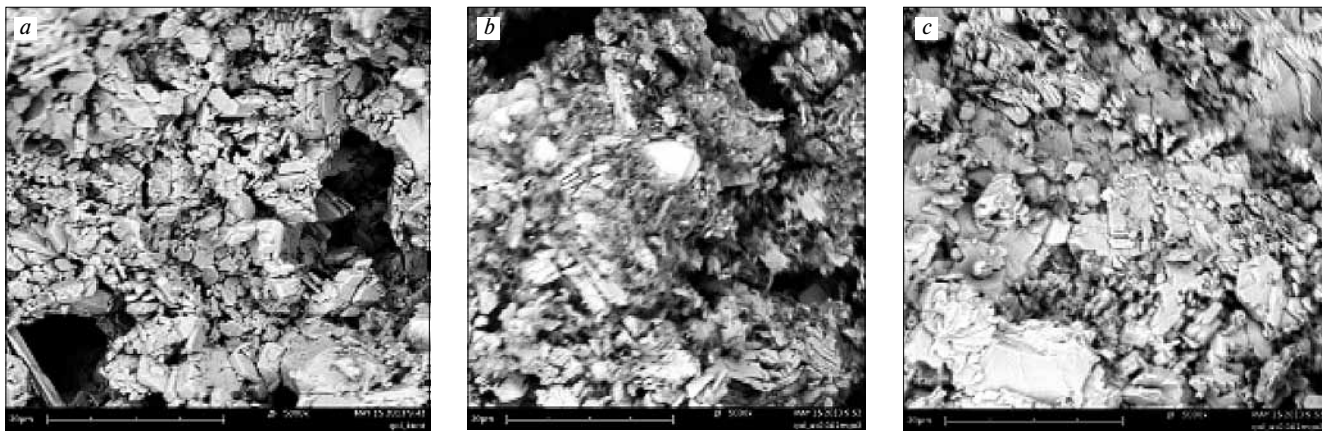


Рис. 6. Микроструктура ангидритовой матрицы: а – без добавок; б – с каустическим магнезитом – 3%; с – с каустическим магнезитом и МУНТ ( $\times 5000$ )

Fig. 6. Anhydrite matrix microstructure: a – without additives; b – with caustic magnesite – 3%; c – with caustic magnesite and MCNT ( $\times 5000$ )

достигается прирост прочности при сжатии ангидритового вяжущего до 150% при оптимальном содержании магнезита 3% и 0,001% МУНТ (рис. 5). Таким образом, при совместном использовании каустического магнезита и углеродных нанотрубок достигаются лучшие результаты, чем при раздельном использовании добавок, вероятно, за счет проявления синергетического эффекта.

Анализ ИК-спектров без добавок и с добавками показал, что наибольшие изменения отмечаются в образце с углеродными нанотрубками (рис. 6). В интервале  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  отмечается существенный сдвиг частот, соответствующих деформационным колебаниям SO, по сравнению с контрольным составом (например, 1159,22 и 1109,07 – для контрольного; 1178,51; 1087,85 – для образца с МУНТ). Кроме того, изменяется частота колебаний в интервале  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , соответствующих деформационным колебаниям воды (1622,13 и 1620,21 для контрольного и с нанотрубками соответственно), и значительно увеличивается интенсивность полос валентных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  в области частот  $3400\text{--}3550\text{ см}^{-1}$  в сравнении с другими. Это позволяет говорить о том, что в структуре образца с нанотрубками существенно меняется структура кристаллогидратов сульфатов кальция. В образце, содержащем ультрадисперсный магнезит, также отмечаются изменения в структуре сульфата кальция и интенсивности полос, но в меньшей степени, чем с нанотрубками.

Микроструктурный анализ бездобавочного образца показал (рис. 6, а), что в образце формируется рыхлая структура со значительной пористостью, которая предопределяет низкие механические характеристики. При введении магнезита формируется более плотная структура (рис. 6, б) за счет того, что частицы магнезита как центры кристаллизации способствуют большему преобразованию ангидрита в гипс, а также за счет структурирования ангидритовой матрицы, что подтверждается результатами ИК-анализа. При использовании комплексной добавки формируется гораздо более плотная структура с меньшей пористостью (рис. 6, с).

Сопоставление результатов механических испытаний, ИК-анализа, электронной микроскопии подтверждает предположение, что частицы магнезита выступают как центры кристаллизации и способствуют структурированию ангидритовой матрицы, что вызвано более высокими поляризуемыми свойствами на молекулы воды. По результатам ИК-анализа МУНТ оказывают гораздо более сильное воздействие на изменение структуры кристаллов двуводного гипса по сравнению с каустическим магнезитом. Меньший

between densely-packed particles. Further durability decrease is conditioned by binder shortage to cover all the surface of the additive introduced.

The analysis of results of mechanical tests of samples with MCNT in the range from 0 up to 0,005% demonstrated that the increase in ultimate compression strength is 35%, and ultimate bending strength – 70% with the optimum of 0,001%. Less durability growth is explained by the complexity of homogeneous distribution of a small number of nanotubes (0,001%) in comparison with magnesite (3%).

When using complex additive consisting of caustic magnesite and MCNT dispersion, the growth of anhydrite binder compression strength up to 150% is observed with optimal magnesite content of 3% and 0,001% of MCNT (Fig. 5). Thus, apparently, due to synergetic effect, better results are achieved with joint application of caustic magnesite and carbon nanotubes than with separate application of additives.

IR-spectral analysis without and with additives demonstrated that the most changes are observed in the sample with carbon nanotubes. The significant frequency shift corresponding to deformation oscillations of SO in comparison with the reference composition (e. g. 1159,22 and 1109,07 – for reference; 1178,51; 1087,85 – for the sample with MCNT) is observed in the range  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . Besides, the oscillation frequency is observed in the range  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  corresponding to deformation oscillations of water (1622,13 and 1620,21 for the reference one and one with nanotubes, respectively) and the intensity of bands of valence oscillations of  $\text{H}_2\text{O}$  in the frequency range в области частот  $3400\text{--}3550\text{ см}^{-1}$  considerably increases in comparison with other samples. This allows stating that the structure of crystalline hydrates of calcium sulfates considerably changes in the structure of the sample with nanotubes in comparison with other samples. Changes in the structure of calcium sulfate and band intensity are also observed in the sample with ultra-dispersed magnesite, but to a lesser degree than in the one with nanotubes.

Microstructural analysis of the sample without additives demonstrated (Fig. 6, а) that loose structure with considerable porosity, which predefines low mechanical characteristic is formed in the sample. When magnesite is introduced, the denser structure is formed (Fig. 6, б) due to the fact that magnesite particles as crystallization centers contribute to greater transformation of anhydrite into gypsum and due to anhydrite matrix structuring, which is confirmed by IR-analysis results. When the complex additive is used, much denser structure with lower porosity is formed (Fig. 6, с).

Comparison of the results of mechanical tests, IR-analysis, electron microscopy confirms the assumption that

прирост механических показателей (прочность при сжатии до 30%) связан со сложностью распределения небольшого количества нанотрубок в объеме ангидридной матрицы.

При совместном использовании добавок формируется более плотная и прочная структура, что обеспечивает повышение прочностных характеристик до 150% по сравнению с контрольным составом при оптимальных концентрациях МУНТ – 0,001% и магнезита – 3%. Ультра- и нанодисперсные частицы вызывают возникновение внутреннего поля, что приводит к упорядочению структуры ангидридной матрицы в граничном слое с частицами наполнителя. Вероятно, значительное повышение прочности объясняется не только действием добавок как центров кристаллизации и структурированием матрицы, но и тем, что ультра- и наночастицы способствуют заполнению пор различной величины и формированию высокоплотной структуры.

#### Выводы

Таким образом, анализ результатов механических испытаний, ИК-спектров и снимков микроструктуры ангидридного вяжущего подтвердил результаты квантово-химического моделирования процесса гидратации, возможность использования в качестве модифицирующей добавки каустического магнезита, а также эффективность использования комплекса добавок на основе магнезита и углеродных нанотрубок для формирования плотной и прочной структуры. При оптимальных концентрациях углеродных нанотрубок – 0,001% и магнезита – 3% достигается повышение механических показателей. Для достижения наилучших результатов необходимо решить проблему равномерности распределения углеродных нанотрубок в объеме ангидридной матрицы.

Использование комплекса добавок в композиционных материалах дает возможность направленного регулирования структуры минеральных матриц за счет самопроизвольно протекающих процессов самоорганизации. Для направленного воздействия на структуру минеральных матриц и достижения заданных свойств необходимо использовать различные по типу действия модификаторы, включая активные минеральные добавки и углеродные наноструктуры.

#### Список литературы

1. Shakhmenko G., Juhneva I., Korjakins A. Influence of sol-gel nanosilica on hardening processes and physico-mechanical properties of cement paste // *Procedia Engineering*. 2013. No. 57, pp. 1013–1021.
2. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Корженко А.А., Халикова Р.А., Зыкова Е.С. Структурообразование в органо-неорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 12–20.
3. Siddique R., Mehta A. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars // *Construction and Building Materials*. 2014. No. 50, pp. 116–129.
4. Setina J., Gabrene A., Juhneva I. Effect of pozzolanic additives on structure and chemical durability of concrete // *Procedia Engineering*. 2013. No. 57, pp. 1005–1012.
5. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Структурообразование и свойства конструкционных высокопрочных легких бетонов с применением наномодификатора BisNanoActivus // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 33–37.
6. Трунилова Д.С., Гаркави М.С., Шленкина С.С. Особенности твердения ангидрита в присутствии извести и асбеста // *Вестник ЮУрГУ*. 2010. № 15. С. 54–55.

magnesite particles act as crystallization centers and contribute to anhydrite matrix structuring that is caused by higher polarization properties onto water molecules. Based on the results of IR-analysis MCNT make much stronger effect on changes in the structure of calcium sulfate dihydrate crystals in comparison with caustic magnesite. The less growth of mechanical characteristics (compression strength up to 30%) is connected with the complexity of distribution of a small number of nanostructures in anhydrite matrix volume.

With joint application of additives the more compact and durable structure is formed providing the increase in mechanical characteristics up to 150% in comparison with the reference composition with optimal concentrations of MCNT – 0,001% and magnesite – 3%. Ultra- and nanodispersed particles lead to the formation of internal field, which results in the regulation of anhydrite matrix structure in the boundary layer with filler particles. Apparently, the considerable durability improvement is explained not only by the action of additives as crystallization centers and matrix structuring, but also by the fact that ultra- and nanoparticles contribute to filling pores of various sizes and forming highly dense structure.

#### Summary

Thus, the analysis of results of mechanical tests, IR-spectra and patterns of anhydrite binder microstructure confirmed the results of quantum-chemical modeling of hydration process on the possibility of applying caustic magnesite as a modifying additive, as well as the efficiency of using the complex of additives based on magnesite and carbon nanotubes to form a dense and durable structure. The increase in mechanical characteristics up to 150% in comparison with the reference composition is reached with optimal concentrations of MCNT – 0,001% and magnesite – 3%. To achieve the best results, it is necessary to solve the problem of homogeneous distribution of carbon nanotubes in anhydrite matrix volume.

The use of additive complex in composite materials gives the possibility of directed regulation of mineral matrix structure due to spontaneous self-organization processes. For directed action onto the structure of mineral matrixes and achievement of intended properties it is necessary to apply modifiers different by effect type, including active mineral additives and carbon nanostructures.

#### References

1. Shakhmenko G., Juhneva I., Korjakins A. Influence of sol-gel nanosilica on hardening processes and physico-mechanical properties of cement paste. *Procedia Engineering*. 2013. No. 57, pp. 1013–1021.
2. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Korzhenko A.A., Khalikova R.A., Zyкова E.S. Structure formation in organic-inorganic binders modified by concentrates of multiwall carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 12–20. (In Russian).
3. Siddique R., Mehta A. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*. 2014. No. 50, pp. 116–129.
4. Setina J., Gabrene A., Juhneva I. Effect of pozzolanic additives on structure and chemical durability of concrete. *Procedia Engineering*. 2013. No. 57, pp. 1005–1012.
5. Inozemtsev A.S., Korolev E.V. Structure formation and properties of constructional high-duty light concretes with the application of nanomodifier BisNanoActivus. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 1–2, pp. 33–37. (In Russian).
6. Trunilova D.S., Garkavi M.S., Shlenkina S.S. Features of anhydrite hardening in the presence of lime and asbestos. *Vestnik of SUSU*. 2010. No. 15, pp. 54–55. (In Russian).



7. Строкова В.В., Череватова А.В., Жерновский И.В., Войтович Е.В. Особенности фазообразования в композиционном наноструктурированном гипсовом вяжущем // *Строительные материалы*. 2012. № 7. С. 9–13.
8. Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Бурьянов А.Ф. Ангидритовые композиции, модифицированные ультрадисперсной добавкой на основе MgO // *Строительные материалы*. 2012. № 7. С. 17–24.
9. Изряднова О.В., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Фишер Х.-Б., Сеньков С.А. Изменение морфологии кристаллогидратов при введении ультра- и нанодисперсных модификаторов структуры в гипсоцементно-пуццолановые вяжущие // *Строительные материалы*. 2014. № 7. С. 25–28.
10. Ye Qing, Zhang Zenan, Kong Deyu, Chen Rongshen. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume // *Construction and Building Materials*. 2007. Vol. 21, pp. 539–545.
11. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1974. 160 с.
12. Chen S.J., Collins F.G., Macleod A.J.N., Pan Z., Duan W.H., Wang C.M. Carbon nanotube–cement composites: A retrospect // *Civil&Structural Engineering*. 2011. Vol. 4. No. 4, pp. 254–265.
13. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Авдеев Р.И., Соломатов В.И. Синергетика дисперсно-наполненных композитов. М.: ЦКТ, 1999. 252 с.
7. Stroková V.V., Cherevatova A.V., Zhernovsky I.V., Voitovich E.V. Features of phase-formation in composite nanostructured gypsum binder. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 7, pp. 9–13. (In Russian).
8. Tokarev Yu.V., Yakovlev G.I., Buryanov A.F. Anhydrite compositions modified by ultradispersed additive based on MgO. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2012. No. 7, pp. 17–24. (In Russian).
9. Izryadnova O.V., Yakovlev G.I., Polyanskikh I.S., Fischer H.-B., Senkov S.A. Change in the morphology of crystalline hydrates when introducing ultra- and nanodispersed structure modifiers into gypsum-cement-pozzolanic binders. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 7, pp. 25–28. (In Russian).
10. Ye Qing, Zhang Zenan, Kong Deyu, Chen Rongshen. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*. 2007. Vol. 21, pp. 539–545.
11. Sychev M.M. Neorganicheskie klei [Inorganic glues]. Leningrad: Khimiya. 1974. 160 p.
12. Chen S.J., Collins F.G., Macleod A.J.N., Pan Z., Duan W.H., Wang C.M. Carbon nanotube–cement composites: A retrospect. *Civil&Structural Engineering*. 2011. Vol. 4. No. 4, pp. 254–265.
13. Bobryshev A.N., Kozomazov V.N., Avdeev R.I., Solomatov V.I. Sinergetika dispersno-napolnennykh kompozitov [Synergetics of disperse-filled composites]. Moscow: TSKT. 1999. 252 p.

**28–30 апреля**

г. Барнаул,  
Дворец зрелищ и спорта, уличная площадка

20-я Межрегиональная  
специализированная выставка

# Строительство Благоустройство Интерьер'2015

Одно из главных специализированных  
событий в СФО для строительной индустрии,  
сферы ЖКХ и других смежных рынков.

Организаторы выставки:  
– ЗАО «Алтайская ярмарка»;  
– ООО «Современные выставочные технологии».

+7 (3852) 65-88-44, altfair@altfair.ru

[www.stroyka.altfair.ru](http://www.stroyka.altfair.ru)



УДК 691.545:6–022.532

О.В. ИЗРЯДНОВА, магистр техники и технологии по направлению «Строительство» (Lese4k9@yandex.ru), С.В. СЫЧУГОВ, канд. техн. наук, И.С. ПОЛЯНСКИХ, канд. техн. наук, Г.Н. ПЕРВУШИН, д-р техн. наук, Г.И. ЯКОВЛЕВ, д-р техн. наук (jakowlew@udm.net)

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

## **Полифункциональная добавка на основе углеродных нанотрубок и микрокремнезема для улучшения физико-механических характеристик гипсоцементно-пуццоланового вяжущего**

Исучено влияние полифункциональной добавки на основе дисперсии многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в сочетании с микрокремнеземом (МК) на структуру и свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ). В исследовании варьировалось процентное содержание полифункциональной добавки. Результаты физико-механических испытаний показали, что введение добавки в количестве 0,006% (МУНТ) и 10% МК от массы портландцемента в состав гипсоцементной системы обеспечивает прирост прочности при сжатии на 52% и повышение водостойкости на 35%. Физико-химические методы исследования подтвердили активность полифункциональной добавки по отношению к исходному гипсоцементно-пуццолановому вяжущему изменениями интенсивности и смещениями линий поглощения на ИК-спектрах.

**Ключевые слова:** гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, полифункциональная добавка, многослойные углеродные нанотрубки, дисперсия, микрокремнезем, кристаллогидрат, морфология.

O.V. IZRYADNOVA, Master of Engineering and Technology in Construction (Lese4k9@yandex.ru), S.V. SYCHUGOV, Candidate of Sciences (Engineering), I.S. POLYANSKIKH, Candidate of Sciences (Engineering), G.N. PERVUSHIN, Doctor of Sciences (Engineering), G.I. YAKOVLEV, Doctor of Sciences (Engineering) (jakowlew@udm.net)  
Kalashnikov Izhevsk State Technical University (7, Studencheskaya Street, Izhevsk, 426000, Russian Federation)

### **Polyfunctional Admixture Based on Carbon Nanotubes and Nanosilica for Enhancing Physical and Mechanical Properties of Gypsum Cement Pozzolanic Binder**

The paper studies the influence of polyfunctional admixture based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) dispersion in combination with nanosilica (NS) on the structure and properties of gypsum cement pozzolanic binder (GCPB). The percentage of polyfunctional admixture varied. The results of the physical and mechanical tests have shown that adding polyfunctional admixture at the amount of 0,006% (MWCNT) and 10% of NS-85 from Portland cement to gypsum cement system leads to the increase of compressive strength by 52% and water resistance by 35%. Physical and chemical methods of the study have confirmed that polyfunctional admixture is reactive concerning the original gypsum cement pozzolanic binder changing the intensity and shifts of the absorption lines in the IR spectra.

**Keywords:** gypsum cement pozzolanic binder, polyfunctional admixture, multi-walled carbon nanotubes, dispersion, nanosilica, crystalline hydrates, morphology.

Использование вяжущих на основе сульфата кальция отвечает требованиям малой энергоёмкости и экологичности производства. В то же время сфера использования гипсовых вяжущих ограничена из-за низкой водостойкости гипсового камня. Использование ГЦПВ [1] позволило расширить диапазон применения гипсовых изделий, при этом сохранились положительные свойства гипса и снивелирован ряд его недостатков, связанных с потерей механических свойств при увлажнении изделий [2].

В связи с бурным развитием нанотехнологий в строительном материаловедении во многих литературных источниках отмечается, что нанодисперсные добавки влияют на процессы гидратации и морфологию кристаллогидратов в структуре вяжущих матриц и, соответственно, на их физико-механические свойства [3, 4].

Актуальность исследований в данной области заключается в недостаточной изученности влияния полифункциональных добавок на основе микрокремнезема и углеродных наноструктур на структуру и свойства гипсоцементно-пуццолановых вяжущих.

Направленно регулировать структуру композитов на основе ГЦПВ на микро- и наноуровнях возможно за счет введения сверхмалых концентраций МУНТ [5, 3] в составе полифункциональной добавки, включающей дополнительно микрокремнезем МК-85 [6].

Using binders based on calcium sulfate meets the requirements of low energy intensity and environmental production. At the same time, the area of using gypsum binders is limited because of the low water-resistance of gypsum. Using GCPB [1] expands the range of using gypsum products, the positive properties of gypsum being kept and a number of its shortcomings associated with the loss of mechanical properties when products are moistened being neutralized [2].

Due to the rapid development of nanotechnology in construction materials many literature sources note that nano-dispersed admixtures influence hydration processes and morphology of crystalline hydrates in the structure of binding matrices and, consequently, their physical and mechanical properties [3, 4].

The relevance of the research in this area is due to insufficient knowledge of the influence of polyfunctional admixtures based on nanosilica and carbon nanostructures on the structure and properties of gypsum cement pozzolanic binders.

Directed regulation of the structure of composites based on GCPB at the micro- and nano level is possible due to adding ultralow concentrations of MWCNTs [5, 3] as part of a polyfunctional admixture with silica fume NS-85 [6].

The aim of this study was to study the processes of structure forming and properties of gypsum cement composition modified with polyfunctional admixture with MWCNTs dispersion in the medium of «Relamix» superplasticizer in combination with NS-85.

Цель работы заключалась в исследовании процессов структурообразования и свойств гипсоцементной композиции, модифицированной полифункциональной добавкой, содержащей дисперсию МУНТ в среде суперпластификатора «Реламикс» в сочетании с МК-85.

В качестве вяжущего использовался гипс средней тонкости помола марки Г-4, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 125–79, и портландцемент марки ЦЕМ I 32,5Б.

Количественное содержание гипса и портландцемента варьировалось в интервалах 55–75 и 5–35% соответственно. В качестве пуццолановой добавки использовали МК-85 Челябинского электрометаллургического комбината со средним размером частиц 300 нм, который состоит на 95% из оксида кремния аморфной структуры с удельной поверхностью частиц  $20 \text{ м}^2/\text{г}$  [7].

В исследовании применялась дисперсия МУНТ С-100 французской корпорации «Аркема» [8], приготовленная в гидродинамическом кавитаторе [9]. Дисперсия представляет смесь УНТ в среде суперпластификатора «Реламикс», содержащей 0,5 г МУНТ на 1 л суспензии [3].

Исследованию подвергались образцы-кубики с размером ребра 2 см. Водовязущее отношение подбиралось по нормальной густоте ГЦПВ (150–210 мм) согласно ГОСТ 31376–2008. Контрольные и модифицированные образцы, твердевшие в воздушно-сухих условиях, испытывали в возрасте 7, 14, 28 сут. Оптимальные показатели прочности и водостойкости были достигнуты при соотношении компонентов 65:25:10 (Г:ПЦ:МК) [10]. Данный состав был взят в качестве контрольного. Основные свойства гипсоцементно-пуццолановых композиций представлены в таблице.

Введение дисперсии МУНТ в количестве 0,006% [11] от массы композиционного вяжущего (гипс–цемент) в контрольный состав позволило добиться повышения прочности на 28-е сут на 52% и увеличить коэффициент размягчения ( $K_p$ ) на 35%.

Анализ снимков микроструктуры контрольного и модифицированного образцов ГЦПВ (рис. 1) показал уплотнение структуры в последнем образце за счет формирования плотной упаковки кристаллов двухводного гипса и низкоосновных гидросиликатов кальция [12].

Анализ гипсоцементных матриц контрольного и модифицированного образцов ГЦПВ методом дифференциально-сканирующей калориметрии (рис. 2) показал различия в области температуры 160–270°C. Так, в контрольном образце наблюдается интенсивное выделение воды из двухводного гипса при температуре 229,5°C. При этом анализ линий TGA показал большее содержание удаленной воды в опытных образцах (рис. 2 «М»), что

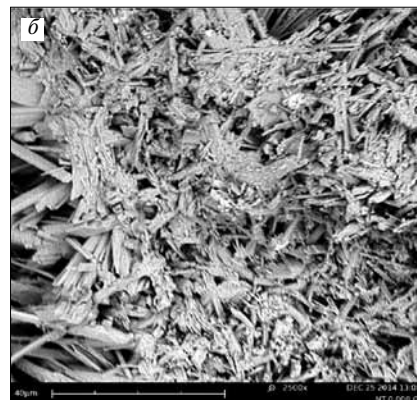
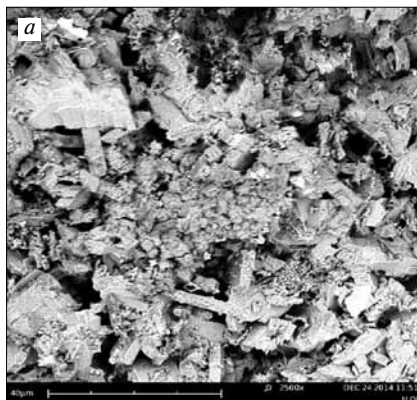


Рис. 1. Микроструктура ГЦПВ: без полифункциональной добавки (а), увеличение  $\times 2500$ ; модифицированной углеродными наноструктурами в содержании 0,006% и 10% МК-85 (б), увеличение  $\times 2500$

Fig. 1. Microstructure of GCPB: without polyfunctional admixture (a),  $\times 2500$ ; modified with carbon nanostructures at the amount of 0,006% and 10% SF-85 (b),  $\times 2500$

The binder used was G-4 gypsum of the average fineness grade meeting the requirements of GOST 125–79 and CEM I 32,5B Portland cement.

The quantitative content of gypsum and Portland cement varied correspondingly between 55–75% and 5–35%. The pozzolanic admixture used was NS-85 produced by Chelyabinsk electrometallurgic plant with an average particle size of 300 nm 95% of which accounts for amorphous silicon monoxide with a specific surface of the particles of  $20 \text{ м}^2/\text{г}$  [7].

The study used MWCNTs dispersion of C-100 produced by «Arkema» French corporation [8] produced in a hydrodynamic cavitator [9]. The dispersion is a mixture of CNTs in the medium of «Relamix» superplasticizer containing 0,5 g of MWCNT per 1 liter of suspension [3].

The study was conducted with cube samples with the edge of 2 cm. Water-binder ratio was chosen with the normal density of GCPB (150–210 mm) according to GOST 31376–2008. The check and modified samples were tested at the age of 7, 14, 28 days hardening in dry air conditions. The optimal strength and water resistance values were achieved with a ratio of components 65:25:10 (G:PC:NS) [10]. This composition was taken as a check sample. Basic properties of gypsum cement pozzolanic compositions is shown in Table.

Adding MWCNT dispersion at the amount of 0,006% [11] from the mass of the composite binder (cement–gypsum) to the check composition led to the strength increase on the 28<sup>th</sup> day by 52% and the increase of the softening coefficient ( $C_{\text{soft}}$ ) by 35%.

The analysis of the images of the microstructure of the check and modified GCPB samples (Fig. 1) shows the structure densification of the latter sample due to the formation of dense packing of dihydrate gypsum crystals and low-basic calcium hydrosilicates [12].

The analysis of the gypsum cement matrices the modified and check samples of GCPB by means of differential scanning calorimetry (Fig. 2) shows the differences in the temperature range of 160–270°C. The check sample has inten-

Объемный состав ГЦПВ, % Volumetric composition of GCPB, %				Свойства Properties					
				Физико-механические Physical and mechanical				Гидрофизические Hydrophysical	
Г G	МК SF	ПЦ PC	Модификатор Modifier	$R_{\text{сж}}^7$ , МПа $R_{\text{comp}}^7$ , МПа	$R_{\text{сж}}^{14}$ , МПа $R_{\text{comp}}^{14}$ , МПа	$R_{\text{сж}}^{28}$ , МПа $R_{\text{comp}}^{28}$ , МПа	$R_{\text{сж}}^{28}$ влагонасыщенный, МПа $R_{\text{saturated}}^{28}$ , МПа	$K_p$ $C_{\text{soft}}$	В/В W/B ratio
65	10	25	–	4,98	5,36	5,86	4,01	0,68	0,44
65	10	25	0,006	6,24	7,8	8,92	8,21	0,92	0,43

позволяет говорить о лучшей гидратации портландцемента с образованием гидроксида кальция, который вступает во взаимодействие с микрокремнеземом, образуя дополнительные объемы гидросиликата кальция. Эндотермические эффекты при температуре выше 800°C говорят о том, что образующиеся гидросиликаты имеют разную основность, так как их дегидратация происходит при разной температуре: 837,5°C (рис. 2 «К») для контрольных образцов и 803°C для модифицированных.

Исследование контрольного и модифицированного составов ГЦПВ методом ИК-спектрального анализа позволило выявить отличия в формировании структуры ГЦПВ.

Так, анализ ИК-спектров показал (рис. 3), что интенсивность линий поглощения в модифицированном образце, соответствующих ОН-группе в интервале частот 3400 см<sup>-1</sup>, и свободной воды в интервале частот 1690–1620 см<sup>-1</sup>, повысилась, что позволяет говорить об увеличении общего содержания гидросиликатов кальция в составе ГЦПВ [13, 14].

Интенсивность линий поглощения при частоте 1431,18 см<sup>-1</sup> и 1436,97 м<sup>-1</sup>, присущих карбонату кальция, в модифицированном составе на 42,5% ниже по сравнению с контрольным образцом. На спектрах контрольного и модифицированного образцов ГЦПВ в области частот соответственно 879,54 см<sup>-1</sup> и 877,61 см<sup>-1</sup> фиксируется линия, которая также характеризует карбонат кальция [15]. Понижение интенсивности линий отражения, присущих карбонатам, связано с уменьшением количества гидроксида кальция в растворе с образованием низкоосновных ГСК.

Анализ спектра контрольного образца ГЦПВ (рис. 3, а) показал появление сильной полосы при частоте 1186,22 см<sup>-1</sup>, присущей тоберморитовому гелю 11,3 Å состава C<sub>5</sub>S<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. При введении МУНТ в состав

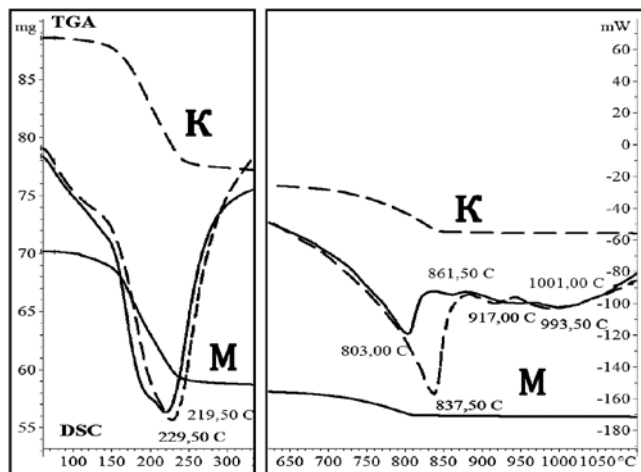


Рис. 2. Кривые DSK и TG гипсоцементной матрицы в контрольном образце «К» и образце, модифицированном «М» углеродными наноструктурами в содержании 0,006% и 10% МК-85

Fig. 2. DSK and TG curves of gypsum cement matrix in «K» check sample and «M» sample of modified with carbon nanostructures at the amount of 0,006% and 10% SF-85

sive water exudation from dihydrate gypsum at the temperature of 229,5°C. At the same time, the analysis of TGA lines shows a higher content of water in the test samples (Fig. 2 «M»), which confirms the better hydration of Portland cement, calcium hydroxide being formed and reacting with silica fume, forming extra calcium silicate hydrate. Endothermic effects at the temperature above 800°C mean that the forming calcium silicate hydrate have different basicity, as their dehydration occurs at different temperatures: 837,5°C (Fig. 2 «K») for the check samples and 803°C for the modified ones.

The study of the check and modified GCPB compositions by means of IR spectral analysis has revealed the differences in the formation of the GCPB structure.

Thus, the analysis of the IR spectra has shown that the intensity of the absorption lines in the modified sample corresponding to OH group in the frequency range of 3400 cm<sup>-1</sup> and free water in the frequency range 1690–1620 cm<sup>-1</sup> increases, which suggests an increase in the total content of calcium silicate hydrate in GCPB [13, 14].

The intensity of the absorption lines at the frequency of 1431,18 cm<sup>-1</sup> and 1436,97 cm<sup>-1</sup> inherent in calcium carbonate is 42,5% lower in a modified composition compared with the check sample. In the spectra of the modified and check GCPB samples in the frequency range of 879,54 cm<sup>-1</sup> and 877,61 cm<sup>-1</sup> correspondingly a line is fixed [15] which also characterizes calcium carbonate. The reduction in the intensity of the reflection lines inherent in carbonates is associated with a decrease of the amount of calcium hydroxide in the solution with the formation of low-basic calcium silicate hydrate.

The spectrum analysis of the GCPB check sample (Fig. 3, а) has shown the appearance of a strong band in the frequency of 1186,22 cm<sup>-1</sup> typical for tobermorite gel 11,3 Å of C<sub>5</sub>S<sub>6</sub>H<sub>5</sub> composition. MWCNTs being added to GCPB

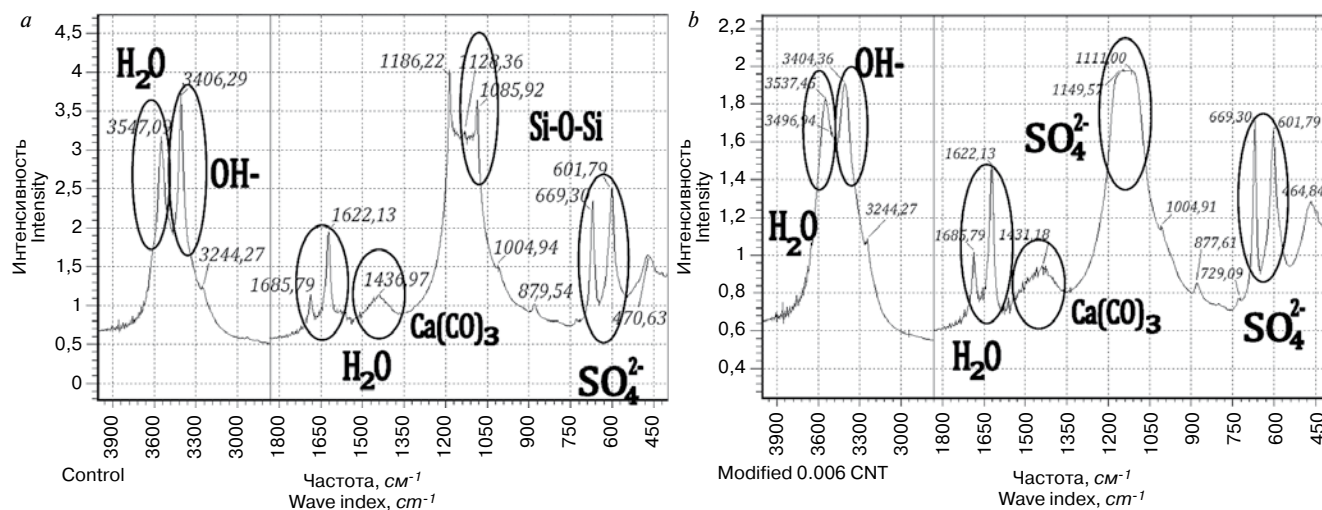


Рис. 3. ИК-спектры гипсоцементно-пуццолановой матрицы: без добавки (а); с добавлением МУНТ в содержании 0,006% (b)

Fig. 3. IR spectra of gypsum cement pozzolanic matrix: without admixture (a); with MWCNT at the amount of 0,006% (b)

ГЦПВ в указанной области частот линия поглощения не фиксируется, что связано с изменением основности ГСК.

Кроме того, согласно работе [16] характеристическими линиями для микрокремния являются  $1100\text{ см}^{-1}$  и  $470\text{ см}^{-1}$ , которые хорошо фиксируются в контрольном образце, но в опытной линия поглощения  $1100\text{ см}^{-1}$  практически отсутствует, а вместо линии  $470\text{ см}^{-1}$  зафиксировалась линия  $464,84\text{ см}^{-1}$ . Это говорит об изменении окружения вокруг молекул аморфного оксида кремния за счет связывания их в дополнительный объем гидросиликатов кальция.

Следовательно, данные ИК-спектрального анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии также подтверждают результаты микроскопического анализа образцов ГЦПВ. Понижение интенсивностей основных характеристических частот, присущих гидроксильным группам, сульфатам, карбонатам и силикатам, свидетельствуют о модифицирующем влиянии МУНТ на структуру, водостойкость и прочностные свойства ГЦПВ.

Таким образом, введение дисперсии МУНТ в традиционное ГЦПВ позволяет улучшить его механические показатели и повысить водостойкость за счет уплотнения структуры композита. Прирост прочности на 28 сут модифицированного образца ГЦПВ по сравнению с контрольным составил 52%, а повышение водостойкости – 35%.

#### Список литературы

1. Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. М.: Стройиздат, 1971. 318 с.
2. Ферронская А.В. Долговечность гипсовых материалов, изделий и конструкций. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
3. Яковлев Г.И., Первущин Г.Н., Маева И.С., Корженко А., Бурьянов А.Ф., Мачюлайтис Р. Модификация ангидритовых композиций многослойными углеродными нанотрубками // *Строительные материалы*. 2010. № 7. С. 25–27.
4. Frias M., Rodriguez O., Sanchez de Rojas M.I. Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review // *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 74, pp. 37–48.
5. Хела Р., Марсалова Я. Возможности нанотехнологий в бетоне. *Нанотехнологии для экологичного и долговечного строительства: Труды III Международной конференции*. Каир (Египет). 14–17 марта 2010. С. 8–15.
6. Изряднова О.В., Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Фишер Х.-Б. Регулирование морфологии кристаллогидратов в структуре гипсовой матрицы ультра- и нанодисперсными добавками // *Известия КГАСУ*. 2014. № 3 (29). С. 108–113.
7. Брыков А. С., Камалиев Р.Т., Мокеев М.В. Влияние ультрадисперсных кремнеземов на гидратацию портландцемента // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83. № 2. С. 211–216.
8. Patent WO2012085445 A1. D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable / Gaillard P., Havel M., Korzhenko A., Oreshkin D.V. Pervuchin G.N., Yakovlev G.I. Declared 20.12.1011. Published 28.06.12. Bulletin 12/25.
9. Пудов И.А. Наномодификация портландцемента водными дисперсиями углеродных нанотрубок. Дисс...канд. техн. наук. Казань, 2013. 185 с.
10. Изряднова О.В., Плеханова Т.А., Сычугов С.В., Шайхалисламова А.Ф., Нуриева Л.З., Хрушкова Н.В.

composition in the given frequency range, the absorption line is not fixed due to changes in the basicity of calcium silicate hydrate.

Furthermore, according to study [16] the characteristic lines for micro silicium are  $1100\text{ см}^{-1}$  and  $470\text{ см}^{-1}$ , which are well fixed in the check sample, but in the test sample the absorption line of  $1100\text{ см}^{-1}$  is practically absent, and instead of the absorption line of  $470\text{ см}^{-1}$  the line of  $464,84\text{ см}^{-1}$  is fixed. This indicates changes in the environment around the molecules of amorphous silicon oxide due to their binding into extra calcium silicate hydrate.

Consequently, the data of IR-spectrum analysis and differential scanning calorimetry also confirms the results of the microscopic analysis of GCPB samples. Decrease of the intensity of the main characteristic frequencies inherent in hydroxyl groups, sulfates, carbonates and silicates confirms the modifying effect of MWCNTs on the structure, water resistance and mechanical properties of GCPB.

Thus, adding the dispersion of MWCNTs to the conventional GCPB can improve its mechanical properties and increase the water resistance due to the densifying of the composite structure. The increase in strength on the 28<sup>th</sup> day of the modified GCPB sample compared with the check one was 52%, while the increase in water resistance was 35%.

#### References

1. Volzhenskii A.V., Stambulko V.I., Ferronskaya A.V. Gipsotsementno-puttsolanovye vyazhushchie, betony i izdeliya [Gypsum cement-pozzolanic binders, concrete and products]. Moscow: Stroizdat. 1971. 318 p.
2. Ferronskaya A.V. Dolgovechnost' gipsovykh materialov, izdelii i konstruktсии [Durability of gypsum materials, components and structures] Moscow: Stroizdat. 1984. 256 p.
3. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Maeva I.S., Korzhenko A., Buryanov A.F., Machyulaytis R. Modification of anhydrite compositions with multilayer carbon nanotubes. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2010. No. 7, pp. 25–27. (In Russian).
4. Frias M., Rodriguez O., Sanchez de Rojas M.I. Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 74, pp. 37–48.
5. Hela R., Marsalova J. Possibilities of nanotechnology in concrete. *Nanotechnology for environmentally friendly and sustainable construction: Proceedings of the 3rd International Conference*. Cairo (Egypt). March 14–17, 2010, pp. 8–15. (In Russian).
6. Izryadnova O.V., Gordina A.F., Yakovlev G.I., Fisher Kh.-B. Regulation of crystalline morphology in the structure of gypsum matrix ultra- and nano-dispersed additives. *Izvestiya KGASU*. 2014. No. 3 (29), pp. 108–113. (In Russian).
7. Brykov A. S., Kamaliev R.T., Mokeev M.V. Influence of ultrafine silica on the hydration of Portland cement. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2010. Vol. 83. No. 2, pp. 211–216. (In Russian).
8. Patent WO2012085445 A1. D'introduction de nanocharges carbonees dans un inorganique durcissable / Gaillard P., Havel M., Korzhenko A., Oreshkin D.V. Pervuchin G.N., Yakovlev G.I. Declared 20.12.1011. Published 28.06.12. Bulletin 12/25.
9. Pudov I.A. Nanomodification Portland cement aqueous dispersions of carbon nanotubes. Diss ... Cand. (Engineering). Kazan. 2013. 185 p.
10. Izryadnova O.V., Plekhanov T.A., Sychugov S.V., Shayhalislamova A.F., Nureyev L.Z., Hrushkova N.V. Nanodisperse complex influence of additives on the physical and mechanical properties of gypsum cement-pozzolan binder. *Collection of scientific works of the*

Комплексное влияние нанодисперсных добавок на физико-механические характеристики гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // *Сборник научных трудов Международной научно-технической конференции «Юность и знания – гарантия успеха»*. Курск. 2014. С. 140–143.

11. Изряднова О.В., Маева И.С. Влияние нанодисперсных модификаторов на структуру гипсового композита // *Сборник трудов научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и молодых ученых «Молодые ученые – ускорению научно-технического прогресса в XXI веке»*. Ижевск. 2011. С. 13–16.
  12. Изряднова О.В., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Фишер Х.-Б., Сеньков С.А. Изменение морфологии кристаллогидратов при введении ультра- и нанодисперсных модификаторов структуры в гипсоцементно-пуццолановые вяжущие // *Строительные материалы*. 2014. № 7. С. 25–27.
  13. Зинюк Р.Ю., Бальков А.Г., Гавриленко И.Б., Шевяков А.М. ИК-спектроскопия в неорганической технологии. М.; Л.: Химия, 1983. 160 с.
  14. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981. 197 с.
  15. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
  16. Naser Gharehbash, Alireza Shakeri. Modification of the surface of silica nanoparticles; studying its structure and thermal properties in order to strengthen it in preparing Nano composites // *Journal of American Science*. 2013. № 9 (4), pp. 602–606.
11. Izryadnova O.V., Maeva I.S. Influence of nano-dispersed modifiers on the structure of gypsum composite. *Proceedings of the Scientific Conference of graduate students, undergraduates and young scientists «Young scientists – to accelerate scientific and technological progress in the XXI century»* Izhevsk. 2011, pp. 13–16. (In Russian).
  12. Izryadnova O.V., Yakovlev G.I., Polyanskikh I.S., Fisher H.-B., Senkov S.A. Change of morphology of crystal hydrates at incorporation of ultra- and nano disperse modifiers structures into gypsum cement-pozzolana binders. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 7, pp. 25–27. (In Russian).
  13. Zinyuk R.Yu., Balykov A.G., Gavrilenko I.B., Shevyakov A.M. Ik-spektroskopiya v neorganicheskoi tekhnologii [IR-spectroscopy inorganic technology]. M.-L.: Khimiya, 1983. 160 p.
  14. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. Metody fiziko-khimicheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv [Methods of physic-chemical analysis of binders]. Moscow: Vysshaya shkola, 1981. 197 p.
  15. Nakomoto K. IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii [Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow: Mir, 1991. 536 p.
  16. Naser Gharehbash, Alireza Shakeri. Modification of the surface of silica nanoparticles; studying its structure and thermal properties in order to strengthen it in preparing Nano composites. *Journal of American Science*. 2013. No. 9 (4), pp. 602–606.


 XX МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА  
**ВОЛГАСТРОЙЭКСПО**  
**21-24**  
**АПРЕЛЯ**  
**2015**  
**КАЗАНЬ**

Россия, 420059, г. Казань, Оренбургский тракт, 8.  
 Выставочный центр "Казанская ярмарка"  
 тел./факс: (843) 570-51-07, 570-51-11 (круглосуточный)  
 e-mail: g4@exrokazan.ru  
 www.volgastroyexpo.ru, www.exrokazan.ru

12+

УДК 691.328.42:539.2

М.Р. НУРТДИНОВ, инженер (nikerunner@yandex.ru), В.Г. СОЛОВЬЕВ, канд. техн. наук (s\_vadim\_g@mail.ru),  
А.Ф. БУРЬЯНОВ, д-р техн. наук (rga-service@mail.ru)

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

## Мелкозернистые бетоны, модифицированные нановолокнами $AlOOH$ и $Al_2O_3$

Рассмотрены перспективы и особенности применения нановолокон из  $AlOOH$  и  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$  в мелкозернистых бетонах. Приведены результаты экспериментальных исследований по определению свойств мелкозернистых бетонов с добавкой нановолокон в количестве 3,8 и 13% от массы вяжущего. Установлено влияние различного содержания нановолокон на свойства мелкозернистых бетонных смесей. Максимальный эффект введение нановолокон в мелкозернистые бетоны оказывает на модуль упругости, значение которого увеличивается от 18,3 до 40,9 ГПа в зависимости от дозировки добавки. Установлено, что при введении нановолокон до 8% от массы вяжущего происходит снижение прочностных характеристик, обусловленное повышенной пористостью полученных композитов, и только при введении 13% волокон происходит увеличение прочностных характеристик до 25%.

**Ключевые слова:** бетон мелкозернистый, модуль упругости, пористость, прочностные характеристики, нановолокна  $AlOOH$  и  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$ .

M. R. NURTDINOV, Engineer, V.G. SOLOVYEV, Candidate of Sciences (Engineering) (s\_vadim\_g@mail.ru),  
A.F. BURYANOV, Doctor of Science es (Engineering)  
Moscow State University of Civil Engineering (129337, Moscow, 26 Yaroslavskoe sh.)

### Fine Concretes Modified with $AlOOH$ and $Al_2O_3$ Nanofibers

The article discusses the prospects and features of application of the nano-fibers from  $AlOOH$  and  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$  in fine concrete. Showed the results experimental studies to determine the properties of fine concretes with the addition of nanofibers in an amount of 3,8 and 13% by weight of the binder. Determined the influence on the properties of fine concrete mixtures by different content of nanofibers. Maximal effect from introducing nanofibers into fine concretes affects on elastic modulus, whose value is increased from 18,3 GPa to 40,9 GPa, depending on the dosage of the additive. Found that the introduction of 8% nanofibers by weight of the binder causes a decrease in strength characteristics due to the increased porosity of the composites, and only entering 13% of the fibers increases the strength characteristics on 25%.

**Keywords:** fine concrete, elastic modulus, porosity, strength characteristics,  $AlOOH$  and  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$  nanofibers.

Растворы и бетоны являются многокомпонентными материалами, конечные механические характеристики которых зависят от свойств, взаимодействия и распределения отдельных компонентов. Включение наноматериалов в матрицу мелкозернистых бетонов для повышения их эксплуатационных свойств перспективно на фоне успехов в других областях материаловедения по модификации различных материалов (металлов, полимеров и т. д.) наноразмерными добавками. Особо интересным является использование нанодисперсного армирования в мелкозернистых бетонах, которое позволит упрочить бетон в местах микродефектов, достигнуть высоких прочностных показателей при незначительной дозировке добавки [1], а также, по аналогии с применением фибры макроразмеров, изменить теплофизические свойства композиционного материала [2].

Для исследования были использованы нановолокна из  $AlOOH$  и  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$  размером 50–150 нм, применение которых рекомендовано в виде добавок в металлы для повышения их эксплуатационных характеристик [3] и придания особых свойств бетонам [4]. Кроме вышесказанных эффектов следует отметить влияние оксида алюминия на активацию белитовых цементов в начальный период твердения [5]. В частности, добавление коллоидных частиц оксида алюминия со средним размером 50 нм значительно увеличило 7-суточную прочность образцов, изготовленных на основе белитового цемента. Таким образом, наночастицы оксида алюминия могут быть успешно использованы в качестве агента активации гидравлических свойств белитовых цементов для повышения механической прочности бетонов на ранних сроках твердения.

Целями эксперимента было получение композита на основе цементно-песчаной матрицы, дисперсно-армированного алюминиевой нановолокной, с последующим изучением свойств полученного материала. В качестве ма-

Mortars and concretes are multicomponent materials, where the final mechanical characteristics are depend of the properties, interaction and distribution of separate components. The inclusion of nanomaterials in a matrix of fine concretes to improve their performance characteristics is a promising direction on the background success in the other fields in science of materials by modification of different materials (metals, polymers, etc.) by the nanosize additives. Especially interesting is the usage of nanosized reinforcement in fine concrete, which will allow to harden the concrete in places of microdefects, to achieve high strength characteristics at low dosage of additives [1], and, by analogy with the usage of makrosized fiber, change thermophysical properties of the composite material [2].

For the study was used nanofiber from  $AlOOH$  and  $\gamma$ ,  $\delta$ - $Al_2O_3$  with size 50–150 nm, the application of which is recommended as additives to metals to improve their performance characteristics [3], and giving a special properties to concretes [4]. In addition to these effects, should be noted the influence of alumina oxide on belite cements activation in the initial period of hardening [5]. In particular, adding colloidal alumina oxide particles with an average size of 50 nm greatly increased strength of the samples at 7 days made on base of belite cement. Thus, the aluminum oxide nanoparticles can be successfully used as an agent for activation of hydraulic properties of belite cements to enhance the mechanical strength of concrete at early stages of hardening.

The objectives of the experiment were to obtain a composite based on a cement-sandy matrix, reinforced by dispersed aluminum nanofibers, with following researching of the properties of resulting material. As a matrix was accepted fine concrete with following composition: cement-sand ratio is 1:2, the water-cement ratio is 0,45, the dosage of the superplasticizer S-3 – 0,7% by weight of the binder. Dosage of nanofibers  $AlOOH$  and  $Al_2O_3$  was 3, 8, and 13% by weight of cement. Comparison was made with the control samples made on identical compositions without the addition of nano-dispersed

трицы был принят мелкозернистый бетон следующего состава: цементно-песчаное отношение 1:2; водоцементное отношение 0,45; дозировка суперпластификатора С-3 – 0,7% от массы вяжущего. Дозировка нановолокон из  $Al_2O_3$  и  $AlOOH$  составила 3, 8 и 13% от массы цемента. Сравнение проводилось с контрольными образцами, изготовленными на идентичных составах без добавления нанодисперсных модификаторов.

В качестве материалов для изготовления мелкозернистых бетонов использовались: цемент ЦЕМ I/42,5-Н, песок с модулем крупности  $M_k = 2,53$ , суперпластификатор С-3 в сухом виде. Было изготовлено по одной серии образцов-балочек (6 образцов в каждой серии) каждого состава размерами  $160 \times 40 \times 40$  мм. Образцы были изготовлены и испытаны по ГОСТ 30744–2001. Деформации определялись по методике, приведенной в ГОСТ 24544–81. Модуль упругости замеряли на образцах  $160 \times 40 \times 40$  мм по методике, приведенной в ГОСТ 24452–80.

Данные по реологическим свойствам, пористости и прочностным показателям изготовленных образцов в возрасте 28 сут приведены в таблице. График развития усадочных деформаций в процессе твердения для каждого состава приведен на рис. 1.

Анализ результатов исследования, приведенных в таблице, показывает, что введение нановолокон из  $AlOOH$  и  $Al_2O_3$  приводит к линейному снижению расплыва на встряхивающем столике, увеличению воздухоовлечения, увеличению пористости в зависимости от дозировки волокон, что обусловлено их высокой удельной поверхностью. Следует отметить повышенное воздухоовлечение и пористость составов с нановолокнами  $AlOOH$  (по сравнению с составами с нановолокнами  $Al_2O_3$ ). Данный эффект, по мнению авторов, связан с повышенной реакционной способностью нановолокон из  $AlOOH$  в щелочной среде твердеющего цементно-песчаного раствора. В результате часть нановолокон реагирует с продуктами гидратации цемента в начальный период с выделением водорода, который и приводит к повышению воздухоовлечения и общей пористости бетона. Уменьшение подвижности составов обусловле-

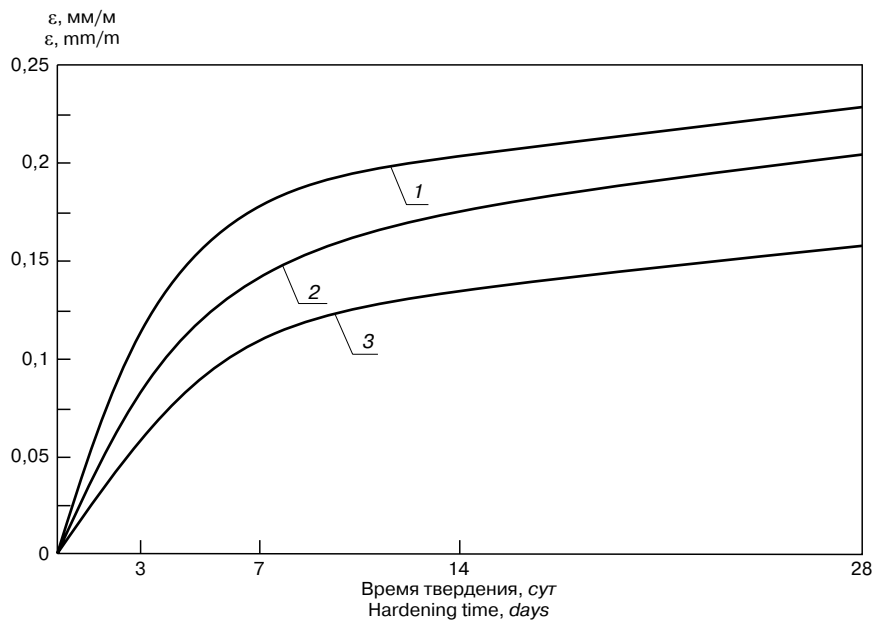


Рис. 1. Деформации усадки бетона в процессе твердения: 1 – без нановолокон; 2 – с нановолокнами  $AlOOH$ ; 3 – с нановолокнами  $Al_2O_3$

Fig. 1. Shrinkage strain in the process of hardening: 1 – without nanofibers; 2 – with nanofibers  $AlOOH$ ; 3 – with nanofibers  $Al_2O_3$

modifiers. As materials for the produce of fine concrete was used cement TSEM I / 42.5-N, sand with fineness modulus  $M_k = 2,53$ , superplasticizer S-3 in dry form. Was produced by one series of samples (6 samples in each series), each of the dimensions  $160 \times 40 \times 40$  mm. The samples were manufactured and tested in accordance with GOST 30744–2001. Deformations are determined by the method described in GOST 24544–81. Elastic modulus measured on samples of  $160 \times 40 \times 40$  mm by the method described in GOST 24452–80. Data on the rheological properties, porosity and strength parameters of the samples made at the age of 28 days are shown in Table. A graph of shrinkage strain in the process of hardening for each composition is shown in Figure 1.

Analyzing the results of the study are listed in Table, it was found that the introduce of nanofibers  $AlOOH$  and  $Al_2O_3$  in an amount of from 3 to 13% by weight of the binder reduces the spreading on a shaking table from 240 to 214–204 mm, an increase an air entrainment from 5,1 to 6,2–7,7%, also increase the porosity from 15,1 to 19,5–16%. These effects are linearly depends of the dosage of the fibers and be due to their high surface area. It should be noted increased air entrainment and porosity of compositions with nano  $AlOOH$  (com-

Результаты испытаний мелкозернистого бетона с нановолокнами из  $AlOOH$  и  $Al_2O_3$   
Test results of fine concrete with  $AlOOH$  и  $Al_2O_3$  nanofibres

Тип добавки Additive type	Дозировка, % от массы цемента Dosage, % by weight of cement	Воздухо-овлечение, % Air entrainment, %	Расплыв на встряхивающем столике, мм Spreading on a shaking table, mm	Пористость, % Porosity, %	$R_{сж}$ , МПа / (%) <sup>*</sup> $R_{compressive}$ MPa / (%) <sup>*</sup>	$R_{изг}$ , МПа / (%) <sup>*</sup> $R_{flexural}$ MPa / (%) <sup>*</sup>	Модуль упругости, МПа / (%) <sup>*</sup> Elastic modulus, MPa / (%) <sup>*</sup>
Нет No	–	5,1	240	15,1	48,1 / 100	5,75 / 100	18326 / 100
$Al_2O_3$	3	6,5	210	16,2	43,2 / 89,8	5,9 / 102,6	25551 / 139,4
	8	6,3	208	16	44,5 / 92,5	6,5 / 113	34847 / 190,2
	13	6,2	204	16,9	56,5 / 117,5	6,2 / 108	40903 / 223,2
$AlOOH$	3	7,6	214	17,4	40,5 / 84,2	5,2 / 90,4	21768 / 118,8
	8	7,7	209	18,6	41,5 / 86,3	5,4 / 94	26114 / 142,5
	13	7,5	205	19,5	48,1 / 100	7,2 / 125	31453 / 171,6

Примечание. \* – соотношение с контрольным составом в %.

Note. \* – ratio to reference composition in %.

но тем, что в сравнении с классическими растворами модифицированный нанодобавкой раствор обладает меньшей подвижностью из-за высокой удельной поверхности и водопотребности добавки.

Введение нановолокон AlOOH и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в дозировке 8% от массы вяжущего приводит к снижению усадки с 0,227 до 0,154 и 0,201 мм/м соответственно. Эффект снижения усадки обусловлен формированием внутреннего фиброкаркаса, который воспринимает напряжения, возникающие за счет деформации бетонной матрицы в процессе твердения, и тем самым снижает общую деформацию композиционного материала в целом. Несмотря на размеры применяемых нановолокон, общее влияние на усадку исследуемых композиционных материалов сопоставимо с эффектом при введении стальной фибры макроразмеров длиной 15 мм, диаметром 0,3 мм в количестве 0,3, 1,1 и 1,9% по объему [6].

Микроструктура полученных материалов исследовалась на электронном микроскопе (рис. 2). На основании полученных снимков структуры материала установлено, что нановолокна равномерно распределены в цементной матрице. При этом на поверхности волокон нет каких-либо продуктов гидратации цемента, присутствие которых указывало бы на достаточную адгезию между компонентами композита и высокую степень вовлеченности нановолокон в совместную работу композита при действии внешних механических воздействий.

При оценке прочностных свойств исследуемых материалов было установлено, что прочность при сжатии композитов с нановолокнами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличилась только при дозировке в 13% от массы цемента на 17,5%, а прочность при сжатии композитов с нановолокнами AlOOH при дозировке 13% достигла значения 100% от контрольного образца, а при пониженных дозировках была меньше контрольного на 7,5 и 10,2%. Прочность при изгибе композитов с нановолокнами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превысила значения контрольного образца на 2,6 и 13% в зависимости от дозировки нановолокон. Прочность при изгибе композитов с нановолокнами AlOOH при дозировках 3 и 8% от массы вяжущего была ниже контрольного образца на 6 и 9,6%, а при дозировке 13% – больше на 25%. Модуль упругости возрастал по линейной зависимости, повышенные показатели в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составило 39 и 113,2%, с нановолокнами AlOOH – 18,8 и 71,6% соответственно.

Сравнительное определение модуля упругости образцов проводилось на 28-е сут, показатели прочности при сжатии, изгибе и модуля упругости отображены на рис. 3.

Очевидно, что влияние нановолокон на прочностные характеристики обусловлено двумя разнонаправленными факторами: снижением прочностных свойств за счет повышения пористости и повышением прочностных свойств за счет большего вовлечения нановолокон в совместную работу композита при воздействии внешних сил. Максимальный эффект введения нановолокон в мелкозернистые бетоны оказывает на модуль упругости – увеличение до 223,2%. По мнению авторов, данный эффект обусловлен повышенной концентрацией нановолокон алюминия в межфазной переходной зоне, которые сдерживают развитие деформаций в композите на начальной стадии нагружения (при определении модуля упругости). Данные результаты позволяют предположить, что полученные композиты обладают значительной стойкостью к циклическим нагрузкам. Установлено, что минимальная дозировка нановолокон

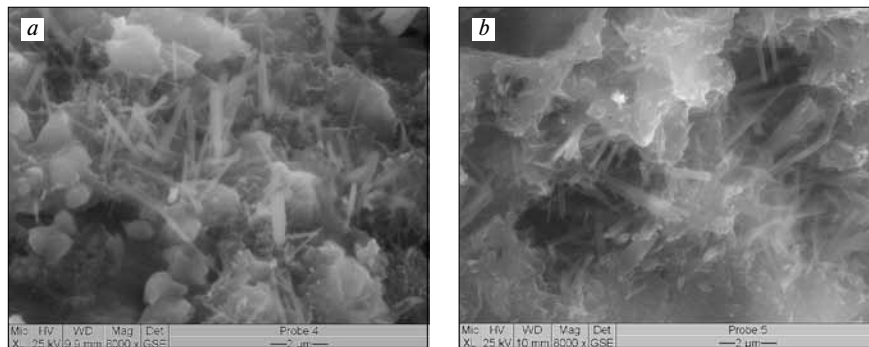


Рис. 2. Микроструктура бетона с нановолокнами: а – AlOOH; б – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Fig. 2. The microstructure of concrete with nanofibers: a – AlOOH; b – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

pared to compositions with nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). This effect is, we think, is associated with increased reactivity of the nanofibers AlOOH in an alkaline medium of hardening cement-sand mortar. As a result, part of the nanofiber reacts with the hydration products of the cement in the initial period with hydrogen releasing, which leads to increased air entrainment and total porosity of the concrete. Reduced compositions fluidity is due to the fact that in comparison with the classical mortars, mortars with nanoadditives has lower fluidity because of high specific surface area and water demand.

Introduction nanofibers AlOOH and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at dosage of 8% by weight of binder results in a reduction of shrinkage from 0,227 mm/m to 0,154 and 0,201 mm /m respectively. Shrinkage reducing effect due to the formation of internal fibercarcass, which receives stresses arising by deformation of the concrete matrix during hardening, and thus reduces the overall strain of the composite in total. Despite the size of nanofibers applied, the total impact on the studied composites is comparable with effect when used makrosized steel fiber length of 15 mm, a diameter of 0,3 mm in an amount of 0,3%, 1,1% and 1,9% by volume [6].

The microstructure of the obtained materials was studied with an electron microscope (Figure 2). Basing on the obtained images of the material structure is found that nanofibers uniformly dispersed in a cement matrix. And on the surface of the fibers there are no hydration products of cement, which would indicate the presence of a sufficient adhesion between the composite components and a high degree of involvement in together work of nanofiber composite under the action of external mechanical influences.

In evaluating the strength properties of the tested materials was found that compressive strength of the composites increased with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers only at a dose of 13% by weight of cement on 17,5%, and the compressive strength of composites with AlOOH nanofibers at a dose 13% value has reached 100% of control sample, and at lower doses it was less than control sample on 7,5–10,2%. Flexural strength of composites with nanofibers Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exceeded values of the reference sample on 2,6–13% depending on the dosage of the nanofibers. Flexural strength of composites with AlOOH nanofibers at doses 3 and 8% by weight of the binder was less than the control sample on 6–9,6% and at dose of 13% – more on 25%. The modulus of elasticity increased with the linear dependence in both cases, increasing the performance in case of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 39–113,2%, with nanofiber AlOOH 18,8–71,6% respectively.

Comparative determination of the elastic modulus of the samples was performed on day 28, data of compressive strength, flexural strength and elastic modulus displayed in Figure 3, for clarity.

Obviously, the impact of the nanofibers on the strength characteristics was due to two opposing factors: a decrease in mechanical properties due to increasing the porosity and increase of strength properties due to the greater involvement of the nanofibers in together work in composite under the influence of external forces. The maximum effect of introducing



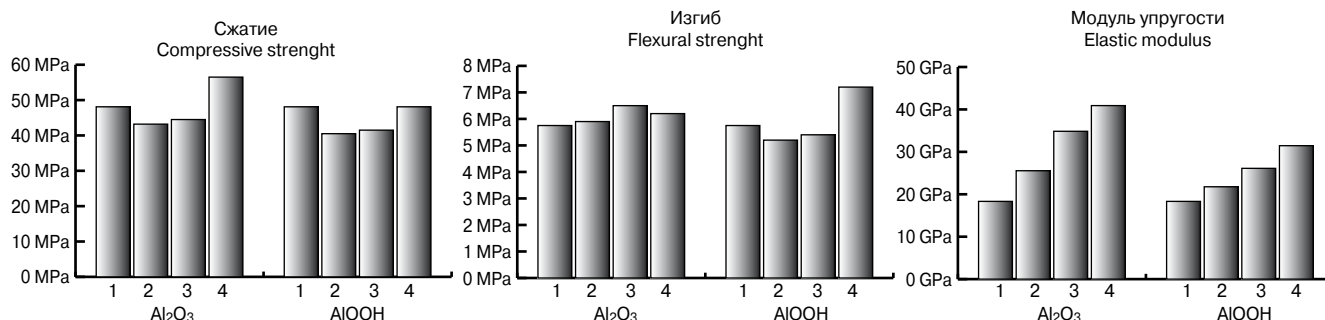


Рис. 3. Сравнительные графики прочности на сжатие, изгиб и модуля упругости при различных дозировках добавок: 1 – 0%; 2 – 3%; 3 – 8%; 4 – 13%  
Fig. 3. Comparable graphs of compressive strength, flexural strength and elastic modulus with different concentrations of additives: 1 – 0%; 2 – 3%; 3 – 8%; 4 – 13%

AlOOH и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при которой наблюдается снижение усадки и повышение отдельных прочностных характеристик мелкозернистых бетонов, составляет 8% от массы вяжущего. Увеличение содержания нановолокон в мелкозернистых бетонах приводит к дальнейшему увеличению прочностных характеристик, но при этом снижается удобоукладываемость смеси и повышается ее пористость.

**Выводы.** На основании проведенных исследований установлено, что введение нановолокон AlOOH и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в мелкозернистый бетон приводит к ряду положительных эффектов.

Добавка nanoалюминия при достаточных дозировках действует как микрозаполнитель с армирующим эффектом в межфазовой переходной зоне цемент–песок и частично в капиллярах матрицы мелкозернистого бетона, что обуславливает значительное увеличение модуля упругости, а при высоких дозировках нановолокон возрастают и прочностные характеристики.

Широкое внедрение нановолокон ограничивает их сравнительно высокая стоимость. Очевидно, что дальнейшие исследования в данной области позволят значительно повысить эффект от использования нановолокон различной природы в модифицированных мелкозернистых бетонах и в перспективе получать полифункциональные композиционные материалы с заданными эксплуатационными характеристиками.

#### Список литературы

- Киенская К.И., Кузовкова А.А., Марченко И.Н. Синтез и некоторые области применения гидрозоль бемита // *Научные ведомости. Естественные науки*. 2014. № 3 (174). Вып. 26. С. 123–127.
- Соловьев В.Г., Бурьянов А.Ф., Елсуфьева М.С. Особенности производства сталефибробетонных изделий и конструкций // *Строительные материалы*. 2014. № 3. С. 18–21.
- Кочанов Д.И. Наноматериалы и нанотехнологии для машиностроения: состояние и перспективы применения // *Арматуростроение*. 2011. № 4 (73). С. 55–61.
- Фаликман В.Р., Соболев К.Г. Простор за пределом, или как нанотехнологии могут изменить мир бетона // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2010. № 6. Т. 2. С. 17–31. [http://www.nanobuild.ru/ru\\_RU/journal/Nanobuild\\_6\\_2010\\_RUS.pdf](http://www.nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_6_2010_RUS.pdf) (дата обращения 24.12.2014).
- Campillo A., Guerrero J.S., Dolado A., Porro J.A., Ibanez S., Goni. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. *Materials Letters*. 2007. Vol. 61, pp. 1889–1892.
- Елсуфьева М.С., Соловьев В.Г., Бурьянов А.Ф. Применение расширяющихся добавок в сталефибробетоне // *Строительные материалы*. 2014. № 8. С. 60–63.

nanofibers in the fine concrete has on the modulus of elasticity – it increases up to 223,2%. In our opinion, this effect is due to the high concentration of aluminum nanofibers in interfacial transition zone, which hamper the development of strains in the composite at the initial stage of loading (when determining the modulus of elasticity). These results allow to suggest that obtained composites have considerable resistance to cyclic loading. Found that the minimum dose of nanofibres AlOOH and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in which shrinkage decreases and increase some strength characteristics of fine concrete is 8% by weight of the binder. Increasing the content of nanofibres in fine concrete leads to a further increase in strength characteristics, but brings on lower workability of the mixture and higher porosity.

Basing on done investigations is found, that the introduction of nanofibres Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlOOH in fine concretes leads to several positive effects, the additive made of nanoaluminum at sufficient dosages acts as microfill with reinforcing effect in the interfacial transition zone cement-sand and partly in the capillaries in fine concrete matrix, as a result elastic modulus is greatly grows, also at high dosages of nanofibers increases and strength characteristics. However, the widespread introduction of nanofibers limits their relatively high cost. It is clear that further research in this area will significantly increase the effect of using nanofibers of various kinds in the modified fine concretes, and, in the future, receive multifunctional composite materials with predetermined performance characteristics.

#### References

- Kienskaya K.I., Kuzovkova A.A., Marchenko I.N. Synthesis and some of the applications hydrosols boehmite. *Nauchnye vedomosti. Estestvennye nauki*. 2014. No. 3 (174). Issue 26, pp. 123–127. (In Russian).
- Solovyev V.G., Bur'yanov A.F., Elsufoeva M.S. Features of the production of steel fibre concrete products and designs. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 3, pp. 18–21. (In Russian).
- Kochanov D.I. Nanomaterials and nanotechnologies for engineering: current status and prospects of application. *Armaturstroenie*. 2011. No. 4 (73), pp. 55–61. (In Russian).
- Falikman V.R., Sobolev K.G. Plenty of room beyond, or how nanotechnology can change the world of concrete. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyi internet-zhurnal*. 2010. No. 6. Vol. 2, pp. 17–31. [http://www.nanobuild.ru/ru\\_RU/journal/Nanobuild\\_6\\_2010\\_RUS.pdf](http://www.nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_6_2010_RUS.pdf) (date of access 24.12.2014). (In Russian).
- Campillo A. Guerrero J.S., Dolado A., Porro J.A., Ibanez S., Goni. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. *Materials Letters*. 2007. Vol. 61, pp. 1889–1892.
- Elsuf'eva M.S., Solovyev V.G., Bur'yanov A.F. The use of expanding additives in steel fiber concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 8, pp. 60–63. (In Russian).

## Эффективность модифицирования цементных композитов наноразмерными гидросиликатами бария

Одним из популярных приемов повышения показателей свойств строительных материалов является их наномодифицирование. Однако для получения очевидного и стабильного эффекта наномодифицирования для композитов с неоднородной структурой необходимо устранить дефекты на различных структурных уровнях. Очевидно, что для повышения эффективности наноразмерных добавок необходимо уменьшить количество капилляров и крупных макропор в строительном материале путем предварительной оптимизации структуры на микроуровне. Применимость этого подхода была рассмотрена при наномодифицировании цемента и предварительно оптимизированного на микроуровне композиционного вяжущего с использованием микроразмерных гидросиликатов бария состава  $BaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$ . Показано, что общая пористость материала значительно снижается при увеличении доли нанопор. Исследование прочности полученных наномодифицированных искусственных камней подтверждает предположение о том, что композиты, оптимизированные на всех структурных уровнях, обладают более высокими показателями.

**Ключевые слова:** прочность, пористость, наномодифицирование, гидросиликаты бария, строительные материалы.

A.N. GRISHINA, Candidate of Sciences (Engineering), E.V. KOROLEV, Doctor of Sciences (Engineering) (KorolevEV@mgsu.ru)  
Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

### Effectiveness of Cement Composite Nanomodification with Nanoscale Barium Hydrosilicates

Nanoscale modification of building materials often leads to significant improvement of operational properties. To obtain apparent and stable nanomodification effect for composites with inhomogeneous structure (cement, gypsum and similar matrices) it is necessary to eliminate defects on different spatial levels. It is evident that to increase the effectiveness of nanoscale additives it is necessary to reduce the amount of capillaries and large macropores in material. The necessary preliminary operation is the optimization of structure at micro-scale level. Only after such stage the nanomodification should be performed. The applicability of such approach was examined with the most used binder which is subject to further nanomodification – portland cement, and also with the binder composition, which is the mixture of portland cement optimally matched with the mineral additive based on micro-scale reactive barium hydrosilicates (with diameter  $d \sim 6$  nm) of the composition  $BaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$ . The composition of the nanoscale additives with barium hydrosilicates was obtained in dilute solutions by means of low-temperature sol-gel synthesis. It is shown that total porosity of the material significantly changes due to the decrease in the proportion of macro-scale pores. The variation in pore size distribution is examined and the effect of nanoscale modification on the structural parameters of the pore space is established. Examination of the strength of the obtained artificial stone confirms the assumption that composites which are optimized at all structural levels possess higher properties.

**Keywords:** nanomodification, barium hydrosilicates, building materials.

В настоящее время одним из популярных методов управления показателями свойств строительных материалов является введение наномодификаторов различного состава и строения [1]. Анализ результатов наномодифицирования показывает, что наиболее выраженный и стабильный эффект наблюдается при использовании наночастиц при модифицировании полимерных и металлических матриц (материалов, однородных на микроразмерном масштабном уровне). Для композитов с неоднородной структурой – цементных, гипсовых и других – изменение показателей свойств менее выражено и часто разброс экспериментальных данных не позволяет достоверно обосновать эффективность выбранного технологического приема. Причин этого явления несколько: природа используемого наномодификатора, его агрегативная устойчивость, особенности химического состава и строения поверхности наночастиц, дефектность структуры модифицируемой матрицы и др. Указанное приводит к неоднородному распределению частиц наномодификатора, соответственно, точечная ликвидация дефектов агрегатами наночастиц приводит к повышению плотности структуры определенных участков материалов. Согласно теоретическим расчетам для структурирования всего объема вяжущего необходимо содержание наночастиц около 10% от объема матрицы [2]. При этом установлена сильная зависимость содержания наночастиц от их размера:

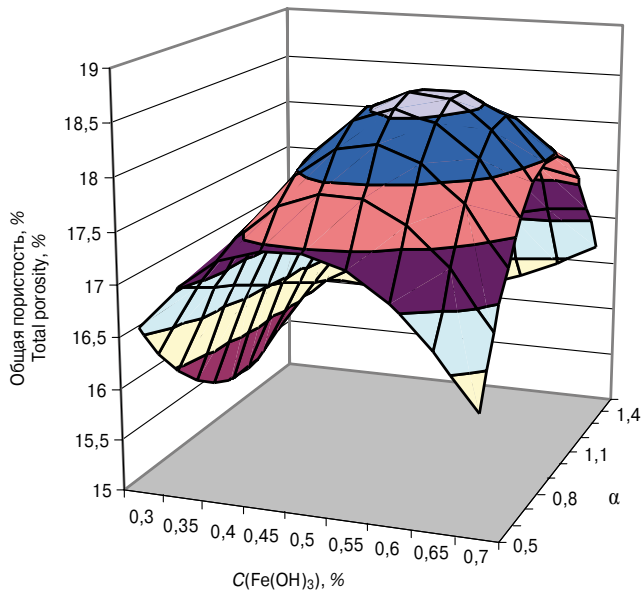
$$v_n \approx d_n^3,$$

где  $v_n$  – объемная доля наночастиц;  $d_n$  – размер наночастиц.

At present, there is a common way to improve the materials properties and to control operational performance of building materials. Such a way consists in the introduction of nanomodifiers with different composition and structure [1] – so-called nanoscale modification procedure, *nanomodification*. Analysis of the nanomodification results shows that the most apparent and stable effect is observed when nanoparticles are used in combination with polymer or metal matrix (such matrix materials are homogeneous on the micro-scale level). For composites with inhomogeneous structure, including ones based on cement, gypsum and similar matrices, there are no obvious alteration of parameters and operational properties. Moreover, the data obtained during research and development of nanomodified constructional composites with mentioned matrix materials are often subject to great variation and scatter. This fact complicates the judgment about effectiveness of selected technological reception. The latter is also due to several reasons – the nature of the nanomodifier and its aggregate stability (especially, chemical composition and structure of the surface of nanoparticles), defects in the structure of the matrix to be modified, and some others. This leads to an inhomogeneous distribution of the nanomodifier particles. Targeted elimination of defect by means of introduced aggregates of nanoparticles leads to an increase of the structural density in certain portions of materials. According to theoretical calculations, for the structuring of the total volume of the binder the nanoparticles content must be about 10% of the matrix [2]. At the same time there was established a strong dependence between content of nanoparticles and their size:

$$v_n \approx d_n^3,$$

where  $v_n$  – volumetric rate;  $d_n$  – size of nanoparticles.



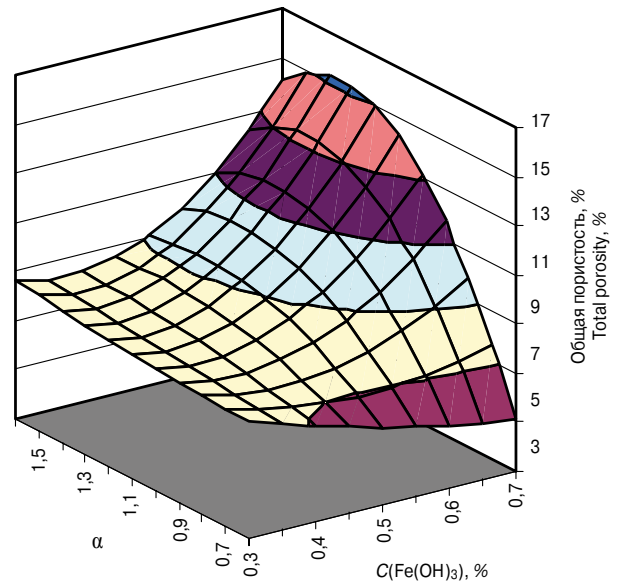
**Рис. 1.** Общая пористость наномодифицированного цементного камня:  $\alpha$  – содержание прекурсора;  $C(\text{Fe}(\text{OH})_3)$  – концентрация гидроксида железа, %

**Fig. 1.** Total porosity of the nanomodified cement stone:  $\alpha$  – content of precursor;  $C(\text{Fe}(\text{OH})_3)$  – content of iron hydroxide, %

Указанное решение является заведомо экономически неэффективным. Поэтому необходимы иные подходы к наномодифицированию минеральных вяжущих.

Согласно системно-структурному подходу, сформулированному В.И. Соломатовым, строительные композиты представляют собой «структуру в структуре». Если применить указанный подход к цементному камню, становится очевидным, что наночастицы способны изменять структуру на наноуровне. Однако показатели свойств определяются в большей степени микро- и мезопорами ( $d < 50$  нм по классификации нанопор, утвержденной IUPAC) при прочих равных условиях (одинаковой общей пористости) способствует росту прочности. Следовательно, для повышения эффективности нанодобавок необходимо уменьшить объем в материале макропор и крупных капилляров ( $d > 50$  нм согласно классификации, представленной в [3]).

Объективность такого подхода была проверена при наномодифицировании наиболее используемого вяжущего вещества – портландцемента, а также композиционного вяжущего, представляющего собой оптимально подобранную смесь портландцемента с минеральной добавкой на основе микро- и мезоразмерных химически активных гидросиликатов бария ( $d \sim 6$  мкм) [4], состав которых представлен  $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (дополнительно продукт синтеза содержит кремниевую кислоту и карбонат бария [5]). Выбор микро- и мезоразмерной добавки обусловлен эффективностью гидросиликатов металлов при моди-



**Рис. 2.** Общая пористость наномодифицированного искусственного камня на основе композиционного вяжущего:  $\alpha$  – содержание прекурсора;  $C(\text{Fe}(\text{OH})_3)$  – концентрация гидроксида железа, %

**Fig. 2.** Total porosity of the nanomodified stone based on composite binder:  $\alpha$  – content of precursor;  $C(\text{Fe}(\text{OH})_3)$  – content of iron hydroxide, %

Obviously, such amount of nanoparticles is unacceptable due to high cost of the nanoscale admixture. Because of this, several other nanomodification methods (which can be applied to the constructional composites with mineral matrix) must be developed.

According to the approach based on system analysis, composite material can be viewed as multi-level hierarchical «systems inside systems». Such approach to the definition of constructional composites and circumscribing their internal structure was developed by scientific team lead by Acad. V.I. Solomatov. During application of this approach to the cement stone, it becomes apparent that the nanoparticles are able to change the structure at the nanoscale. However, the performance properties are mostly determined by micro-scale defects. Thus, the increase in the proportion of micro- and mesopores (according to the approved IUPAC classification, the diameter  $d$  should be less than 50 nm), everything else being equal (same total porosity) promotes strength. It is therefore evident that to increase the effectiveness of nanoscale additives it is necessary to reduce the amount of capillaries and large macropores in material ( $d > 50$  nm, according to the classification presented in [3]).

The applicability of such approach was examined with the most used binder which is subject to further nanomodification – portland cement, and also with the binder composition, which is the mixture of portland cement optimally matched with the mineral additive based on micro-scale reactive barium hydrosilicates (with diameter  $d \sim 6$  mm) [4] of the composition  $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (the synthesized product also contains

Таблица 1

Химическая брутто-формула синтезированных гидросиликатов бария

$\alpha$	Концентрация $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , % Concentration of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , %		
	0,3	0,5	0,7
0,5	$\text{BaO} \cdot 5,56\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 9,21\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 12,72\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
1	$\text{BaO} \cdot 10,97\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 17,99\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 24,86\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,5	$\text{BaO} \cdot 16,23\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 26,47\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaO} \cdot 36,12\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

**Примечание.**  $\alpha$  – количество прекурсора кремниевой кислоты (гидросиликатов натрия) из расчета  $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ .

**Note.**  $\alpha$  is the amount of silica precursor (sodium hydrosilicates), calculated as a ratio  $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$ .

Таблица 2

Относительное снижение пористости наномодифицированного цементного камня по сравнению с цементным камнем, %

α	Концентрация, % Concentration, %		
	0,3	0,5	0,7
0,5	15	10,65	17,25
1	20,81	5,87	8,02
1,5	17,58	17,94	14,72

Таблица 3

Относительное снижение пористости наномодифицированного композиционного искусственного камня по сравнению с композиционным искусственным камнем, %

α	Концентрация, % Concentration, %		
	0,3	0,5	0,7
0,5	59,54	68,04	73,59
1	58,4	53,58	26,14
1,5	55,15	52,97	27,24

Таблица 4

Параметры структуры порового пространства в искусственном камне

Материал Material	Общая пористость, % Total porosity, %	Объем микро- и мезопор, см <sup>3</sup> /г Volume of micro- and mesopores, cm <sup>3</sup> /g	Средний диаметр пор, нм Average pore diameter, nm	Мода, нм Mode, nm
Цементный камень Cement stone	19,6	0,069	1,614	3,468
Наномодифицированный композиционный искусственный камень Nanomodified artificial composite stone	8,9	0,079	0,771	1,384

**Примечание.** Мода – размер пор, содержание которых в распределении «размер пор – содержание пор» максимально.  
**Note.** Mode was determined according to the definition (pore size which corresponds to the maxima of the distribution).

фицировании цементных систем [4, 6] и целесообразностью их использования для создания специальных вяжущих веществ [7]. Состав наноразмерной добавки представлен гидросиликатами бария, полученными в разбавленных растворах низкотемпературным синтезом. Целесообразность использования наноразмерных гидросиликатов обоснована в работах [8, 9]. Их состав в зависимости от концентрации исходных компонентов приведен в табл. 1.

Разработанный режим синтеза наноразмерных гидросиликатов бария обеспечивает получение наночастиц размером 13–84 нм.

Исследования средней плотности и общей пористости цементного камня и искусственного камня на композиционном вяжущем показали разнонаправленное влияние наноразмерных гидросиликатов бария на параметры их структуры (рис. 1, 2), что обусловлено изменением механизма влияния гидросиликатов бария на процессы начального структурообразования в композите [10]. Существенно изменяется общая пористость материала (рис. 2), что вызвано уменьшением доли макропор. Данные о влиянии наномодифицирования портландцемента и композиционного вяжущего на пористость приведены в табл. 2 и 3 и показывают, что оптимизация микроструктуры вяжущего позволяет существенно повысить эффективность наномодификатора.

Общая пористость композитов является интегральным показателем, который не позволяет точно прогнозировать ее влияние на эксплуатационные свойства и долговечность изделий. Для установления влияния наномодификатора на параметры структуры порового пространства важно установить изменение распределения пор по размерам: особенно важное значение имеет содержание нанопор размером до 2 нм (микропоры) и 2–50 нм (мезопоры). Увеличение их количества при прочих равных условиях приводит к повышению степени упаковки кристаллических новообразований в межзерновом пространстве (уменьшение доли макропор и крупных капилляров), что обеспечивает повышение предела прочности при сжатии, водонепроницаемости, морозостойкости и других свойств цементного камня. Исследования мезопористости показывают (табл. 4),

silicic acid and barium carbonate [5]). The choice of micro-scale additives was made due to the effectiveness of metals hydrosilicates during the modification of cement systems [4, 6] and also because of the appropriateness of their use for the creation of special binders [7]. The composition of the nanoscale additives with barium hydrosilicates was obtained in dilute solutions by means of low-temperature sol-gel synthesis. Practicability of the use of nanoscale hydrosilicates is proved in earlier research works [8, 9]. The composition of admixtures depends on the concentration of the initial components in reaction mixture and is presenter in table 1.

The designed synthesis mode of nanoscale barium hydrosilicates provides nanoparticles with sizes 13–84 nm.

Studies of average density and total porosity of the resulting cement stone and artificial stone based on the composite binding were performed. It was shown that the impact of structural parameters of nanoscale barium hydrosilicates to the obtained stones has the opposite effect (Fig. 1, 2).

As it follows from the presented Fig. 1 and 2, admixture with nanoscale barium hydrosilicates of composition  $BaO \cdot 17,99SiO_2 \cdot nH_2O$  has the opposite effect on the density and porosity of the resulting structure. This is due to an alternation in the mechanism of influence of barium hydrosilicates during the initial structure formation in the composite [10]. The total porosity of the material significantly changes (Fig. 2) because of the decrease in the proportion of macro-scale pores. The results concerning efficiency of nanomodification for the portland cement and composite binder are shown in Tables 2 and 3. The results indicate that the optimization of the microstructure of the binder leads to significant improvement of nanomodification efficiency.

At the same time, total porosity of the composites is an integral parameter which may not indicate accurately the impact on the performance characteristics and durability of products. To determine the effect of nanoscale modification on the structural parameters of the pore space it is important to establish the variation in pore size distribution. The content of nanopores with sizes up to 2 nm (micropores) and 2–50 nm (mesopores) is of particular importance. Thus, the increase in their amount (in other equal conditions) leads to the increase of packing degree and crystalline growths in the intergranular space (decrease in the proportion of macropores and large capillaries). In turn, these effects lead to the increases the

Таблица 5

Значения эмпирических коэффициентов экспериментально-статистических моделей

Свойство Property	Состав Composition	Значения эмпирических коэффициентов Parameters of statistical models								
		$b_0$	$b_1$	$b_{11}$	$b_2$	$b_{12}$	$b_{112}$	$b_{22}$	$b_{122}$	$b_{1122}$
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup> Average density, kg/m <sup>3</sup>	ЦК CS	1491,37	1667,59	-891,9	2004	-6901,5	3735	-1566,25	5945	-3300
	КВ CB	2369,13	-738,38	307,25	-1355	3290	-1340	1537,5	-3662,5	1475
Общая пористость, % Total porosity, %	ЦК CS	37	-70,52	38,36	-74,4	27,78	-155,4	53,75	-226,5	131
	КВ CB	6,12	-31,85	-85,38	12,16	-112,2	230,13	-3,48	41,4	-90,25
Предел прочности при сжатии, МПа Compressive strength, MPa	ЦК CS	-78,81	464,93	243,82	598,2	-1845,65	972,9	-445,11	1492,35	-809,74
	КВ CB	182,09	-438,75	499,63	-228,5	1181,6	-1303,2	114,07	-569,8	613,5

**Примечание.** ЦК – наномодифицированный цементный камень; КВ – наномодифицированный искусственный камень на композиционном вяжущем.  
**Note.** CS – nanomodified cement stone; CB – nanomodified artificial stone based on composite binder.

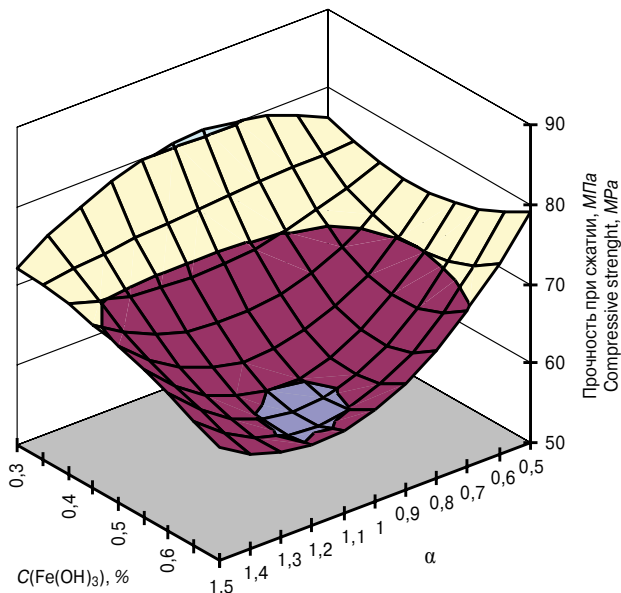


Рис. 3. Предел прочности при сжатии наномодифицированного цементного камня:  $\alpha$  – содержание прекурсора;  $C(Fe(OH)_3)$  – концентрация гидроксида железа, %

Fig. 3. Compressive strength of the nanomodified cement stone:  $\alpha$  – content of precursor;  $C(Fe(OH)_3)$  – content of iron hydroxide, %

что в наномодифицированном композиционном искусственном камне объем мезопор возрастает на 14,5%, а средний диаметр пор уменьшается в 2,1 раза по сравнению с цементным камнем. Введение наномодификатора в композиционное вяжущее позволяет увеличить объем мезопор при уменьшении их диаметра, т. е. происходит изменение параметров структуры материала на наноуровне.

Очевидно, что изменение структуры материала – увеличение количества контактов между отдельными структурными элементами приведет к существенному изменению показателей его свойств, в том числе прочности (согласно закону Ребиндера) [11]. Исследование прочности получаемого искусственного камня подтверждает предположение, что композиты, оптимизированные на всех структурных уровнях, имеют более высокие показатели свойств (рис. 3 и 4). Так, наномодифицированный композиционный искусственный ка-

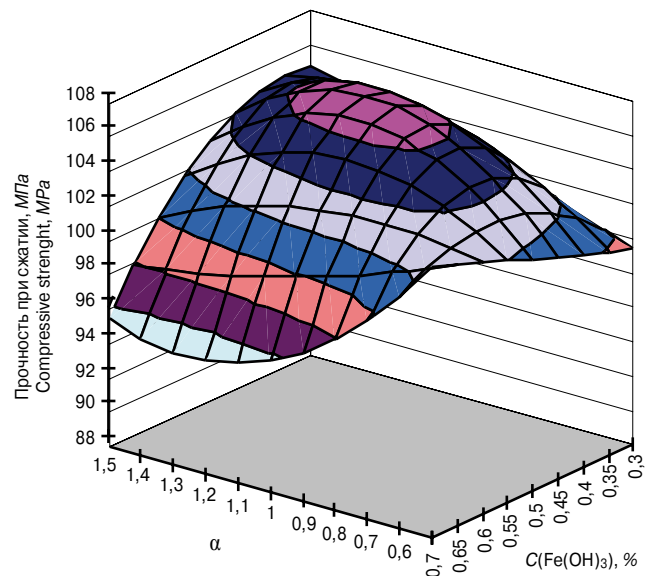


Рис. 4. Предел прочности при сжатии наномодифицированного искусственного камня на композиционном вяжущем:  $\alpha$  – содержание прекурсора;  $C(Fe(OH)_3)$  – концентрация гидроксида железа, %

Fig. 4. Compressive strength of the nanomodified composite artificial stone based on composite binder:  $\alpha$  – content of precursor;  $C(Fe(OH)_3)$  – content of iron hydroxide, %

compressive strength, water resistance and frost resistance; other operational properties of the cement stone are also improved. The performed examination of mesoscale porosity (Table 4) shows that for the nanomodified composite artificial stone the volume of mesopores increases up to 14,5% and an average pore diameter reduced 2,1 times (comparison with the cement matrix). Introduction of nanomodifier in composite binder leads to increase of mesopores volume and to decrease of their diameter, i.e. the alternation of the parameters of the material structure at the nanoscale takes place.

Obviously, the alternation of the material's structure (increase in the number of contacts between the individual structural elements) leads to significant change in values of operational properties, including the most important property – strength (according to the Rebiner law) [11]. Examination of the strength of the obtained artificial stone confirms the assumption that composites which are optimized at all structural levels possess higher properties (Fig. 3 and 4). In particu-

мень имеет прочность на 27–73% выше, чем наномодифицированный цементный камень.

Анализ изменения общей пористости, средней плотности и прочности при сжатии искусственного камня в зависимости от состава наномодификатора показывает, что изменения общей пористости адекватно описываются экспериментально-статистической моделью вида:

$$Y = b_0 + b_1\alpha + b_{11}\alpha^2 + b_2C(\text{Fe}(\text{OH})_3) + b_{12}\alpha C(\text{Fe}(\text{OH})_3) - b_{112}\alpha^2 C(\text{Fe}(\text{OH})_3) + b_{22}C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2 + b_{122}\alpha C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2 + b_{1122}\alpha^2 C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2,$$

где  $b_i$  – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 5.

Таким образом, для повышения эффективности наномодифицирования необходимо предварительно оптимизировать микроструктуру материала. Плотность оптимизированного на микроуровне искусственного камня (на основе композиционного вяжущего) при введении наномодификатора возрастает до 73% (коэффициент конструктивного качества повышается до 65%), тогда как цементного камня – до 20%.

#### Список литературы

1. Королев Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2013. № 6. С. 60–64.
2. Королев Е.В. Оценка концентрации первичных наноматериалов для модифицирования строительных композитов // *Строительные материалы*. 2014. № 6. С. 31–34.
3. Дворкин Л.И., Дворкин Л.О. Основы бетоноведения. СПб: ИнфоОл, 2006. 690 с.
4. Grishina A.N., Korolev E.V., Satyukov A.B. Radiation-protective composite binder extended with barium hydrosilicates // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040, pp. 351–355.
5. Grishina A.N., Korolev E.V., Satyukov A.B. Products of reaction between barium chloride and sodium hydrosilicates: examination of composition // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040, pp. 347–350.
6. Логанина В.И., Кислицына С.Н., Жегера К.В. Применение синтезированных алюмосиликатов в составе плиточного клея на основе цемента // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2013. № 10 (658). С. 23–27.
7. Гришина А.Н., Королев Е.В. Выбор бариевого наполнителя для радиационно-защитных материалов. *Материалы VIII Международной конференции молодых ученых «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов»*. Пенза: ПГУАС, 2013. С. 48–53.
8. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Мороз М.Н., Троянов И.Ю., Володин В.М., Суздальцев О.В. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов // *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 88–91.
9. Королев Е.В., Гришина А.Н., Сатюков А.Б. Химический состав наномодифицированного композиционного вяжущего с применением нано- и микро-размерных гидросиликатов бария // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. 2014. Т. 6. № 4. С. 90–103. (<http://www.nanobuild.ru/>).
10. Гришина А.Н., Сатюков А.Б., Королев Е.В. Раннее структурообразование цементного камня, модифицированного наноразмерными гидросиликатами бария // *Научное обозрение*. 2014. № 7-1. С. 134–139.
11. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 3–16.

lar, the strength of the nanomodified composite artificial stone is 27–73% higher than strength of the nanomodified cement stone.

The analysis of total porosity, average density and compressive strength of artificial stone was performed. The amounts of precursor  $\alpha$  and iron hydroxide  $C(\text{Fe}(\text{OH})_3)$  (i. e. composition of nanomodifier) were selected as control variables. It was shown that total porosity can be adequately described by statistical models of form

$$Y = b_0 + b_1\alpha + b_{11}\alpha^2 + b_2C(\text{Fe}(\text{OH})_3) + b_{12}\alpha C(\text{Fe}(\text{OH})_3) - b_{112}\alpha^2 C(\text{Fe}(\text{OH})_3) + b_{22}C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2 + b_{122}\alpha C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2 + b_{1122}\alpha^2 C(\text{Fe}(\text{OH})_3)^2,$$

where  $b_i$  – parameters determined during experimental examination (Table 5).

The results of the research indicate that for the micro-scale optimized artificial stone based on composite binder nanomodification leads to the 73% increase of density, while for the ordinary cement stone such increase is only about 20%.

Thus, as a conclusion, it can be stated on the basis of the obtained results that effective method of nanoscale modification has to be multiscale one. The necessary preliminary operation is the optimization of structure at micro-scale level. Only after such stage the nanomodification should be performed.

#### References

1. Korolev E.V. Principle of realization of nanotechnology in constructional material science. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 6, pp. 60–64. (In Russian).
2. Korolev E.V. Estimation of nanoscale components concentration for modification of constructional composites. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 6, pp. 31–34. (In Russian).
3. Dvorkin L.I., Dvorkin L.O. *Osnovi betonovedeniya* [Concrete science]. St. Petersburg. 2006. 690 p.
4. Grishina A.N., Korolev E.V., Satyukov A.B. Radiation-protective composite binder extended with barium hydrosilicates. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040, pp. 351–355.
5. Grishina A.N., Korolev E.V., Satyukov A.B. Products of reaction between barium chloride and sodium hydrosilicates: examination of composition. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040, pp. 347–350.
6. Loganina V.I., Kislicina S.N., Zhegera K.V. Application of artificial alumina silicates for cement-based tiling glue. *Izvestiya visshih uchebnih zavedenii. Stroitel'stvo*. 2013. No. 10 (658), pp. 23–27. (In Russian).
7. Grishina A.N., Korolev E.V. Selection of the barium-based dispersed phase for radiation-protective material. *Proc. of VIII Intl. Conf. «Theory and practice of effectiveness improvement of construction materials»*. RF. Penza. 2013, pp. 48–53. (In Russian).
8. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Moroz M.N., Troyanov I.Yu., Volodin V.M., Suldaltcev O.V. Nanohydrosilicate technologies in production of concrete. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 88–91. (In Russian).
9. Korolev E.V., Grishina A.N., Satyukov A.B. Chemical composition of nanomodified composite binder with nano- and microsized barium silicate. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: scientific Internet-journal*. 2014. Vol. 6. No. 4, pp. 90–103. Available at: [http://nanobuild.ru/en\\_EN/](http://nanobuild.ru/en_EN/).
10. Grishina A.N., Satyukov A.B., Korolev E.V. Early structure forming of the modified cement stone with nanoscale barium hydrosilicates. *Nauchnoe obozrenie*. 2014. No. 7-1, pp. 134–139. (In Russian).
11. Rebinder P.A. *Physical-chemical mechanics of disperse structures*. Moscow: Nauka. 1966, pp. 3–16.

УДК 666.972:6–022.532

Р. ХЕЛА, профессор (helar.l@fce.vutbr.cz), Л. БОДНАРОВА, доктор-инженер (bodnarova.l@fce.vutbr.cz)

Технический университет г. Брно, факультет гражданского строительства

Институт технологий строительных материалов и компонентов (Чешская Республика, 602 00, г. Брно, Вевери, 331/95)

## Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа $\text{TiO}_2$ в бетоне\*

Работа посвящена обобщению доступной информации о формах применения фотокаталитического  $\text{TiO}_2$  в бетонах, особенно в поверхностных слоях сборных и монолитных конструкций. Подробно описываются свойства диоксида титана и его особенности, ведущие к существенному улучшению окружающей среды посредством фотокатализа. Также рассмотрены способы проверки фотокаталитической активности диоксида титана и его применения в реальных проектах.

**Ключевые слова:** диоксид титана, наночастицы, бетон, монолитные конструкции.

R. HELA, Professor (helar.l@fce.vutbr.cz), L. BODNÁROVÁ Assoc. prof. (bodnarova.l@fce.vutbr.cz)

Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Institute of Technology of Building Materials and Components

(Veverí 331/95, 602 00 Brno, Czech Republic)

### Research of Possibilities of Testing Effectiveness of Photoactive $\text{TiO}_2$ in Concrete\*

This paper is focused on gathering all available information on the application forms of photocatalytic  $\text{TiO}_2$  in concretes, especially in the surface layers of precast and monolithic structures. The paper describes in detail the properties of titanium dioxide alone and its special abilities leading to a substantial improvement of the environment through photocatalysis. Further verification methods of photocatalytic activity of titanium dioxide and titanium dioxide application in real projects are described.

**Keywords:** titanium dioxide, nanoparticles, concrete, monolithic structures.

Материалы с фотокаталитически активным диоксидом титана ( $\text{TiO}_2$ ) позволяют значительно улучшать качество окружающей среды. В частности, фотокатализатор  $\text{TiO}_2$  представляется перспективным материалом для применения в бетонных конструкциях из-за его способности к фотокатализу, который ускоряет замедленные процессы разложения загрязняющих веществ при воздействии света. Кроме того, поверхность материала с фотокатализатором  $\text{TiO}_2$  становится частично гидрофильной, что позволяет удалять разлагающиеся загрязнения. Такое сочетание двух явлений – окисления загрязнений и гидрофильной поверхности – приводит к так называемому эффекту самоочистки, который обусловлен использованием вышеупомянутого фотокатализатора. Применение бетона с добавлением  $\text{TiO}_2$  практически идентично применению обычного бетона как для монолитных, так и для сборных элементов с условием доступа света к поверхности. Наносимый на бетонную поверхность  $\text{TiO}_2$  наиболее часто упоминается в связи с сокращением опасных загрязняющих веществ, в частности  $\text{NO}_x$ , выработка которого обусловлена увеличением количества транспорта. В данной работе описано применение  $\text{TiO}_2$  в основном в слоях износа бетонных блоков. Также  $\text{TiO}_2$  применяется в фасадных элементах, поверхности которых постоянно чисты даже в условиях загрязнения городов.

#### Диоксид титана $\text{TiO}_2$

Диоксид титана  $\text{TiO}_2$  представляет собой химическое соединение кислорода и титана, относящееся к оксидам переходных металлов. По внешнему виду это белый блестящий порошок, цветостабильный и способный рассеивать свет, который, однако, обладает необычным свойством: способностью к фотокатализу, которая делает возможным разложение опасных загрязняющих веществ на безвредные вещества. Материалы полупроводникового типа особенно известны их способностью содействовать

Materials with photocatalytically active titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) enable considerable improvement of the quality of environment. In particular, the photocatalyst  $\text{TiO}_2$  seems to be a very promising and attractive material for application in concrete structures because of its capability of photocatalysis, which speeds up otherwise slow process of decomposition of pollutants when exposed to light. Moreover, the surface of material with photocatalyst  $\text{TiO}_2$  becomes partly hydrophilic, which makes it possible to remove decomposed fouling. This combination of the two phenomena – decomposing oxidation and hydrophilous surface, result in so-called self-cleaning effect, which is conditional on using mentioned photocatalyst. Application of concrete with addition of  $\text{TiO}_2$  is practically identical with application of common concrete for both monolithic and precast elements with the condition of admission of light onto the surface.  $\text{TiO}_2$  applied on the concrete surface is most frequently mentioned in connection with reduction of dangerous pollutants, in particular  $\text{NO}_x$  produced by increasing traffic. Here,  $\text{TiO}_2$  is applied mainly in the wear layer of concrete paving blocks.  $\text{TiO}_2$  is also applied in facade elements, which show constantly clean surfaces even in relatively polluted urban environments worldwide. The vision of application of  $\text{TiO}_2$  in concrete is very simple – it is the vision of clean environment.

#### Titanium dioxide $\text{TiO}_2$

Titanium dioxide  $\text{TiO}_2$  is a chemical compound of oxygen and titanium, belonging among transition oxides of the metal. It is seemingly ordinary white powder with rich brightness, color stability and capability of dispersing light; however, with extraordinary properties: capability of photocatalysis, which enables decomposition of dangerous pollutants to harmless substances. Semi-conductor type materials are particularly known for their capability of facilitating oxidative processes when exposed to UV rays from sunshine. Material most frequently used for this purpose is titanium dioxide at anatase phase treated to the nano-particle size. Development

\* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта GACR P104/15-23219S «Изучение методов дисперсии наночастиц, определение условий для предотвращения их повторной агломерации для применения в цементных композитах».

\* This outcome has been achieved with the financial support of project GACR P104/15-23219S «Study of methods of nanoparticles dispersion, determination of conditions for preventing their re-agglomeration for application in cement composites».

окислительным процессам при воздействии УФ солнечного излучения. Наиболее часто используемым для этой цели материалом является диоксид титана в фазе анатаза, обработанного до размера наночастиц. Разработка новых материалов, предотвращающих загрязнения и легко применимых в строительных конструкциях, является значительным шагом в направлении улучшения качества воздушной среды. Использование нанофотокатализатора  $\text{TiO}_2$  в сочетании с цементом и другими строительными материалами оказывает положительное влияние на удаление таких загрязняющих веществ, как  $\text{NO}_x$ , окись углерода, летучие органические соединения или хлорофенолы [1, 2].

Низкотемпературную модификацию  $\text{TiO}_2$  – анатаз получают в виде овальных частиц со средним размером 20 нм. Поверхность 1 г частиц анатаза может охватывать площадь  $700 \text{ м}^2$ , а 12 г оксида могут охватывать площадь размером с футбольный стадион. Поверхность наночастиц анатаза довольно пористая, поэтому она обладает широким потенциалом химической активности. Нанотехнологии в строительной индустрии улучшают свойства многих материалов. Если размер диоксида титана уменьшить до наноуровня, то его фотокаталитические свойства проявляются намного сильнее. Благодаря своей химической стабильности и нетоксичности корпускулярный  $\text{TiO}_2$  оказывается идеальным материалом для применения в строительной индустрии. Впервые в промышленном масштабе фотоактивные наночастицы  $\text{TiO}_2$  были нанесены на поверхность строительного материала в Японии. Это был поверхностный слой стеклокерамического строительного материала, который затем проявил не только способность к самоочищению, но и антибактериальные свойства [3].

В основном наночастицы изготавливают **сульфатным способом**. Он подходит для руд с низким содержанием титана и руд, загрязненных железом. Минерал ильменит используется как сырье для производства титана. Его обрабатывают в концентрированной серной кислоте с выделением сульфата железа  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и окисульфата титана  $\text{TiOSO}_4$ . Сульфат железа (III) восстанавливают до сульфата железа (II)  $\text{FeSO}_4$ , который отфильтровывают после насыщения и охлаждения. Вследствие этого  $\text{TiOSO}_4$  гидролизуются при кипячении и превращается в рутил или анатаз. Осажденные мелкие кристаллы промывают и затем прокаливают при температуре  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ . Сульфатный процесс делает возможным получение наночастиц более экономически эффективным и менее сложным технологически способом.

#### Фотокатализ

Фотокаталитические реакции являются основой жизни на Земле, и фотосинтез, использующий огромное количество солнечной энергии, является самой известной из них. Таким способом каждый год на планете производится 170 млрд т биомассы. В фотокаталитической реакции фотокатализатор (полупроводник) поглощает фотоны (УФ излучение) с энергией, равной или превышающей ширину запрещенной зоны  $E_g$  (зона  $E_g$  дает разность энергии между валентной зоной и зоной проводимости), так что впоследствии может произойти переход электрона (возбуждение) из валентной зоны в зону проводимости. Фаза анатаза  $\text{TiO}_2$  является полупроводником с энергией запрещенной зоны 3,2 eV и соответствующей длиной волны УФ излучения 388 нм. Результатом перехода электрона является образование вакансий в валентной зоне, так что заряд оказывается разделен на электрон–вакансию. Пара электрон–вакансия является очень сильным восстановителем и окислителем в этой реакции.

Положительная вакансия обеспечивает образование высокоактивных гидроксильных радикалов (ОН) в по-

of new materials easily applicable on building structures with properties preventing polluting is a considerable step towards improving quality of environment air. Using of nano  $\text{TiO}_2$  photocatalyst combined with cement and other construction materials shows its positive effect on removing pollutants like  $\text{NO}_x$ , carbon monoxide, volatile organic compounds, or chlorphenols [1, 2].

Low temperature modification of  $\text{TiO}_2$  – anatase is prepared particularly in the form of small balls with average size of 20 nanometers. To compare: surface of balls of anatase made from a single gram of powder could cover an area of  $700 \text{ m}^2$  and mere 12 grams of the oxide could cover an area of the size of a football stadium. Surface or nano-particles of anatase is quite porous, so it has a vast active surface with enormous potential of chemical reactivity. Nanotechnology in building industry enhances behavior of many materials, which show different and often better properties in the form of nano-particles. If the size of titanium dioxide is reduced to nano-level, then the photocatalytic properties are much stronger. Because of its chemical stability and non-toxicity, corpuscular  $\text{TiO}_2$  seems to be an ideal material for application in building industry. Photoactive nano particles of  $\text{TiO}_2$  were first commercially applied on the surface of building material in Japan – surface layer on ceramic/glass construction material, which then showed not only self-cleaning but also anti-bacterial properties [3].

Nano-particles are mostly manufactured by means of **sulphate process**. It is suitable for ores with lower content of titanium and ores contaminated with iron. Mineral ilmenite is used as a source of titanium. Ilmenite is leached in concentrated sulphuric acid producing ferric sulphate  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and titanium oxysulphate  $\text{TiOSO}_4$ . Ferric sulphate is reduced by iron facings (clippings) to iron sulphate  $\text{FeSO}_4$ , which is filtered after concentration and cooling down.  $\text{TiOSO}_4$  is consequently hydrolyzed by boiling and changed to rutile or anatase. Deposited fine crystals are washed and then calcined at the temperature of  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ . The sulphate process makes it possible to prepare nano-particles in relatively cost-effective and technologically less demanding way.

#### Photocatalysis

Photocatalytic reactions are the basis of the life on the Earth; photosynthesis, using enormous amounts of solar energy, is the best-known one of them. One hundred and seventy billion ton of biomass are produced in this way on the planet every year. In the photocatalytic reaction, the photocatalyst (semiconductor) absorbs a photon (UV radiation) with energy equal or higher than the width of the forbidden gap  $E_g$  ( $E_g$  gives the energy difference between the valence and conduction bands) so that subsequent electron jump (excitation) from valence to conduction band could happen. Anatase phase of  $\text{TiO}_2$  is a semiconductor with the energy of the forbidden gap 3,2 eV with corresponding wavelength of UV radiation 388 nm. The result of electron jump is formation of holes in valence band, so the charge was divided into an electron – hole. The pair electron-hole are very strong reducing and oxidizing agents in this reaction.

Positive hole enables formation of highly active hydroxylic radicals (OH) in consequent reaction with water (air humidity), which are most important in the photocatalytic decomposition; at the same time, electrons react with a molecule of oxygen and form superoxide anions ( $\text{O}^{2-}$ ); we speak about so-called heterogeneous photocatalysis. Products of photocatalysis, hydroxylic radicals and superoxide ions are very strong oxidizing agents, which decompose a wide spectrum of organic materials including pollutants (soot, dirt, oil, particles) and biological organisms (bacteria, algae).

Apart from the above mentioned decomposition of organic pollutants, absorption of UV radiation by the photocatalyst  $\text{TiO}_2$  also causes reaction forming surface OH groups,



следующей реакции с водой (влажность воздуха), которые являются наиболее важными в фотокаталитическом разложении; в то же время электроны вступают в реакцию с молекулой кислорода и образуют супероксид-анионы ( $O_2^-$ ). Мы говорим о так называемом гетерогенном фотокатализе. Продукты фотокатализа, гидроксильные радикалы и супероксид-ионы являются очень сильными окислителями, которые разлагают широкий спектр органических материалов, включая загрязняющие вещества (сажа, грязь, масло, частицы) и биологические организмы (бактерии, водоросли).

Кроме упомянутого выше разложения органических загрязнителей поглощение УФ излучения фотокатализатором  $TiO_2$  также вызывает реакцию образования поверхностных ОН-групп, которые увеличивают поверхностную энергию и приводят к более высокой гидрофильности поверхности.

Для повышения эффективности фотокаталитического процесса исследование направлено на наноразмерные частицы со структурой, отличной от оригинального пигмента. Эти нанопластины размером примерно 7 нм предоставляют оптимальную поверхность для фотокаталитической реакции. Поскольку диоксид титана участвует в фотокаталитической реакции только в качестве катализатора, он не разрушается и эффект самоочистки, в принципе, может быть бесконечным. Тем не менее на поверхности материала с содержанием диоксида титана образуется непрозрачный слой, который необходимо смыть, так как для активации фотокаталитических свойств  $TiO_2$  необходим солнечный свет в УФ диапазоне.

#### Основные фотохимические явления — окисление и супергидрофильность

Очистка воздуха, самоочистка и антибактериальное действие — все эти свойства можно отнести к двум основным фотохимическим явлениям, происходящим на поверхности катализаторов, подвергающихся воздействию ультрафиолетового излучения, которое является частью не только прямого солнечного света, но и в определенной степени также внутреннего освещения. Эти два явления представляют собой окисление адсорбированных веществ — осевших органических соединений и микроорганизмов, газообразных загрязняющих веществ, присутствующих в окружающей среде, и также супергидрофильность, в силу которых неорганические частицы пыли не слипаются и их можно легко смыть, например дождем. Синергетический эффект двух реакций является основой использования диоксида титана в качестве фотокатализатора на поверхности строительных материалов.

В процессе *окисления* фотокатализатор разлагает органические материалы, которые разрушают поверхность конструкций. Фотокатализ оказывает влияние на такие органические вещества, как загрязнители (сажа, масло, органические частицы), организмы (грибы, водоросли, бактерии, аллергены), атмосферные загрязнители (оксиды азота  $NO_x$ , оксиды серы  $SO_x$ , формальдегид, летучие органические вещества — бензол и толуол, аммиак, окись углерода, альдегиды, ароматические поликонденсаты).

После разложения катализированные частицы превращаются в кислород, углекислый газ, воду, сульфаты, нитраты и другие молекулы, которые выходят в воздух и окружающую среду с относительно безвредным воздействием на нее. Например, продукты фотокатализа в бетоне нейтрализуются цементной матрицей, содержащей свободную известь. Полученным продуктом является нитрат кальция, который используется в качестве удобрения [4].

*Супергидрофильность* представляет собой явление, которое происходит, когда водная пленка с  $TiO_2$  на по-

which increase the surface energy and lead to higher hydrophylity of the surface.

To increase effectiveness of the photocatalytic process, the research focuses on the particles of nano-size with the structure different from the original pigment. These nanoparticles are approximately 7 nm wide and give optimal surface for the photocatalytic reaction. Because the titanium dioxide participates on the photocatalytic reaction only as a catalyst, it is not consumed and the self-cleaning effect can be basically everlasting. However, an opaque layer forms on the surface of material with the content of titanium dioxide, which has to be washed down, because sunshine — in particular its UV wavelength — is necessary for activation of photocatalytic properties of  $TiO_2$ .

#### Basic photo-chemical phenomena — oxidation and superhydrophilicity

Cleaning air, self-cleaning and antibacterial effect — all these properties can be attributed to the two basic photochemical phenomena taking place on the surface of the catalysts exposed to ultraviolet radiation, which is not only a part of a direct sunlight, but to certain extent also of a daily light in interior. These two phenomena are oxidation of adsorbed substances — settled organic compounds and microorganisms, gaseous pollutants present in environment, and superhydrophilicity, by virtue of which the inorganic dust particles do not stick, but can be easily washed away, for example by rain. The synergic effect of the two reactions is the basis of using the titanium dioxide as a photocatalyst on surfaces for construction and building materials.

During *oxidation*, the photocatalyst decomposes organic materials, which attack surface of constructions. Photocatalysis has influence on organic substances, like: pollutants (soot, oil, organic particles), organisms (fungi, algae, bacteria, allergens) air pollutants (nitrogen oxides ( $NO_x$ ), sulphur oxides ( $SO_x$ ), formaldehyde, volatile organic substances — benzene and methylbenzene, ammonia, carbon monoxide, aldehydes, aromatic polycondensates).

After decomposition, the catalyzed particles turn to oxygen, carbon dioxide, water, sulphates, nitrates and other molecules, which escape into the air and surrounding area with relatively harmless influence on the environment. For example, products of the photocatalysis in concrete are neutralized by virtue of the cement matrix, which contains free lime; the resulting product is calcium nitrate, which is used as industrial fertilizer [4].

*Superhydrophilicity* is a phenomenon, which takes place when a water film with  $TiO_2$  on the concrete surface is exposed to UV radiation under a very small contact angle of water. Water tends to spread on the surface instead of forming droplets. Bond energy of the lattice between a Ti atom and oxygen atom is weakened by forming a hole caused by UV radiation. It can be assumed, that adsorbed molecules of water can break the bond  $Ti-O-Ti$  into two new bonds  $Ti-OH$  leading to superhydrophilicity [5]. Physical measure of wettability (hydrophilicity) is so-called contact angle  $\theta$  (the angle between the liquid/vapor interface meets the solid horizontal surface of a structure), the magnitude of which divides wettability of a solid substance into two states:

- *liquid substance wets solid substance* —  $\theta$  is smaller than  $90^\circ$  (water wets glass)
- *liquid substance does not wet solid substance* —  $\theta$  is larger than  $90^\circ$  (mercury does not wet glass).

In case of using active layer of  $TiO_2$  the contact angle decreases down to the value below  $5^\circ$ . Instead of the spherical shape of water drop, a continuous water film is created on the surface of the building. This water film macerates, dissolves and washes away particles of dirt [6].

Surface of anatase not exposed to UV radiation is hydrophobic, similar to other oxides of metals. Water vapor condensed on such surface creates separated droplets, which disperse light and

верхности бетона подвергается воздействию УФ излучения при очень небольшом краевом угле смачивания. При этом вода приобретает тенденцию растекаться по поверхности, а не образовывать капли. Сила сцепления решетки между атомом Ti и атомом кислорода ослаблена за счет формирования вакансии, вызванного ультрафиолетовым излучением. Можно предположить, что адсорбированные молекулы воды могут разрывать связь Ti–O–Ti в две новые связи Ti–OH, приводящие к супергидрофильности [5]. Физическим показателем смачиваемости (гидрофильности) является краевой угол смачивания  $\theta$  (угол на границе жидкость/пар соответствует сплошной горизонтальной поверхности конструкции), величина которого разделяет смачиваемость твердого вещества на два состояния:

- *жидкое вещество смачивает твердое вещество* –  $\theta$  меньше  $90^\circ$  (вода смачивает стекло);
- *жидкое вещество не смачивает твердое вещество* –  $\theta$  больше  $90^\circ$  (ртуть не смачивает стекло).

В случае использования активного слоя  $TiO_2$  значение краевого угла смачивания опускается ниже  $5^\circ$ . Вместо капель воды сферической формы на поверхности здания создается сплошная водная пленка. Эта водная пленка истончается, растворяет и смывает частицы грязи [6].

Поверхность анатаза, не подверженная действию УФ излучения, является гидрофобной, как и другие оксиды металлов. Сконденсированный на такой поверхности водяной пар создает отдельные капли, которые рассеивают свет и формируют непрозрачный слой. Тем не менее действие ультрафиолетового излучения делает поверхность анатаза особенно гидрофильной, капли воды соединяются между собой, и создается идеально прозрачная пленка, по которой легко стекает вода. Неорганические загрязнители разлагаются до простых веществ и хорошо смываются дождем благодаря супергидрофильному эффекту. Образовавшийся на поверхности слой воды предотвращает прилипание частиц пыли и масла. Этот защитный барьер пропускает воду, которая смывает частицы с поверхности. Затем в течение длительного времени поверхность остается чистой, что значительно снижает стоимость ремонта и технического обслуживания. Все эти аспекты эффекта самоочистки приводят к снижению стоимости обслуживания и долговечности цветных оттенков, что, следовательно, является экономичным и эстетичным преимуществом использования фотокатализа  $TiO_2$  в бетоне. Различные исследования доказали, что помимо свойства самоочистки нанооксид титана может также способствовать ускорению гидратации портландцемента, оказывает влияние на улучшение прочности при сжатии и изгибе и увеличивает износостойкость бетона. Однако было также установлено, что фотокаталитическая эффективность может быть потеряна из-за карбонатизации поверхности, на которой находится фотокатализатор [7].

#### Методы оценки фотокаталитической активности

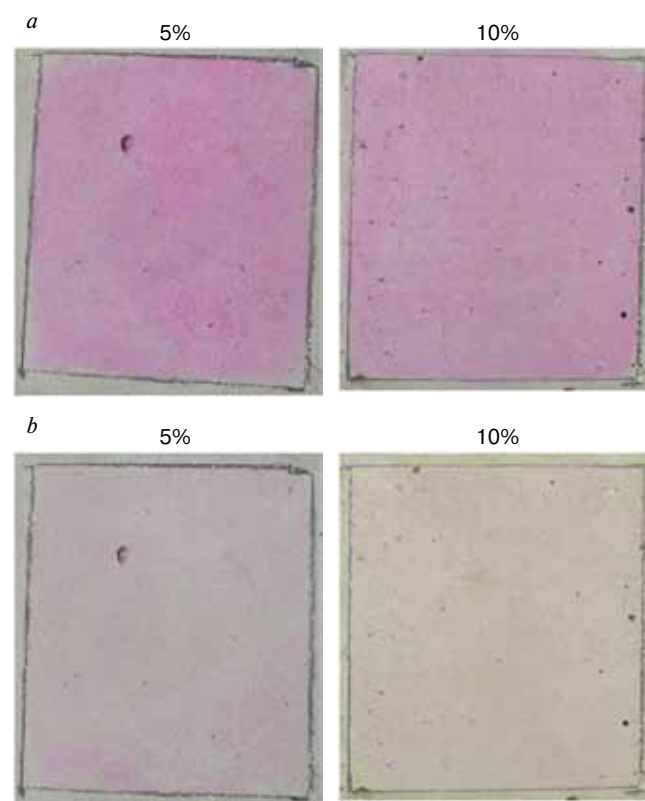
Оценка фотокаталитической активности посредством разложения органического пигмента определяется итальянским национальным стандартом UNI 11259 «Определение фотокаталитической активности гидравлических вяжущих – родамин тест» [8]. Метод основан на нанесении органического пигмента Родамина В (так называемое экспериментальное вещество известной концентрации) на пару образцов фотокаталитического цементного раствора, изготовленного в соответствии с EN 196–1 «Методы испытания цемента – часть 1: Определение прочности» [9]. Один образец помещают в лабораторные условия в качестве эталона, другой под-

Образец Sample	TiO <sub>2</sub>	a*	a*(4)	R (4)	a*(26)	R(26)	Фотоактивный Photoactive
A	5%	10,3	6,72	34,76	4,45	56,8	да yes
B	10%	13,01	7,93	39,05	3,56	72,64	да yes

form an opaque layer. However, action of ultraviolet radiation makes the surface of anatase strongly hydrophilic, water droplets get interconnected and perfectly transparent film is created, on which further water runs down easily. Inorganic pollutants are decomposed to simpler substances and well washed down with rain thanks to the superhydrophilic effect. This layer of water created on the surface prevents adhesion of grains of dust and particles with oil. This protective barrier lets water flow down and wash away particles from the surface. Surface is then clean and light for longer time, which considerably reduces cost of repair and maintenance. All these aspects of the self-cleaning effect lead to lower cost of maintenance and long-term stability of colour shade, hence, this is the economical and aesthetical advantage of using photocatalytic  $TiO_2$  in concrete. Various researches proved that apart from the self-cleaning property, the nano- $TiO_2$  can also contribute to acceleration of hydration of Portland cement, has effect on improving of compressive strength and bending strength and increases abrasion resistance of concrete. However, it was also found that the photocatalytic effectiveness can be lost due to carbonatation of surface on which the photocatalyst is placed [7].

#### Methods of testing photo-catalytic activity

Testing of photo-catalytic activity by means of decomposition of organic pigment is determined in Italian National Standard UNI 11259 «Determination of the photocatalytic



Вид бетонной поверхности: а – до воздействия УФ (0 ч); б – после воздействия УФ – обесцвечено (после 26 ч)

View of concrete surface: a – before exposition to UV (0 hours); b – after exposition to UV – discoloured (after 26 hours)

вергают воздействию УФ излучения. Колориметрические измерения проводятся после 4 и 26 ч; замеренное значение является изменением интенсивности окраски органическим пигментом во времени. Испытание оценивает, является ли данный образец цемента фотокаталитическим по уровню окрашивания Родамина В.

Исследование свойств «de – NO<sub>x</sub>» проводится в лаборатории в реакторе идеального вытеснения в соответствии с ISO 22197-1: 2007 «Тонкая керамика, современная техническая керамика. Метод исследования эффективности очистки воздуха полупроводниковыми фотокаталитическими материалами – часть I: Удаление оксида азота» [10], где уровень снижения концентрации NO и NO<sub>2</sub> в газе измеряется после контакта с активированным веществом.

#### Пример оценки фотокаталитической активности посредством деградации пигмента

Для эксперимента были изготовлены два состава с добавлением 5% и 10% порошка фотокатализатора. Для доказательств фотокаталитической активности был использован метод в соответствии с UNI 12256 – принцип деградации органического пигмента. Результаты эксперимента, подтверждающие деградацию пигмента Родамина В, представлены в таблице и на рисунке.

Простая визуальная оценка однозначно говорит о четкой деградации органического пигмента Родамина В, который в других случаях устойчив к УФ излучению, после 26 ч воздействия УФ в обоих составах с 5% и 10% TiO<sub>2</sub> [11].

#### Выводы

Данная статья описывает свойства диоксида титана, в частности его рутильную и анатазную формы. Также подробно описана фотокаталитическая активность TiO<sub>2</sub>, ее основы и принципы, ведущие к эффекту самоочищения на поверхностях строительных конструкций, синергия окисления и супергидрофильность поверхностей с TiO<sub>2</sub> и снижение содержания вредных веществ, в частности оксидов азота (NO<sub>x</sub>). Во второй части описаны методы оценки фотокаталитической активности диоксида титана, в частности разложение органического пигмента на поверхности бетона, разложение газообразного компонента на бетонной поверхности и примеры противодействия поверхности воздействию слоя биопленки. Экспериментальное исследование двух образцов бетона с TiO<sub>2</sub> показало фотокаталитическую реакцию и применимость метода оценки.

#### Список литературы / References

1. Ballari M. M.; Hunger M., Husken G. et al. Heterogeneous photocatalysis applied to concrete pavement for air remediation. *Conference «3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction»*. Prague, Czech Republic. 2009. Nanotechnology in Construction 3, Proceedings, pp. 409–414.
2. Guerrini G. L., Peccati E. Tunnel “Umberto I”, in Rome: Monitoring program results. Report n. 24. CTG, Italcementi S.p. A., Calci Idrate Marcellina (C.I.M.). 2008.
3. Bartos P. J. M. E -GCR: Improving appearance of concrete buildings and quality of urban environment. *Beton TKS*. 2009. No. 2. Vol. 9, pp. 3–10.
4. Sliwinski J., et al. New Generation Cement Concretes. Ideas, design, technology and application. Self-cleaning concrete. 3rd ed. Cracow: Cracow University of Technology, Faculty of Civil Engineering. 2010. p. 144–146.
5. Fujishima A., Rao T. N., TRYK D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *ScienceDirect*. 2000 Available at: <http://www.sciencedirect.com.katalog.vfu.cz:2048/science/article/pii/S138955670000022#>. [cit. 2012-08-27].
6. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete. *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24. Issue 11, pp. 2060–2071.
7. Bolte G. Innovative Building Material – Reduction of Air Pollution through TioCem (R). *Conference «3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction»*. Prague, Czech Republic. 2009. Nanotechnology in Construction 3, Proceedings, pp. 55–61.
8. UNI 11259:2008. Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders – rodamina test method. UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 2008.
9. EN 196–1. Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength. 2005.
10. ISO 22197-1: 2007. Fine ceramics, advanced technical ceramics – Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials – part 1: Removal of nitric oxide. ISO, Geneva, 2007.
11. Příkryl J., Hela R., Holák M. Photocatalytic activity of prefabricated concrete. *Conference «10 Concrete Technology»*. Pardubice. Czech Republic. 2012.

# Новая книга по бетонуведению



Ю. Юань, В. Лин, Т. Пе.

## Высококачественный цементный бетон с улучшенными свойствами.

(перевод с китайского)

М.: АСВ, 2014. 448 с.

Впервые за последние годы в России выпущено переводное издание в области бетоноведения и технологии бетона. Монография посвящена одной из разновидностей бетона, совсем недавно относимой к материалам нового поколения. В русском переводе она обозначена как «высококачественный цементный бетон» (ВЦБ).

Изложение материала разделено на три части (12 глав): сырье, свойства и получение ВЦБ. На первый взгляд, традиционно, однако по стилю, содержанию, смысловым акцентам и набору сведений существенно отличается от подобных отечественных монографий.

В **части I** (стр. 12–170), важнейшей с нашей точки зрения, авторы выделяют преобладающую роль компонента, который у нас все еще несправедливо называют добавками. Детально описаны эффективные минеральные и пластифицирующие добавки. Особое внимание обращено на щелочную активность заполнителей.

Впервые выделена в специальный раздел актуальная и неразрешенная пока проблема обеспечения и количественной оценки совместимости цемента с добавками. Как и в других многочисленных, но очень фрагментарных работах, совместимость рассматривается и оценивается с кинетических позиций с помощью различных мини- и макси-конусов. Рассмотрено влияние ряда технологических факторов на показатели осадки конуса, расплыва и времени истечения смесей. Сделана попытка обратиться к элементарным механизмам действия добавок, в том числе адсорбции, смачиванию, электростатическому (названному электрическим, с. 144) и стерическому препятствиям гидратационного взаимодействия. Можно подтвердить определенную полезность получаемой информации с позиции повышения эффективности добавок, сохранности технологических свойств бетонных смесей и др.

**Часть II** (с. 171–387) посвящена описанию свойств ВЦБ. Среди них: подвижность и удобоукладываемость; равномерность изменения объема и различные виды усадки; долговечность, включая методы определения проницаемости, щелочной реакции цемент–заполнитель, карбонизацию, сульфатную агрессию и коррозионную стойкость арматурной стали; специфическая оценка прочности и хрупкости бетона.

Отдельно описываются вопросы гидратационного взаимодействия компонентов и микроструктуры бетона.

В **части III** (с. 388–448), озаглавленной «Изготовление ВЦБ», на самом деле рассмотрены некоторые аспекты проектирования составов ВЦБ с использованием классических формул Фере, Абрамса, а также пути «улучшения характеристик бетонов со средним классом прочности». По сути, в этом разделе освещаются материаловедческие аспекты влияния высокодисперсных минеральных компонентов – шлаков, зол, микрокремнезема, вводимых совместно или раздельно, на свойства бетонных смесей и бетонов. Приводятся показательные примеры составов и возможность получения бетонов классов С30–С50 с минеральными добавками. Анализируется даже себестоимость бетонов с уже «улучшенными рабочими характеристиками». Приведенные данные, несомненно, представляют интерес, однако непонятно, что значит этот термин. Как можно еще улучшать характеристики «высококачественного бетона»?

В этом плане отметим принципиальную важность понятийного единства в бетоноведении. Начнем с понятия, вынесенного в заголовок книги, – «высококачественный бетон». Конечно, сложно и ответственно, не имея китайского определения в подлиннике (да и с его переводом были бы сложности), однозначно судить о корректности. Скорее всего, подразумевается высокофункциональный бетон – High Performance Concrete (HPC). Концепция HPC, как известно, сформулирована профессором К.-П. Айчиным в конце прошедшего века. Нельзя не отметить, что использование терминов типа «высококачественный», «высокотех-

нологичный» и даже «высокоэффективный бетон» присущи и некоторым нашим ученым. Однако если есть понятие «высококачественный бетон» следовательно, предполагается и «низкокачественный бетон». Попробуем виртуально перенести подобный подход на предметы повседневного обихода... Нонсенс!

Вернемся к книге. С первых страниц очевидно стремление авторов активно использовать высокофункциональные компоненты, прежде всего минеральные и химические добавки. Это позволяет резко повысить функциональность бетонных смесей и самих бетонов, достигая технические, экономические, экологические и другие цели.

Термин «функциональность» магистрально расширяет предмет и задачи бетоноведения из области бетонов с заданными свойствами к бетонам с заданной функциональностью. В настоящее время формируется стратегическая концепция – High Defined Concrete (HDC).

Преодоление терминологической неоднозначности – неременный этап на пути к понятийному единству науки о бетоне. Авторы книги придерживаются аналогичного мнения, судя по замечанию на с. 12: «...некоторые термины еще не зафиксированы и не стандартизированы».

Любопытно для рецензента определение (с. 133) – «под совместимостью цемента и добавок, согласно требованиям GB50119–2003, понимают способность добавок обеспечивать требуемые технологические эффекты с поддержанием их на заданном уровне определенное время». Это практически зеркальное отражение не сформировавшегося еще понятия, которое приводилось нами в журналах: «Строительные материалы и изделия», Киев, 2003, № 4; «Бетон и железобетон», 2004, № 3. Вполне допустимо, что это результат взаимодействия переводчика и «российских соучеников и коллег, содействовавших преодолению различий между китайскими и отечественными нормативными документами» (с. 2).

Одновременно отметим солидарность с утверждением авторов: – «...совместимость цемента и добавок пока не выражена количественно» (с. 11). Хотя в этом направлении кое-что сделано, например, харьковской научной школой.

Автор рецензии более десяти лет занимается совместимостью цемента с добавками. Результаты этой работы изложены в статьях, опубликованных в журналах «Цемент и его применение», 2002, № 6 и 2003, № 1; «Неорганические материалы», 2004, т. 40, № 8; «Строительные материалы», 2009, № 10 и др. По результатам калориметрических экспериментов и термокинетического анализа совместимость оценивается с физико-химических позиций по кинетическим параметрам, критериям влияния добавок и специальному показателю – индексу совместимости. Показана практическая ценность непрерывного температурно-временного мониторинга и критериального анализа эффективности рецептурно-технологических решений – «Неорганические материалы», 2013, т. 49, № 4.

Безусловно, русскоязычным читателям представлена монография высокого профессионального уровня. Сожаление вызывает лишь тот факт, что между выходом оригинала и переводом прошло восемь лет. Ознакомление с книгой – отличный повод для расширения кругозора и углубления знаний в бетоноведении – прогрессирующей области прикладных научно-технических знаний. Опыт китайских коллег, достигших, как следует из доступных информационных средств, больших успехов в технологии бетона, будет полезен технологам.

Есть о чем задуматься ученым и преподавателям вузов. В последнее время на самом высоком уровне говорят о необходимости интеграции российской науки в мировую. Это относится также и к строительному материаловедению. Обсуждаемая книга является яркой иллюстрацией практического отсутствия научной интеграции. Очевидно, что авторы монографии опытные исследователи и весьма известные бетоноведы. Однако в странах СНГ их работы неизвестны. С другой стороны, каждая глава книги сопровождается списком литературы, на которую опирались авторы при ее написании. С сожалением приходится отметить, что работ наших ученых среди источников нет. А ведь наследники советской школы бетоноведения являются лидерами в ряде научных направлений...

**А.В. Ушеров-Маршак,**

**доктор технических наук, профессор Харьковского национального университета строительства и архитектуры, Украина**

P.S.: Представляется целесообразным обсудить дискуссионные аспекты, затрагиваемые рецензией, с учетом их принципиальной важности в теоретическом и практическом смысле.

## В издательстве «Стройматериалы» вы можете приобрести специальную литературу

### Учебное пособие «Химическая технология керамики»

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

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

### Учебное пособие «Практикум по технологии керамики»

Авторы – коллектив ученых РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Рассмотрены основные методы отбора проб, испытаний сырьевых материалов, контроля и исследования технологических процессов, а также определения свойств готовой продукции, применяемые в керамической, огнеупорной и смежных отраслях промышленности. Пособие может быть использовано не только как учебное, но и в качестве полезного руководства для инженеров заводских и научно-исследовательских лабораторий.

### Книга «Керамические пигменты»

Авторы – Масленникова Г.Н., Пищ И.В.

В монографии рассмотрены физико-химические основы синтеза пигментов, в том числе термодинамическое обоснование реакций, теория цветности, современные методы синтеза пигментов и их классификация, методы оценки качества. Приведены сведения по технологии пигментов и красок различных цветов и кристаллических структур. Описаны современные методы декорирования керамическими красками изделий из сортового стекла, фарфора, фаянса и майолики.

Книга предназначена для научных сотрудников, студентов, специализирующихся в области технологии керамики и стекла, а также для инженерно-технических работников, занятых в производстве керамических изделий и красок. Будет полезна для специалистов других отраслей промышленности, где применяются высокотемпературные пигменты.

### Книга Теоретические основы белизны и окрашивания керамики и портландцемента»

Авторы – Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Голованова С.П.

В книге представлены теоретические основы белизны и окрашивания керамических строительных материалов и белого портландцемента (БПЦ) с позиции теории цветности силикатных материалов в зависимости от их фазово-минерального состава, структуры, содержания хромофоров Fe, Mn и Ti, условий обжига и охлаждения (окислительных или восстановительных).

Установлены закономерности зависимости белизны, цвета и особенности окрашивания как пигментов, так и твердых растворов бесцветных фаз ионами-хромфорами от структуры, изовалентного или гетеровалентного изоморфизма, образования окрашивающих кластеров. Разработаны эффективные способы управления белизной и декоративными свойствами строительных керамических материалов (фарфора, фаянса, облицовочной плитки, кирпича) и белого портландцемента.

### Книга «Сухие строительные смеси. Состав, свойства»

Авторы – Корнеев В.И., Зозуля П.В.

Изложены основы современных представлений о сухих строительных смесях и растворах. Приведены основные определения и классификации сухих смесей. Охарактеризованы составляющие: вяжущие, заполнители, наполнители, функциональные добавки. Показана методика проектирования составов. Описаны основные группы ССС, их состав и свойства. В приложении даны основные применяемые термины и определения, наиболее употребляемые единицы измерения, перечень российских и зарубежных стандартов и др.

### Книга «Технология производства стеновых цементно-песчаных изделий»

Авторы – Балакшин Ю.З., Терехов В.А.

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

### Книга «Отечественный опыт возведения зданий с наружными стенами из облегченной кладки»

Автор – Ищук М.К.

Обобщен отечественный опыт возведения зданий с наружными стенами из облегченной кладки. Показана история проектирования и строительства таких зданий. На конкретных примерах зданий, возведенных в конце 1990-х гг. рассмотрены различные дефекты наружных стен с лицевым слоем из кирпичной кладки. Приведены результаты экспериментальных и расчетно-теоретических исследований наружных облегченных стен, инженерные методы расчета различных воздействий на наружные многослойные стены и др.

### Книга «Защита деревянных конструкций»

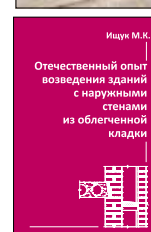
Автор – А.Д. Ломакин

Рассмотрены вопросы конструкционной и химической защиты деревянных конструкций, используемых в малоэтажном домостроении, при строительстве зданий и сооружений гражданского и промышленного назначения, в том числе, с химической агрессивной средой, а также открытых сооружений (автодорожных и пешеходных мостов, опор ЛЭП и др.). Освещены вопросы защиты от эксплуатационных воздействий и возгорания несущих конструкций из клееной древесины и ЛВЛ и приведено краткое описание наиболее эффективных средств и способов их защиты. Описаны методы оценки защитных свойств покрытий для древесины, методика и результаты натурных климатических испытаний покрытий на образцах и фрагментах конструкций. Приведены методика и результаты мониторинга состояния влажности несущих клееных деревянных конструкций в процессе эксплуатации.

### Монография «Производство деревянных клееных конструкций»

Автор – заслуженный деятель науки России, д-р техн. наук Ковальчук Л.М.

В книге рассмотрены основные вопросы технологии изготовления ДКК, показаны области их применения, описаны материалы для их изготовления. Особое внимание уделено вопросам оценки качества, методам испытаний, приемке и сертификации клееных конструкций. В книге приведен полный перечень отечественных и зарубежных нормативных документов, регламентирующих производство и применение ДКК



Для приобретения специальной литературы обращайтесь

в издательство «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»

Тел./факс: (499) 976-22-08, 976-20-36 E-mail: mail@rifsm.ru

# 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](http://www.rifsm.ru/files/avtoru.pdf)

**Подробнее можно ознакомиться с требованиями на сайте издательства <http://www.rifsm.ru/page/7>**

# MosBuild

Главная строительная  
и интерьерная выставка России

## Неделя Дизайна и Декора

31 марта – 3 апреля 2015  
Москва, ЦВК «Экспоцентр»

## Неделя Строительства и Архитектуры

14 – 17 апреля 2015  
Москва, ЦВК «Экспоцентр»

[www.mosbuild.com](http://www.mosbuild.com)

MosBuild 

Архитектура ■ Строительство ■ Дизайн ■ Декор



# ВСЕЛУГ

## ЗАВОДЫ ПО ПРОИЗВОДСТВУ СУХИХ СМЕСЕЙ

- фасовочные машины
- интенсивные смесители
- весовые дозаторы
- виброклассификаторы
- рукавные фильтры
- системы управления на базе PC и PLC



Телефон: +7 (495) 727-4466 (многоканальный) • Факс: +7 (495) 727-4467 • E-mail: [vselug@vselug.ru](mailto:vselug@vselug.ru) • [www.vselug.ru](http://www.vselug.ru)