

Главный редактор:

**Колчунов В.И.**, *акад. РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

Заместители главного редактора:

**Гордон В.А.**, *советник РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Коробко В.И.**, *д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Савин С.Ю.**, *канд. техн. наук, доц. (Россия)*

**Скобелева Е.А.**, *канд. техн. наук, доц. (Россия)*

Редколлегия:

**Акимов П.А.**, *акад. РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Бакаева Н.В.**, *советник РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Бок Т.**, *д-р техн. наук, проф. (Германия)*

**Булгаков А.Г.**, *д-р техн. наук, проф. (Германия)*

**Данилевич Д.В.**, *канд. техн. наук, доц. (Россия)*

**Емельянов С.Г.**, *чл.-корр. РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Карпенко Н.И.**, *акад. РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Колесникова Т.Н.**, *д-р арх., проф. (Россия)*

**Колчунов В.И.**, *д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Коробко А.В.**, *д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Король Е.А.**, *чл.-корр. РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Кривошапко С.Н.**, *д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Лефай З.**, *д-р техн. наук, проф. (Франция)*

**Мелькумов В.Н.**, *д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Орлович Р.Б.**, *д-р техн. наук, проф. (Польша)*

**Птичкина Г.А.**, *д-р арх., проф. (Россия)*

**Реболж Д.**, *д-р техн. наук, проф. (Словения)*

**Римшин В.И.**, *чл.-корр. РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Сергейчук О.В.**, *д-р техн. наук, проф. (Украина)*

**Серпик И.Н.**, *д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Тамразян А.Г.**, *д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Травуш В.И.**, *акад. РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Трешев А.А.**, *д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Тур В.В.**, *д-р техн. наук, проф. (Белоруссия)*

**Турков А.В.**, *д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Федоров В.С.**, *акад. РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Федорова Н.В.**, *советник РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Чернышов Е.М.**, *акад. РААСН, д-р техн. наук, проф. (Россия)*

**Шах Р.**, *д-р техн. наук, проф. (Германия)*

**Яковенко И.А.**, *д-р техн. наук, проф. (Украина)*

Исполнительный редактор:

**Юрова О.В.**, *(Россия)*

Адрес редакции:

302006, Россия, г. Орел, ул. Московская, 77

Тел.: +79065704999

<http://oreluniver.ru/science/journal/sir>

E-mail: [str\\_and\\_rek@mail.ru](mailto:str_and_rek@mail.ru)

Зарегистрировано в Федеральной службе

по надзору в сфере связи, информационных

технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство: ПИ №ФС 77-67169

от 16 сентября 2016 г.

Подписной индекс **86294**

по объединенному каталогу «Пресса России»

© ОГУ имени И.С. Тургенева, 2020

## Содержание

### Академику РААСН Ю.М. Баженову – 90 лет!

#### Строительные материалы и технологии

<b>Бруяко М.Г., Григорьева А.И., Голотенко Д.С., Подсевалова А.А.</b> Биомодифицирование строительных материалов бактериями с уреазной активностью .....	5
<b>Величко Е.Г., Шумилина Ю.С., Талипов Л.Н.</b> Многокомпонентность – основной фактор формирования структуры и свойств высокопрочных бетонов .....	16
<b>Ву Ким Зиен, Баженова С.И., Танг Ван Лам</b> Влияние минеральных добавок, летучей золы, доменного шлака на механические свойства пенобетона .....	25
<b>Глаголев Е.С., Лесовик В.С., Чернышева Н.В., Лесниченко Е.Н.</b> Проектирование состава КГВ с минеральной добавкой опоквидного мергеля .....	35
<b>Данилов В.Е., Айзенштадт А.М.</b> Краевые углы смачивания набухающих порошков .....	44
<b>Ерофеев В.Т., Федорцов А.П., Федорцов В.А.</b> Повышение коррозионной стойкости цементных композитов активными добавками .....	51
<b>Ларсен О.А., Наруть В.В., Воронин В.В.</b> Технология переработки бетонного лома с целью получения самоуплотняющегося бетона .....	61
<b>Марков А.Ю., Строкова В.В., Безродных А.А., Степаненко М.А.</b> Свойства топливных зол различных типов как компонентов битумной эмульсии .....	67
<b>Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Канаева Н.С.</b> Количественный анализ кинетики накопления повреждений в структуре полимерных материалов при растяжении .....	77
<b>Петропавловская В.Б., Завадько М.Ю.</b> Перспективы использования пенокерамики для модификации гипсового вяжущего .....	90
<b>Пухаренко Ю.В., Кострикин М.П.</b> Стойкость фибробетона к высокотемпературному воздействию .....	96
<b>Стенина Н.Г.</b> Инновационное развитие строительного материаловедения в контексте решения проблемы гидратации в системе C – S – H .....	107
<b>Тацки Л.Н., Ильина Л.В.</b> Влияние состава шихты из низкокачественного сырья на свойства осветленного керамического черепка .....	114
<b>Ткач Е.В., Темирганов Р.И.</b> Улучшение физико-механических свойства модифицированного бетона на основе применения химически активированного микрокремнезема с микроармирующим волокном .....	123
<b>Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р., Фомин В.Г.</b> Дисперсность пигментного диоксида титана .....	136
<b>Хью Туан Ле, Гладких В.А., Королев Е.В.</b> Эффективность различных нейтрализаторов эмиссии токсичных газов в технологии сероасфальтобетона .....	143

# BUILDING AND RECONSTRUCTION

Scientific and technical journal  
The journal is published since 2003.  
The journal is published 6 times a year.  
**№ 2 (88) 2020**

The founder – Federal State Budgetary Educational Institution  
of Higher Education  
«Orel State University named after I.S. Turgenev»  
(Orel State University)

## Contents

### Academician of RAACS Yu.M. Bazhenov celebrates 90! Construction materials and technologies

<b>Bruyako M.G., Grigoreva A.I., Golotenko D.S., Podsevalova A.A.</b> Biomodification of building materials by bacteria with urease activity .....	5
<b>Velichko E.G., Shumilina Yu.S., Talipov L.N.</b> Multi-component - the main factor formation of structure and properties high strength concrete .....	16
<b>Dien Vu Kim, Bazhenova S.I., Lam Tang Van</b> Influence of mineral additives fly ash, blast furnace slag on the mechanical properties of foam concrete .....	25
<b>Glagolev Ye.S., Lesovik V.S., Chernysheva N.V., Lesnichenko Ye.N.</b> Composite gypsum binder with the mineral additive of the opocaid margel ....	35
<b>Danilov V.E., Ayzenshtadt A.M.</b> Wetting angles of swellable powders .....	44
<b>Erofeev V.T., Fedorcov A.P., Fedorcov V.A.</b> The increasing of corrosive resistance of cement composites by active additives .....	51
<b>Larsen O.A., Naruts V.V., Voronin V.V.</b> Concrete recycling technology for self-compacting concrete .....	61
<b>Markov A.Yu., Strokova V.V., Bezrodnykh A.A., Stepanenko M.A.</b> Properties of fuel ashes of various types as components of bitumen emulsion	67
<b>Nizina T.A., Selyaev V.P., Nizin D.R., Kanaeva N.S.</b> Quantitative analysis of kinetics accumulation of damage in the structure polymer materials at a stretching .....	77
<b>Petropavlovskaya V.B., Zavadko M.Y.</b> Prospects for the use of waste-based foam ceramics in the modification of gypsum binder .....	90
<b>Pukhareno Yu.V., Kostrikin M.P.</b> Resistance of fiber-reinforced concrete to high-temperatures .....	96
<b>Stenina N.G.</b> Innovative development of construction material science in the context of solving the problem of hydration in the C – S – H system .....	107
<b>Tacky L.N., Ilina L.V.</b> Influence of mixture composition from low-quality raw materials on the properties of the lighted ceramic tiles .....	114
<b>Tkach E.V., Temirkanov R.I.</b> Improving the physico-mechanical properties of modified concrete based on the use of chemically activated micro-silica with micro-reinforcing fiber .....	123
<b>Fomina N.N., Ismagilov A.R., Fomin V.G.</b> Titanium pigment dioxide dispersity .....	136
<b>Huu Tuan Le, Gladkikh V.A., Korolev E.V.</b> The efficiency of various toxic gas emission neutralizers in sulfur-asphalt concrete technology .....	143

#### Editor-in-Chief

**Kolchunov V.I.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

#### Editor-in-Chief Assistants:

**Gordon V.A.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Korobko V.I.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Savin S.Yu.**, candidate sc. tech., docent (Russia)

**Skobeleva E.A.**, candidate sc. tech., docent (Russia)

#### Editorial Board

**Akimov P.A.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Bakaeva N.V.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Bock T.**, doc. sc. tech., prof. (Germany)

**Bulgakov A.G.**, doc. sc. tech., prof. (Germany)

**Danilevich D.V.**, candidate sc. tech., docent. (Russia)

**Emelyanov S.G.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Karpenko N.I.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Kolesnikova T.N.**, doc. arc., prof. (Russia)

**Kolchunov V.I.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Korobko A.V.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Korol E.A.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Krivoshapko S.N.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Lafhaj Z.**, doc. sc. tech., prof. (France)

**Melkumov V.N.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Orlovic R.B.**, doc. sc. tech., prof. (Poland)

**Ptichnikova G.A.**, doc. arc., prof. (Russia)

**Rebolj D.**, doc. sc. tech., prof. (Slovenia)

**Rimshin V.I.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Sergeyчук O.V.**, doc. sc. tech., prof. (Ukraine)

**Serpik I.N.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Tamrazyan A.G.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Travush V.I.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Treschev A.A.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Tur V.V.**, doc. sc. tech., prof. (Belorussia)

**Turkov A.V.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Fedorov V.S.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Fedorova N.V.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Chernyshov E.M.**, doc. sc. tech., prof. (Russia)

**Schach R.**, doc. sc. tech., prof. (Germany)

**Iakovenko I.A.**, doc. sc. tech., prof. (Ukraine)

#### Managing Editor:

**Yurova O.V.** (Russia)

#### The edition address:

302006, Orel, Moskovskaya Street, 77

+7 (4862) 73-43-49

<http://oreluniver.ru/science/journal/sir>

E-mail: [str\\_and\\_rek@mail.ru](mailto:str_and_rek@mail.ru)

Journal is registered in Russian federal service for monitoring communications, information technology and mass communications

The certificate of registration:

ПН №ФЦ 77-67169 from 16.09.2016 г.

Index on the catalogue of the «Pressa Rossii»  
**86294**

© Orel State University, 2020

The journal *Building and Reconstruction* (Stroitel'stvo i rekonstruktsiya) have being included by Higher Attestation Commission in the List of peer-reviewed scientific journals, in which the main scientific results of dissertations for the degree of candidate and doctor of science should be published, for the group of scientific specialties 05.23.00 - Construction and architecture: 05.23.01 - Building constructions, buildings and structures (technical sciences), 05.23.02 - Soils and foundations, underground structures (technical sciences), 05.23.03 - Heat supply, ventilation, air conditioning, gas supply and lighting (technical sciences), 05.23.05 - Building products and construction materials (technical sciences), 05.23.08 - Construction technology and organization (technical sciences), 05.23.17 - Structural mechanics (technical sciences), 05.23.19 - Environmental safety in construction and urban economy, 05.23.21 - Architecture of buildings and structures. Creative concepts of architectural activity (architecture), 05.23.22 - Urban planning, planning of rural settlements (architecture). The journal is indexed in RSCI, RSCI on the Web of Science.

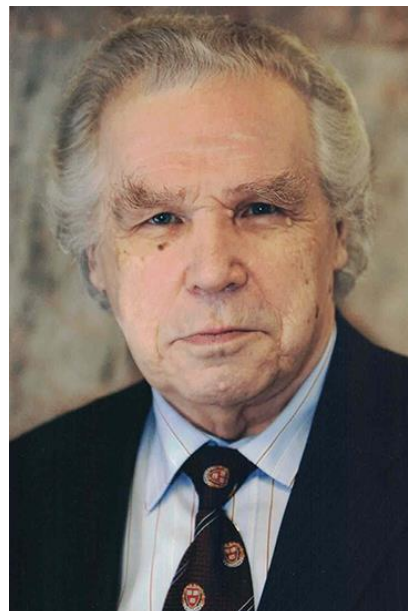
**25 марта 2020 года исполнилось 90 лет со дня рождения Юрия Михайловича Баженова – академика РААСН и РИА, одного из крупнейших советских и российских ученых в области строительного материаловедения.**

Юрий Михайлович Баженов родился 25 марта 1930 года. В 1954 году окончил Инженерно-строительный факультет Военно-инженерной академии им. В.В. Куйбышева, после чего был направлен на строительство оборонных объектов Северного флота. В 1960-70-е годы он служил в Военно-инженерной академии им. В.В. Куйбышева на различных научных и педагогических должностях. В 1960 году Ю.М. Баженов успешно защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук, а в 1965 году — доктора технических наук.

С 1975 года Юрий Михайлович заведует кафедрой «Технологии вяжущих веществ и бетонов» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета (до 1993 г. - МИСИ). Работая в университете, Юрий Михайлович активно исследует новые виды бетонов, развивает теорию проектирования и прогнозирования их свойств. При его непосредственном участии создается технология получения вяжущих веществ низкой водопотребности, а также бетонов для сухого и жаркого климата, в том числе с использованием гелиотехнологии. Широкое признание получили разработанные им методы испытания бетонов и получения новых уникальных свойств этих материалов.

Баженов Юрий Михайлович избран действительным членом Российской академии архитектуры и строительных наук и является членом ее Президиума, избран действительным членом Российской инженерной академии, президентом Международной ассоциации ученых и специалистов в области строительного материаловедения, почетным профессором Белгородского технологического университета имени В.Г. Шухова, почетным доктором Веймарской высшей школы по архитектуре и строительству (Германия), председателем специализированного диссертационного Совета НИУ МГСУ по строительным материалам, изделиям и строительному материаловедению, членом Экспертного совета ВАК, членом редколлегии ведущих журналов по строительству и строительному материаловедению.

Юрием Михайловичем опубликовано свыше 250 научных трудов, получено 60 патентов на изобретения. Написанные им монографии, учебники и учебные пособия, такие как «Строительные материалы», «Технология бетонных и железобетонных изделий», «Технология производства строительных материалов», «Технология бетона, строительных изделий и конструкций», «Бетонovedение», «Способы определения состава бетона различных видов», «Бетон при динамическом нагружении», «Перспективы применения математических методов в технологии сборного железобетона», широко используются как в учебном процессе строительных вузов, так и в среде специалистов строительной индустрии.



Созданная Юрием Михайловичем научная школа современных проблем бетоноведения, объединяющая ученых различных регионов России, подготовила большое количество высококвалифицированных специалистов, успешно работающих во многих ведущих организациях строительной отрасли. Результаты научно-исследовательских работ, выполненных под его руководством, широко внедрены в строительстве и получили высокую оценку и международное признание.

За профессионализм и выдающиеся достижения в области науки Юрий Михайлович Баженов удостоен многих престижных российских и международных наград: «Знак Почета» и «Инженерная слава», лауреат премии Совета Министров СССР и Правительства Российской Федерации. Ему присвоены почетные звания: «Заслуженный деятель науки Российской Федерации», «Почетный строитель России», «Почетный строитель Москвы», «Почетный строитель Московской области».

Глубокоуважаемый Юрий Михайлович, выражаем Вам благодарность за Ваш вклад в развитие НИУ МГСУ и от всей души желаем Вам крепкого здоровья, счастья, благополучия, новых научных и творческих достижений Вам и Вашим ученикам!

**Врио ректора Национального исследовательского  
Московского государственного строительного университета,  
академик РААСН, профессор, доктор технических наук  
П.А. Акимов**

М.Г. БРУЯКО<sup>1</sup>, А.И. ГРИГОРЬЕВА<sup>2</sup>, Д.С. ГОЛОТЕНКО<sup>1</sup>, А.А. ПОДСЕВАЛОВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия,

<sup>2</sup> ООО «АМТЕК», г. Москва, Россия

## БИМОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ БАКТЕРИЯМИ С УРЕАЗНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

*Аннотация.* В данной статье описаны результаты исследований, касающиеся вопроса возможности получения самовосстанавливающихся строительных материалов на основе минеральных вяжущих веществ. Принцип получения таких материалов заключается в добавлении в растворные смеси микроконтейнеров, содержащих питательную среду и клетки бактерий с уреазной активностью, способствующей к образованию карбоната кальция, заполняющего образующиеся микродефекты в структуре материала.

Статья включает в себя результаты исследований по нахождению наиболее активных форм бактерий, которые возможно использовать при формировании строительных изделий, и их влияния на различные свойства модифицированных строительных растворов. Для получения растворных смесей с различным рН в качестве минеральных вяжущих веществ использовались портландцемент и гипсовое вяжущее. Уреазная активность бактерий являлась определяющим фактором их эффективности. В данной работе продемонстрирована зависимость водоцементного отношения от концентрации биомассы бактерий, находящейся в растворной строительной смеси, зависимость уреазной активности клеток от водородного показателя среды, а также влияние использования различных материалов в качестве носителей-микроконтейнеров.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие биологических поверхностно-активных веществ в составе клеток бактерий, оказывает значительное влияние на реологические свойства цементно-песчаных растворов. Установлено изменение сроков схватывания и прочностных характеристик цементно-песчаных растворов при различных концентрациях клеток.

**Ключевые слова:** самовосстанавливающие материалы, пластификаторы, биоПАВ, бетоны, строительные растворы, биомасса.

M.G. BRUYAKO<sup>1</sup>, A.I. GRIGOREVA<sup>2</sup>, D.S. GOLOTENKO<sup>1</sup>, A.A. PODSEVALOVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia

<sup>2</sup> «AMTEK», Moscow, Russia

## BIOMODIFICATION OF BUILDING MATERIALS BY BACTERIA WITH UREASE ACTIVITY

*Abstract.* This article uses research results that allow you to get self-healing building materials based on mineral binders. This happens by adding microcontainers to dissolved mixtures, which use nutrients for bacteria with urease activity, which produce calcium carbonate, which fills microdefects in the material.

The research results include the use of active forming bacteria, as well as their effect on various properties of modified mortars. To obtain soluble mixtures with different pH values, Portland cement and gypsum binder were used. Indicators of their active work. In this work, the dependence of the aquatic environment on the concentration of biomass in the dissolved building mixture, the dependence on the aquatic environment and microorganisms is shown.

The results are associated with the presence of biological surfactants in bacterial cells, which have a significant effect on the rheological properties of cement-sand mortars. A change in the setting time and strength characteristics of cement-sand mortars at various cell concentrations

**Keywords:** self-healing materials, plasticizing agent, concrete, construction cement, biomass.

### 1 Введение

Строительные материалы на основе минеральных вяжущих подвергаются постоянному внешнему воздействию. Это способствует снижению прочностных и эксплуатационных характеристик конструкций. Для увеличения их срока службы необходимо постоянное техническое обслуживание, включающее проведение мероприятий для поддержания и восстановления поврежденных элементов.

Под воздействием различных нагрузок на строительные конструкции в поверхностных слоях материала образуются микротрещины, через которые увеличивается фильтрация жидких и газообразных сред, что в дальнейшем приводит к снижению долговечности изделия. Процесс самовосстановления основан на способности аэробных бактерий в процессе жизнедеятельности в окружающей среде продуцировать образование карбоната кальция, колюматизирующего объем образовавшейся микротрещины, тем самым восстанавливая целостность поверхности материала. Придание материалам способности к самовосстановлению введением биодобавки, содержащей клетки бактерии, является перспективным способом сохранения эксплуатационных свойств строительных конструкций.

Анализ литературы показал, что различные биопроцессы нашли свое применение во многих областях человеческой деятельности. [1, 3–5] В современных отраслях известны методы, применяющие различные виды микроорганизмов для укрепления грунтов [1], очистки воды, почвы, пищевых кормов [3–5], получения поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2,12], обеспечения процесса самовосстановления конструкций.[6–9,11,17] Способ восстановления микроструктуры строительных материалов на основе минеральных вяжущих веществ является экологически чистым и экономически более выгодным [1,2] по сравнению с другими известными способами [3,5,7–9,11,12].

Для придания строительным материалам на основе минеральных вяжущих способности самостоятельно восстанавливать микроструктуру путем биомодификации в данной работе были проведены следующие исследования: определена уреазная активность клеток бактерий и влияние характеристик окружающей среды на ее сохранение, рассмотрены пористые материалы для иммобилизации клеток, установлено влияние клеток на реологические и прочностные свойства материалов, проведено раман-спектроскопическое исследование поверхности восстановленных образцов.

Для проведения исследований были выбраны следующие компоненты: гипс строительный Г-4БП, портландцементное вяжущее ПЦ-400-Д0, кварцевый песок с модулем крупности равным 2,1, вода затворения, цеолит природный (предприятие Орловский цеолит) с фракцией до 0,63 мм, гранулированное вспененное стекло, фракции диаметром 1,5–2,0 мм т.м. Термогласс. Методы исследования и подготовки проб клеток аналогичны ранее проводимым исследованиям в работе [6].

Мировой опыт по разработке биомодифицирующей добавки включает в себя достаточно широкий список применяемых грамположительных и грамотрицательных клеток (*Sporosarcina pasteurii*, *Bacillus pasteurii*, *B. cohnii*, *B. sphaericus*, *B. pseudofirmus*, *B. cohnii*, *B. halodurans*, *B. subtilis*, *B. megaterium*, *B. alkalinitrilicus*, *Pseudomonas putida*, *Escherichia coli*) [1].

### 2 Методы

Биомодификация материалов заключается в введении добавки в материал, состоящей из биологического компонента, питательной среды и соединений, являющихся источниками ионов кальция. Действие такой добавки основано на образовании карбоната кальция при участии биокатализатора, активный фермент клетки которого значительно увеличивает скорость химических реакций. Многие исследования по разработке самовосстанавливающихся бетонов наиболее часто применяют соединения, являющиеся одновременно источником ионов кальция и питательным компонентом, необходимым для

жизнедеятельности клеток – лактат кальция, глутамат кальция, нитрат кальция, ацетат кальция. [13-18] Однако использование комплексной добавки, включающей в себя хлорид кальция и мочевины, является экономически выгодной и более изученной с точки зрения бетоноведения противоморозной добавкой. На рисунке 1 приведено сравнение влияния различных соединений, являющихся питательным компонентом для бактерий, и их концентраций на прочность цементного раствора в возрасте 28 суток, полученных данных и литературных источников. Количество добавки указано в процентах от массы цементного вяжущего, сравнение данных приведено на графике в виде процентного отношения, где прочность контрольного образца 100%.

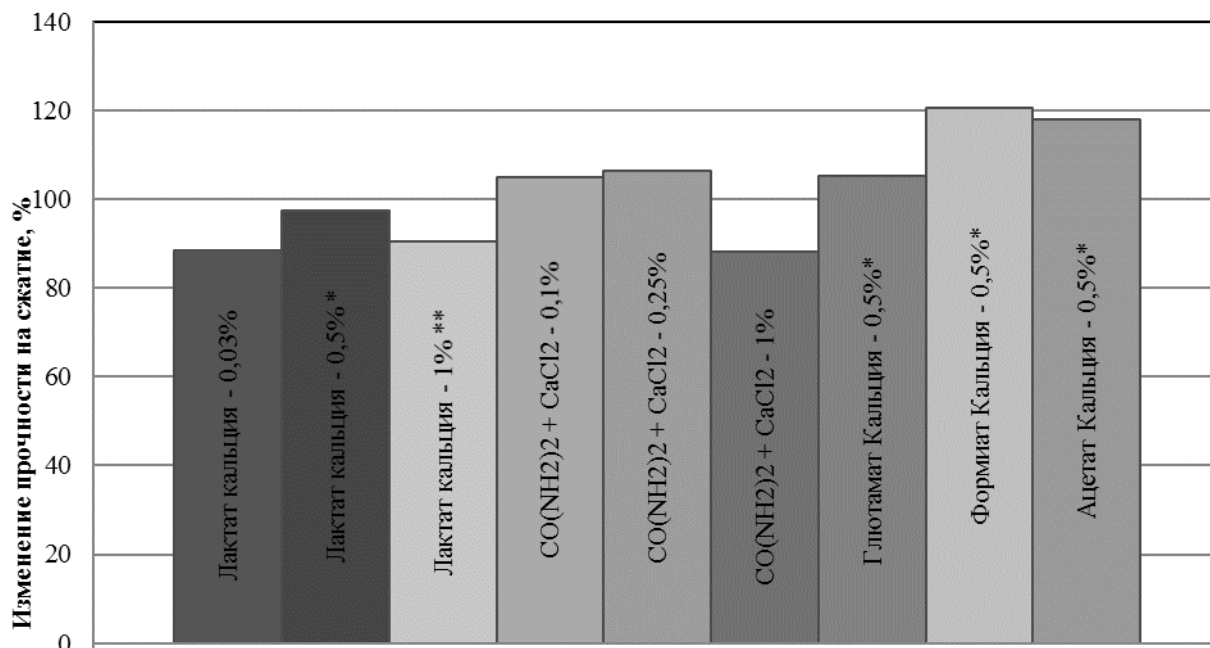


Рисунок 1 – Влияние различных соединений на прочность цементного раствора:  
\* - сравнение с испытаниями [10], \*\* - сравнение с испытаниями [11]

Карбамид в сочетании с хлоридом кальция в концентрации, не превышающей 0,5%, оказывает более положительное влияние на прочность минеральной матрицы по сравнению с лактатом кальция, который часто применяется для самовосстановления бетонов.

С целью обеспечения защиты активности клеток от агрессивного воздействия среды применяются пористые материалы, иммобилизующие бактерии. Такие микроконтейнеры-носители обеспечивают более продолжительным сроком функциональной активности клеток и позволяют повысить концентрацию вводимых микроорганизмов, не оказывая сильного влияния на реологию растворов. [19] Существуют исследования по применению разных видов материалов, используемых в качестве микроконтейнеров-носителей: полиуретан, гидрогель, пемза, цеолит, керамзит и пр. [20-23].

### 3 Результаты и их обсуждение

Определяющим фактором для выбора вида бактерий с целью придания строительным материалам на основе минеральных вяжущих веществ является их уреазная активность, которая определяет способность клеток продуцировать карбонат кальция. Уреаза — это фермент класса гидролаз, который расщепляет мочевины до аммиака и углекислого газа. По показателю уреазной активности было проведено сравнение выбранных клеток *Rhodococcus erythropolis* с *Bacillus pasteurii* для представителей групп воздушных и гидравлических вяжущих (таблица 1).

В процессе гидратации начальные значения pH в случае использования *Bacillus pasteurii* были выше, чем pH в случае использования клеток *Rhodococcus erythropolis*.

присутствии клеток *R. erythropolis* для гипсовых и цементных вяжущих наблюдается более интенсивное образование  $\text{NH}_4$ . Клетки *Rhodococcus erythropolis* демонстрируют более высокую адаптацию к изменяющимся условиям окружающей среды (увеличение значения рН цементного вяжущего), поскольку их уреазная активность по сравнению с *Bacillus pasteurii* выше на 45%. Оба вида клеток являются щелочестойкими бактериями и сохраняют свою активность при высоких значениях рН, однако в условиях среды с более низким показателем щелочности уреазная активность становится выше – для *R. erythropolis* почти в 2 раза.

Таблица 1 – Уреазная активность исследуемых клеток в гипсовом и цементном вяжущем

Биокомпонент	Тип вяжущего	Биомасса клеток, мг	Начальный рН	Конечный рН	Активность $\text{NH}_4$ , мг / г / сут
<i>Bacillus pasteurii</i>	Цемент	0,46	8,47	10,49	32,88
	Гипс	0,52	8,39	8,19	39,72
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	Цемент	0,49	7,8	11,62	47,69
	Гипс	0,56	6,86	6,89	88,97

Для определения эффективности пористых материалов с целью применения их в качестве микроконтейнеров, которые защищают клетки от негативного воздействия внешней окружающей среды вяжущего, измерялась их уреазная активность. Исследования по выбору наиболее подходящей основы для микроконтейнера-носителя были проведены на двух типах пористых материалов с открытой и закрытой пористостью (природные цеолиты, гранулированное пеностекло). Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Изменение уреазной активности клеток *Rhodococcus er.* для различных пористых материалов

Образец	Масса образца, г	Начальный рН	Конечный рН	Активность $\text{NH}_4$ , мг / г / сут
Цеолит	2,3	7,3	9,8	2518,95
Пеностекло	2,0	7,54	9,33	332,38

По анализу полученных данных можно заключить, что цеолиты имеют преимущество в сохранении уреазной активности клеток по сравнению с гранулированным пеностеклом.

В данной работе приведены результаты исследований зависимости прочностных характеристик материала на основе гипсового вяжущего от концентрации введенных клеток при постоянном В/Г=0,67 (таблица 3). На графиках (рисунки 2 и 3) отображена зависимость прочностных показателей, определяемых в соответствии с ГОСТ 23789-79, изготовленных образцов для цементного вяжущего от концентрации введенной биомассы клеток.

Таблица 3 – Изменение прочностных характеристик образцов на гипсовом вяжущем в зависимости от концентрации *R. erythropolis*

		Концентрация клеток, % к масс. гипс. / Номер серии				
		0/ 1	0,01/ 2	0,015/ 3	0,025/ 3	0,1/ 4
Прочность, МПа	Изгиб	2,03	2	2,01	1,99	1,84
	Сжатие	4,17	3,98	3,96	3,87	3,86

Различные концентрации клеток *Rhodococcus erythropolis* оказывают влияние на прочность образцов гипса. Увеличение содержания биомассы клеток выше 0,015% для

гипсового вяжущего приводит к снижению прочностных характеристик образца по причине оказываемого сильного пластифицирующего эффекта. Такие биоПАВ называются также биосурфактанты и могут синтезироваться не только приведенными в данной работе бактериями, но и другими видами, дрожжами, микроводорослями, мицелиальными грибами.

Увеличение концентрации клеток *Rhodococcus erythropolis* оказывает существенное влияние на реологические характеристики цементно-песчаных растворов. На рисунке 1 графически отображена зависимость водоцементного отношения от концентрации биомассы бактерий. Введение в строительный цементно-песчаный раствор 1% биомассы клеток позволяет снизить значение В/Ц с 0,45 до 0,415. Такой эффект позволит снизить количество воды затворения, что позволит создавать более плотную структуру минеральной матрицы.

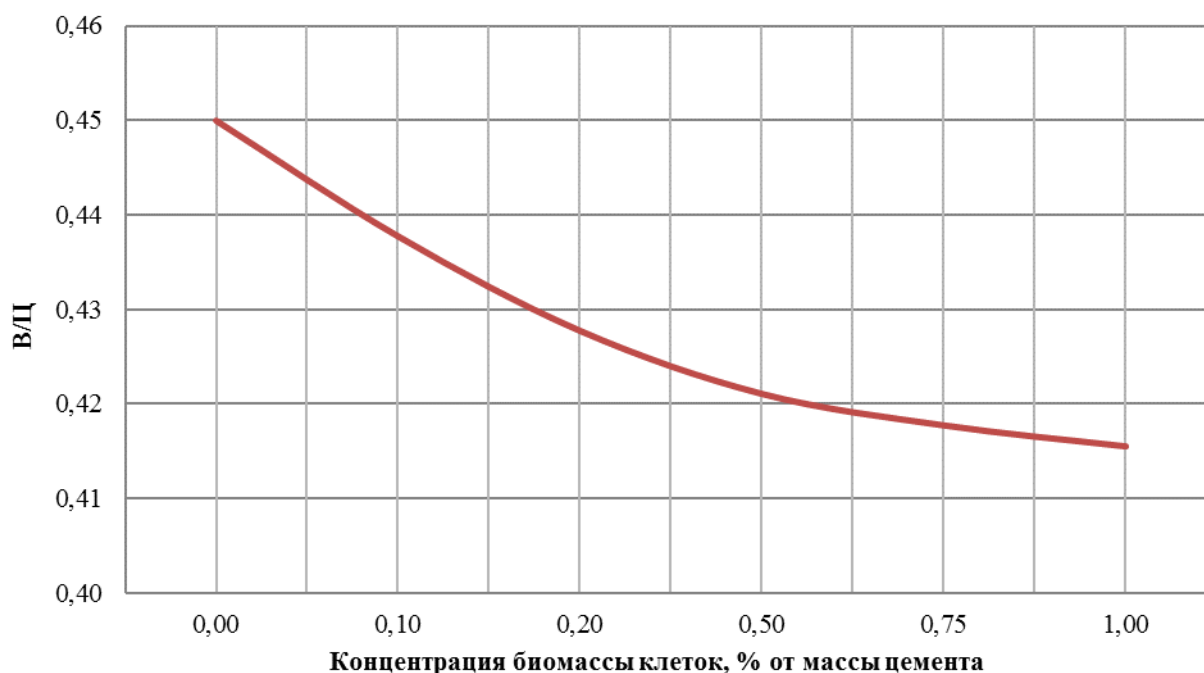


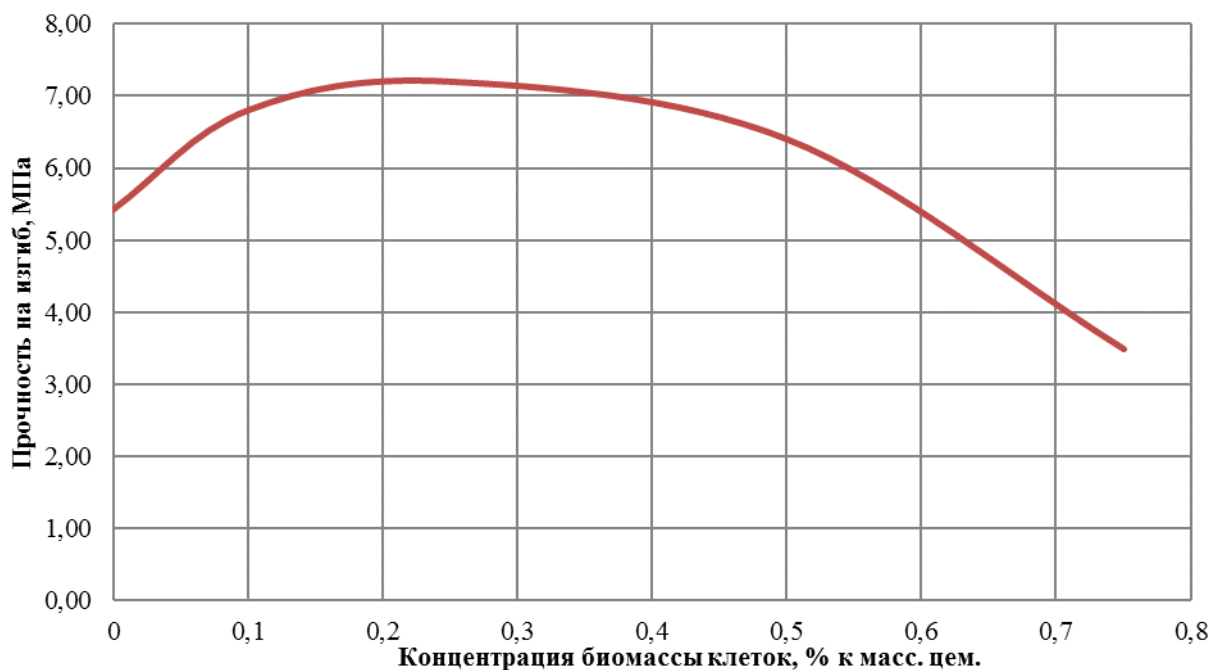
Рисунок 2 – Зависимость водоцементного отношения (В/Ц) от концентрации введенной клеточной биомассы в цементно-песчаный раствор

Определение прочностных показателей изготовленных биомодифицированных цементно-песчаных образцов в возрасте 28 суток проводилось по стандартной методике ГОСТ 30744-2001 в нормальных условиях твердения (рисунки 3, 4). Введение биодобавки в количестве более 0,7% (по отношению к цементному вяжущему) приводит к снижению прочности материала.

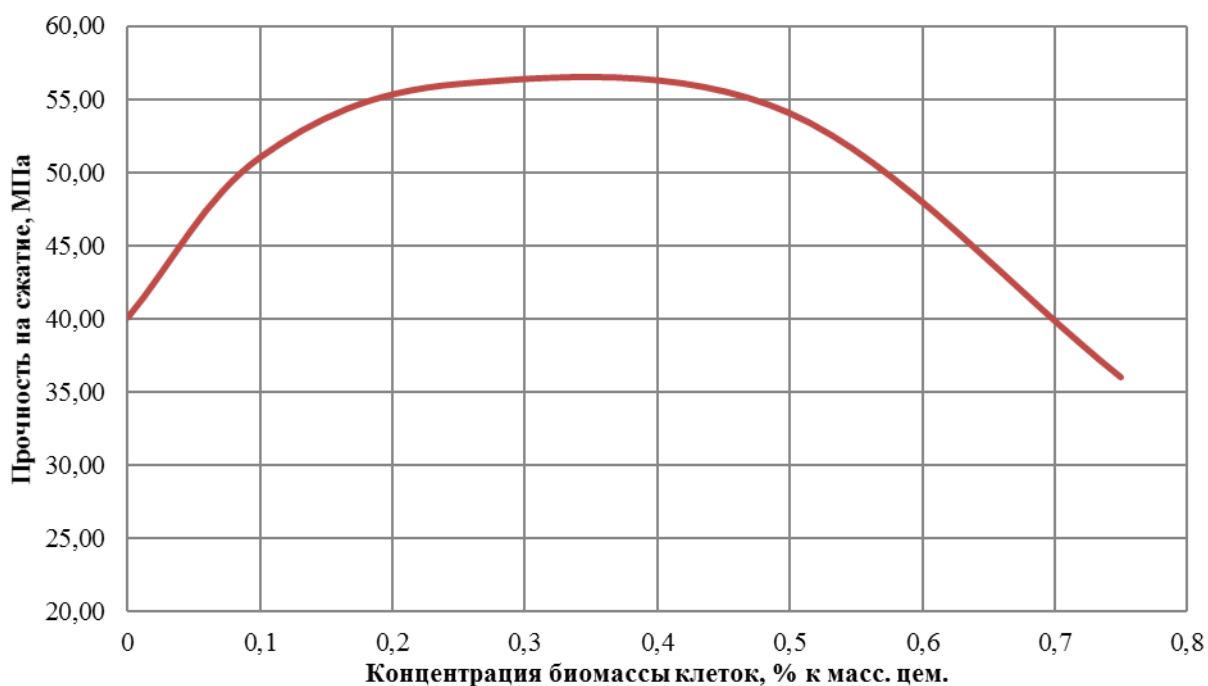
Подбор оптимального количества вводимой биомодифицирующей добавки для обеспечения эффекта самовосстановления производится по влиянию на прочностные характеристики цементно-песчаного раствора.

На рисунке 5 показано изменение прочности на сжатии цементных образцов в зависимости от вводимой концентрации биомассы *R. erythropolis* и питательной среды, при следующем постоянном соотношении мочевины и хлорида кальция (1:1), постоянной концентрации питательного компонента (0,1% масс.цем.) и В/Ц.

Принятая оптимальная концентрации питательного компонента в соответствии с Рисунком 1, равна 0,1% от массы цемента, в сочетании с биомассой клеток с уреазной активностью не более 0,1% обеспечивают повышение прочности на сжатие, что доказывает образование кольматирующего карбоната кальция, который заполняя микродефекты минеральной матрицы образцов уплотняет материал, повышая его прочность.



*Рисунок 3 – Влияние концентрации бактериальной биомассы R. erythropolis на прочность при изгибе цементно-песчаных образцов*

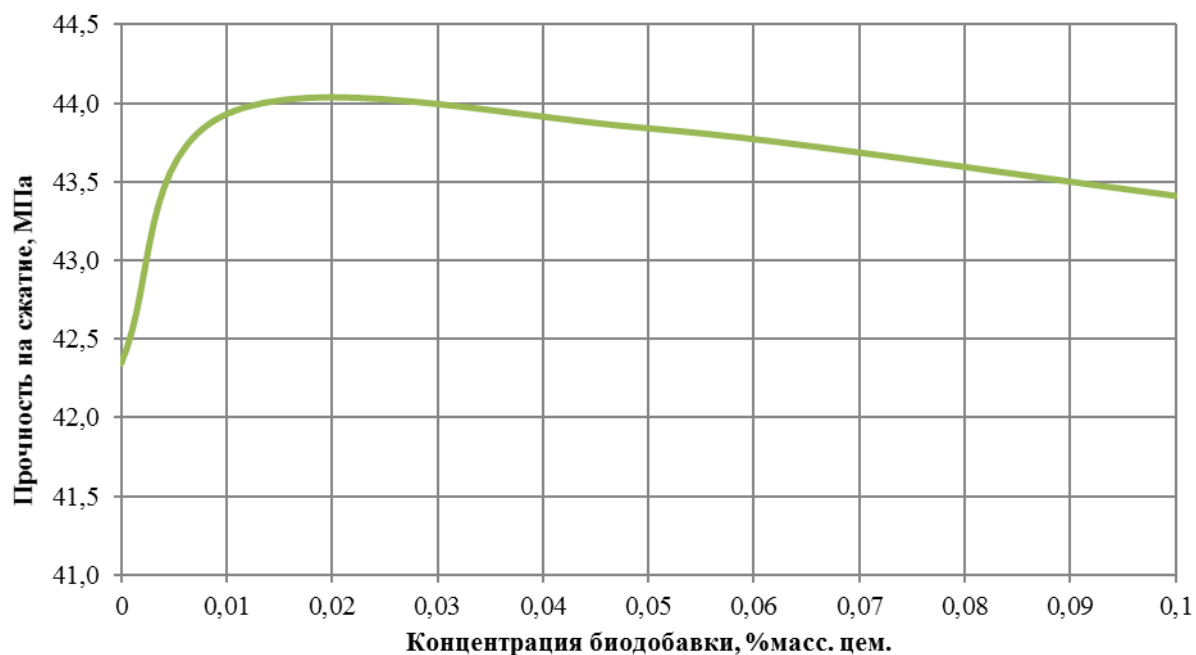


*Рисунок 4 – Влияние концентрации бактериальной биомассы Rhodococcus er. на прочность при сжатии цементно-песчаных образцов*

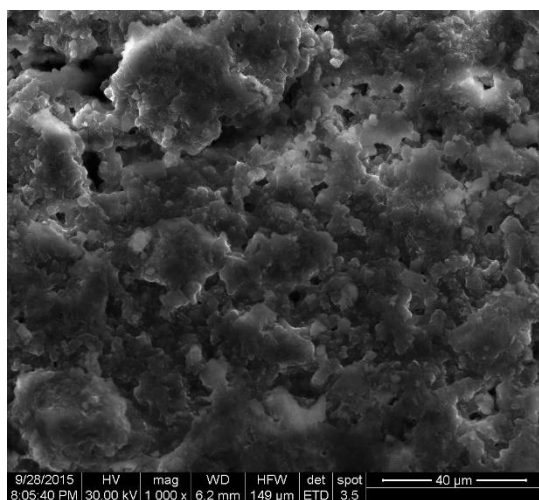
Повышение прочности образцов напрямую связано с заполнением микродефектной структуры цементно-песчаной матрицы колматирующим карбонатом кальция. Фотографии изменения поверхности образцов до и после биомодификации представлены на рисунках 5 и 6.

Причинами возникновения микродефектов и трещин у строительных материалов служат внешние и внутренние нагрузки, вызывающие деформацию изделий, и в зависимости от величины нагрузок, дефекты имеют различные размеры, геометрию и расположение. Также появление трещин возможно в любое время, как в течении 1 часа после формования

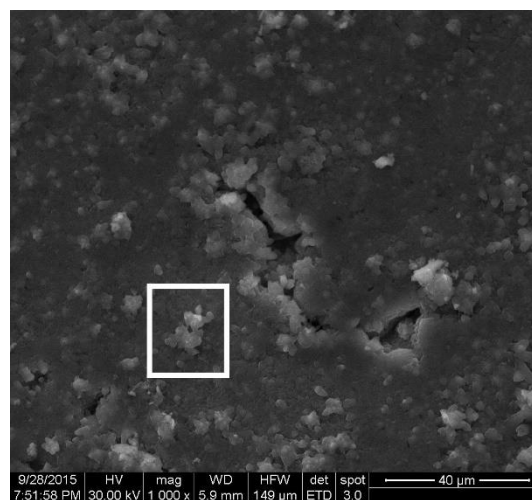
изделия по причине усадки, так и через несколько лет из-за коррозии арматуры, возникшей вследствие разрушения защитного слоя бетона.



**Рисунок 5 – Изменение прочности цементных образцов на сжатие в зависимости от концентрации вводимой биодобавки**



**Рисунок 6 - Фотография поверхности контрольного цементно-песчаного образца без биодобавки**



**Рисунок 7 - Фотография поверхности цементно-песчаного образца с концентрацией клеток 0,05%**

Другим способом, подтвердившим образование соединения карбоната кальция на поверхности модифицированных биодобавкой цементно-песчаных образцов, был метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. В области, отмеченной на рисунке 6, был взят образец, химический состав которого был идентифицирован на Раман-спектроскопии. На рисунке 8 волновое число максимального пика составило  $1085,7 \text{ см}^{-1}$ , что наиболее соответствует отклику минерала кальцита. В связи с этим можно утверждать, что процесс восстановления микроструктуры минеральной матрицы цементно-песчаных растворов обеспечивается в результате коагуляции дефектов карбонатом кальция.

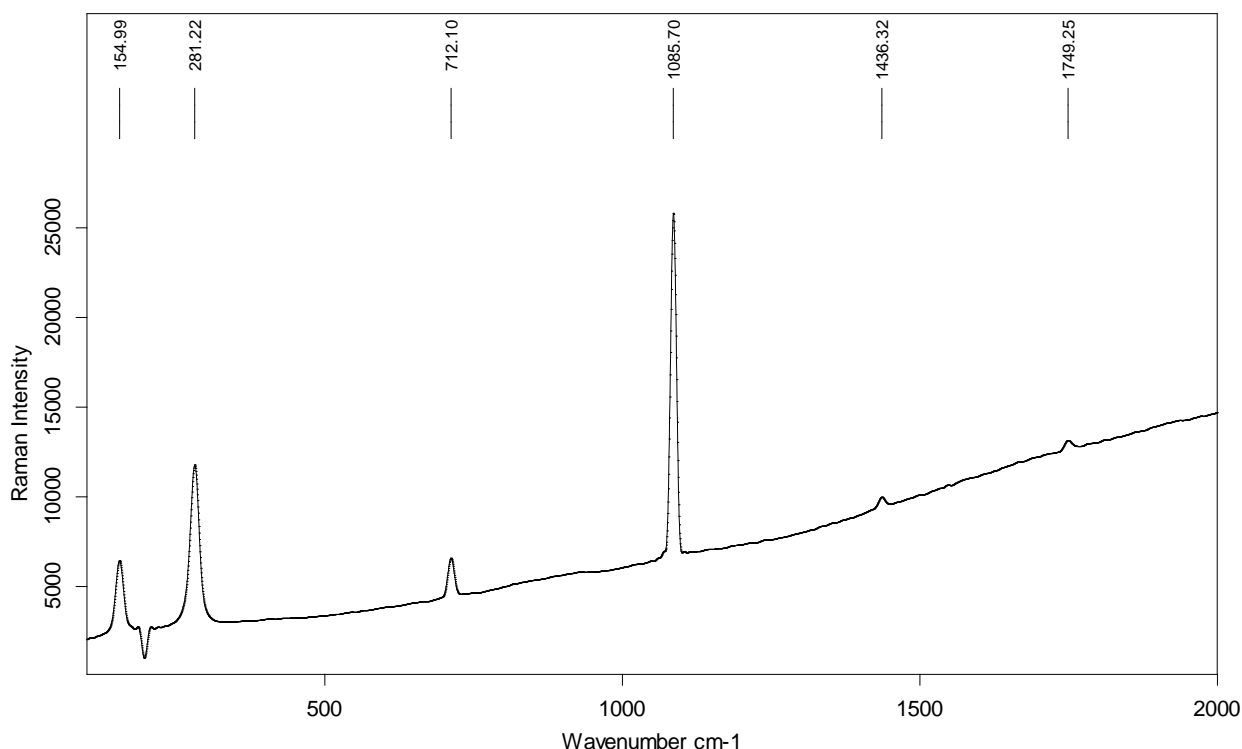


Рисунок 7 - Раман спектр материала с поверхности цементно-песчаного образца

Использование полученного метода биомодифицирования бактериями с уреазной активностью с уреазной активностью позволяет поддерживать надежность строительных конструкций, самостоятельно восстанавливающих микроструктуру на самых начальных этапах образования микродефектов, кольматируя их карбонатом кальция. Такой способ биомодификации материалов с целью придания способности к самовосстановлению имеет несколько преимуществ: экологичность, экономичность, меньшие трудозатраты на ремонтно-реставрационные работы, подходит для использования в конструкциях любой сложности и может использоваться для восстановления ценных памятников архитектуры.

#### 4 Выводы

В итоге проделанной работы достигнутые результаты сформулированы ниже:

1. Доказана наибольшая уреазная активности клеток *Rhodococcus erythropolis* по сравнению с *Bacillus pasteurii*, широко известными научному сообществу клетками для целей самовосстановления бетонных конструкций.
2. Для среды гипсового и цементного вяжущих изучена уреазная активность щелочестойких клеток бактерий.
3. Определено влияние клеток с уреазной активностью на прочностные показатели для цементных и гипсовых изделий.
4. Установлены вид и оптимальная концентрация питательного компонента, необходимого для обеспечения процесса самовосстановления – хлорид кальция и карбамид в концентрации 0,1% от массы вяжущего.
5. Выявлено, что клетки обладают свойствами пластифицирующих добавок и способны уменьшать количество воды, необходимое для гидратации вяжущих, что увеличивает прочность строительных бетонных конструкций. Оптимальная концентрация для цементных растворов лежит в диапазоне 0,01-0,5% от массы вяжущего.
6. Наиболее подходящим видом пористого материала для иммобилизации бактерий, обеспечивающим наибольшую уреазную активность, является природный цеолит.

7. При помощи Раман-спектроскопии определено, что введение биодобавки обеспечивает образование минерала карбоната кальция, колюматирующего поверхностные микродефектуры структуры материала.

Данное исследование доказывает возможность применения биологии в строительстве, обеспечивающих прогресс для технологии минеральных вяжущих, которым биомодифицирующие добавки способны придать новые, ранее им не присущие, свойства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terzis D., Laloui L. A decade of progress and turning points in the understanding of bio-improved soils: A review // *Geomechanics for Energy and the Environment*. 2019. Vol. 19. 100116. <https://doi.org/10.1016/j.gete.2019.03.001>
2. Соломатов В.И., Черкасов В.И., Бузулуков В.И., Царева С.В. Биологические модификаторы бетона // *БСТ: Бюллетень строительной техники*. 2001. № 5. С. 6.
3. Christofi N. Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation // *Journal of Applied Microbiology*. 2002. Vol. 93. Pp. 915–929.
4. Lima T.M., Procopio L.C., Brandao F.D. et al. Biodegradability of bacterial surfactants // *Biodegradation*. 2011. Vol. 22. No 3. Pp. 585–592.
5. Maier R., Soberon-Chavez M.G. Pseudomonas aeruginosa rhamnolipids: biosynthesis and potential applications // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2000. Vol. 54. Pp. 625–633.
6. Степанов Н.А., Ефременко Е.Н., Бруяко М.Г., Григорьева А.И. Изменение свойств строительных материалов при введении в них биомассы бактерий с уреазной активностью // *Вестник МГСУ*. 2017. Т. 12. № 7 (106). С. 788-796.
7. Raijiwala D.B., Hingwe P.S., Babhor V.K. Bacterialconcrete — an ideal concrete for historical structures // *Concrete Solutions: International conference on concrete solutions*. London: Taylor & Francis Group, 2009. Pp. 185–189.
8. Van Tittelboom K. Self-healing concrete through incorporation of encapsulated bacteria - or polymer-based healing agents. Ghent: Ghent University, 2012. 344 p.
9. Jonkers H.M. Development of a bacteria-based self-healing concrete. / Jonkers H.M., Schlangen E. // In *Tailor made concrete structures - new solutions for our society*. Proc. Int. FIB symposium (ed. J. C. Walraven & D. Stoelhorst), Amsterdam, the Netherlands, 2008. Pp. 425-430.
10. Ерофеев В.Т., Аль Дулайми Салман Давуд Салман. Исследование изменений прочностных характеристик цементных композитов в зависимости от концентрации в них бактерий и возраста образцов // *Приволжский научный журнал. Строительные материалы и изделия*. 2018. № 3. С. 70–77.
11. Bundur Z.B., Kirisits M.J., Ferron R.Ds. Biomineralized cement-based materials: Impact of inoculating vegetative cells on hydration and strength // *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 67. Pp. 237–245.
12. Дудынов С.В. Разработка модифицирующих добавок из фрагментов природных соединений с применением биотехнологии для использования в бетонах // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2004. № 9 (68). С. 23-25.
13. Изотов В.С., Соколова Ю.А. Химические добавки для модификации бетона. М.: Палеотип, 2006. 244 с.
14. Guadalupe Sierra-Beltran M. Characterization of sustainable bio-based mortar for concrete repair / M. Guadalupe Sierra-Beltran, H. M. Jonkers, E. Schlangen // *Construction and Building Materials*. Vol. 67, No 9. 2014. Pp. 344–352.
15. Jonkers H. M. A two component bacteria based self-healing concrete/ *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II*. Vol. 3. 2009. Pp. 215–220.
16. W. De Muynck, D. Debrouwer, N. De Belie, W. Verstraete. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials. // *Cement and Concrete Research*, 2008. Vol.38, No.7. Pp. 1005–1014.
17. Salmabanu L., Suthar G. A review paper on self healing concrete // *J Civ Eng Res*, 2015. Vol.5. No.3. Pp.53-58.
18. Логинова Т.В., Сивков С.П. Исследование свойств бактериальных цементов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. 31. № 1 (182). С. 15-16.
19. Ефременко Е. Н., Андрияшина В. А., Балабанова Т. В. и др. Имобилизованные клетки: биокатализаторы и процессы: монография. Москва: РИОР, 2018. 500 с. DOI:10.29039/02004-3.
20. Van Tittelboom K. Self-healing concrete through incorporation of encapsulated bacteria- or polymer-based healing agents. Ghent: Ghent University, 2012. 344 p.
21. Bang S.S., Galinat J.K., Ramakrishnan V. Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized // *Bacillus pasteurii*, *Enzyme and Microbial Technology*, 2001. Vol. 28, No.4. Pp.404–409.
22. Jonkers H. Bacteria-based self-healing concrete // *HERON*, 2011. Vol.56, No.1. Pp.1-12.

23. Salman Dawood Salman AL-Dulaimi, Taher AL-Dafafea, Maksimova I.N and Erofeev V.T. Study of self-healing bio-concrete // International Journal of Civil Engineering & Technology (IJCIET). 2019.Vol.10, No. 4, Pp. 1354 – 1360.

## REFERENCES

1. Terzis D., Laloui L. A decade of progress and turning points in the understanding of bio-improved soils: A review. *Geomechanics for Energy and the Environment*. 2019. Vol. 19. 100116. <https://doi.org/10.1016/j.gete.2019.03.001>
2. Solomatov V.I., Cherkasov V.I., Buzulukov V.I., Tsareva S.V. Biologicheskiye modifikatory betona [Biological concrete modifiers]. *BST: Byulleten' stroitel'noy tekhniki*. 2001. No 5. Pp. 6.
3. Christofi N. Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation. *Journal of Applied Microbiology*. 2002. Vol. 93. Pp. 915–929.
4. Lima T.M., Procopio L.C., Brandao F.D. et al. Biodegradability of bacterial surfactants. *Biodegradation*. 2011. Vol. 22. No 3. Pp. 585–592.
5. Maier R., Soberon-Chavez M.G. Pseudomonas aeruginosa rhamnolipids: biosynthesis and potential applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2000. Vol. 54. Pp. 625–633.
6. Stepanov N.A., Yefremenko Ye.N., Bruyako M.G., Grigor'yeva A.I. Izmeneniye svoystv stroitel'nykh materialov pri vvedenii v nikh biomassy bakteriy s ureaznoy aktivnost'yu [Changes of construction material properties with addition of bacterial cell biomass possessing Urease activity into the materials]. *Vestnik MGSU*. 2017. T. 12. № 7 (106). S. 788-796
7. Rajiwala d.B., Hingwe P.S., Babhor V.K. Bacterial-concrete — an Ideal Concrete for Historical Structures. Concrete Solutions: International conference on concrete solutions. London, Tailor & Francis Group, 2009, pp. 185–189.
8. Van Tittelboom K. Self-healing concrete through Incorporation of Encapsulated Bacteria — or Polymer-Based Healing Agents. Ghent University, Ghent, 2012. p. 344.
9. Jonkers H.M. Development of a bacteria-based self-healing concrete. / Jonkers H.M., Schlangen E. // In Tailor made concrete structures - new solutions for our society. Proc. Int. FIB symposium (ed. J. C. Walraven & D. Stoelhorst), Amsterdam, the Netherlands, 2008. Pp. 425-430.
10. Erofeev V.T., Al' Dulaymi Salman Davud Salman. Issledovaniye izmeneniy prochnostnykh kharakteristik tsementnykh kompozitov v zavisimosti ot kontsentratsii v nikh bakteriy i vozrasta obraztsov [Issledovanie izmeneniy prochnostnykh kharakteristik cementnykh kompozitov v zavisimosti ot koncentracii v nih bakterij i vozrasta obrazcov]. *Privolzhskiy nauchnyy zhurnal. Stroitel'nyye materialy i izdeliya*. 2018. No 3. Pp. 70–77.
11. Bundur Z.B., Kirisits M.J., Ferron R.Ds. Biomineralized cement-based materials: Impact of inoculating vegetative cells on hydration and strength. *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 67. Pp. 237–245.
12. Dudynov S.V. Razrabotka modifitsiruyushchikh dobavok iz fragmentov prirodnykh soyedineniy s primeneniym biotekhnologii dlya ispol'zovaniya v betonakh [The development of modifying additives from fragments of natural compounds with the use of biotechnology for use in concrete]. *Stroitel'nyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka*. 2004. No 9 (68). Pp. 23-25.
13. Izotov V.S., Sokolova YU.A. Himicheskie dobavki dlya modifikatsii betona [Chemical additives for concrete modification]. Moscow: Paleotip, 2006, 244 p.
14. Guadalupe Sierra-Beltran M. Characterization of sustainable bio-based mortar for concrete repair / M. Guadalupe Sierra-Beltran, H. M. Jonkers, E. Schlangen. *Construction and Building Materials*. Vol. 67, No 9. 2014. Pp. 344–352.
15. Jonkers H.M. A two component bacteria based self-healing concrete. *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II*. Vol. 3. 2009. Pp. 215–220.
16. W. De Muynck, D. Debrouwer, N. De Belie, W. Verstraete. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 2008. Vol.38, No.7. Pp. 1005–1014.
17. Salmabanu L., Suthar G. A review paper on self healing concrete. *J Civ Eng Res*, 2015. Vol.5, No.3. Pp.53-58.
18. Loginova T.V., Sivkov S.P. Issledovaniye svoystv bakterial'nykh tsementov [Investigation of the properties of bacterial cements]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii*. 2017. Vol. 31, No. 1(182). Pp.15-16.
19. Efremenko E.N. Issledovaniye svoystv bakterial'nykh tsementov [Immobilized cells biocatalysts and processes]. Moscow: RIOR, 2018. 500 p.
20. Van Tittelboom K. Self-healing concrete through incorporation of encapsulated bacteria- or polymer-based healing agents. Ghent: Ghent University, 2012. 344 p.
21. Bang S.S., Galinat J.K., Ramakrishnan V. Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized *Bacillus pasteurii*, *Enzyme and Microbial Technology*, 2001. Vol. 28, No.4. Pp.404–409.
22. Jonkers H. Bacteria-based self-healing concrete. *HERON*, 2011. Vol.56, No.1. Pp.1-12.

23. Salman Dawood Salman AL-Dulaimi, Taher AL-Dafafea, Maksimova I.N and Erofeev V.T. Study of self-healing bio-concrete. *International Journal of Civil Engineering & Technology (IJCIET)*. 2019.Vol.10, No. 4, Pp. 1354 – 1360.

#### Информация об авторах

**Бруяко Михаил Герасимович**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия,  
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов.  
E-mail: [mbruyako@yandex.ru](mailto:mbruyako@yandex.ru)

**Григорьева Александра Игоревна**

ООО «АМТЕК», г. Москва, Россия,  
главный архитектор проекта.  
E-mail: [shelie@yandex.ru](mailto:shelie@yandex.ru)

**Голотенко Дарья Сергеевна**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия,  
студент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов.  
E-mail: [golotenko.darya@yandex.ru](mailto:golotenko.darya@yandex.ru)

**Подсевалова Анастасия Алексеевна**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия,  
студент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов  
E-mail: [podsevalova\\_aa@mail.ru](mailto:podsevalova_aa@mail.ru)

#### Information about authors

**Bruyako Mikhail G.**

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia,  
candidate of Technical Sciences, Associated Professor of the Department of Technologies of Cohesive Materials and Concretes.  
E-mail: [mbruyako@yandex.ru](mailto:mbruyako@yandex.ru)

**Grigoreva Aleksandra I.**

LLC «АМТЕК», Moscow, Russian Federation,  
architectural Technician.  
E-mail: [shelie@yandex.ru](mailto:shelie@yandex.ru)

**Golotenko Daria S.**

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia,  
student of the Department of Technologies of Cohesive Materials and Concretes.  
E-mail: [golotenko.darya@yandex.ru](mailto:golotenko.darya@yandex.ru)

**Podsevalova Anastasiya A.**

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia,  
student of the Department of Technologies of Cohesive Materials and Concretes.  
E-mail: [podsevalova\\_aa@mail.ru](mailto:podsevalova_aa@mail.ru)

Е.Г. ВЕЛИЧКО<sup>1</sup>, Ю.С. ШУМИЛИНА<sup>1</sup>, Л.Н. ТАЛИПОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия

## МНОГОКОМПОНЕНТНОСТЬ – ОСНОВНОЙ ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ БЕТОНОВ

**Аннотация.** Рассмотрены перспективы и проблемы многокомпонентной многоуровневой оптимизации дисперсного состава самоуплотняющегося бетона с целью значимого повышения его строительно-технических свойств, при минимальном содержании вяжущего вещества. Разработаны теоретические и практические основы проектирования дисперсно-гранулометрического составов самоуплотняющихся бетонных смесей для высокопрочных бетонов, в которых используются различные виды разнодисперсных минеральных модификаторов (ММ), в т. ч. зола-уноса ТЭС.

Эффективными ММ для самоуплотняющихся бетонных смесей являются разнодисперсные доменный гранулированный шлак, зола-уноса ТЭС и микрокремнезем, создающие плотную структуру упаковки частиц многокомпонентного вяжущего с низкой степенью неупорядоченности и обеспечивающие снижение расхода портландцемента в бетоне до 50% и выше.

Самоуплотняющиеся бетонные смеси при таком выборе вида и параметров ММ характеризуются более низким водосодержанием, высокой вязкостью и низким уровнем значения предельного напряжения сдвига, обеспечивающими ее качественное уплотнение. Для изучения свойств и структуры бетона использовались в качестве мелкого заполнителя кварцевый песок с  $M_k - 2,58$ , гранитный щебень фр. 5-10 мм, портландцемент класса ЦЕМ I 52,5Н, тонкодисперсный доменный гранулированный шлак, зола-уноса ТЭС, микрокремнезем и суперпластификатор Glenium 430. Для однородного протекания пуццолановой реакции в каждом микрообъеме применялась высокодисперсная фракция цемента. Методы исследований: форма и размер дисперсных частиц компонентов определялись лазерным анализатором, подвижность бетонной смеси по ГОСТ 10181-2014, прочность бетона на сжатие по ГОСТ 10180-2012. Структура цементного камня изучалась термографического и рентгенофазового методов анализа.

**Ключевые слова:** самоуплотняющийся бетон, высокопрочный, дисперсный состав, зола-уноса ТЭС, пуццолановая реакция, тонкодисперсный шлак, микрокремнезем, суперпластификатор.

E.G. VELICHKO<sup>1</sup>, Yu.S. SHUMILINA<sup>1</sup>, L.N. TALIPOV<sup>1</sup><sup>1</sup>Russia Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia

## MULTI-COMPONENT - THE MAIN FACTOR FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES HIGH STRENGTH CONCRETE

**Abstract.** The prospects and problems of multicomponent multilevel optimization of the dispersed composition of self-compacting concrete are considered with the aim of significantly increasing its construction and technical properties, with a minimum content of binder. Theoretical and practical principles have been developed for the design of disperse-particle size distribution of self-compacting concrete mixtures for high-strength concrete, in which various types of dispersed mineral modifiers (MM) are used, including fly ash of thermal power plants.

Effective MMs for self-compacting concrete mixtures are differently dispersed granular blast furnace slag, fly ash of thermal power plants and silica fume, which create a dense packing structure

*of particles of a multicomponent binder with a low degree of disorder and ensure a decrease in the consumption of Portland cement in concrete up to 50% and higher.*

*With such a choice of the type and parameters of MM, self-compacting concrete mixtures are characterized by lower water content, high viscosity and a low level of ultimate shear stress, ensuring its high-quality compaction. To study the properties and structure of concrete, quartz sand with  $M_k - 2.58$ , granite crushed stone fr. 5-10 mm, Portland cement of class CEM I 52.5 N, finely dispersed granulated blast furnace slag, fly ash of thermal power plants, micro-silica and superplasticizer Glenium 430. For a uniform course of the pozzolanic reaction, a finely dispersed cement fraction was used in each micro-volume. Research methods: the shape and size of the dispersed particles of the components were determined by a laser analyzer, the mobility of the concrete mix in accordance with GOST 10181-2014, the compressive strength of concrete in accordance with GOST 10180-2012. The structure of the cement stone was studied by thermographic and X-ray phase analysis methods.*

**Keywords:** *self-compacting concrete, high-strength, disperse composition, fly ash of thermal power plants, pozzolanic reaction, finely divided slag, superplasticizer.*

## 1 Введение

Развитие строительного комплекса РФ требует постоянного повышения качества бетона и железобетона и совершенствования технологии их производства путем исследования, разработки и внедрения исходных материалов высокого качества, а также автоматизации и роботизации технологических процессов и операций. В частности, расширяется производство и применение высокопрочных и долговечных бетонов, недостатком которых является высокий абсолютный и удельный расход цемента на единицу прочности. Очевидно, что значимыми факторами в производстве бетонов высоких классов являются создание плотной структуры с высокой концентрацией твердой фазы в единице объема и качественное уплотнение бетонной смеси. Повышение плотности бетона может быть достигнуто только путем оптимизации его дисперсно-гранулометрического состава на различных структурных уровнях с целью высокого наполнения ее твердой фазой и низкого водоцементного отношения [1-3], обеспечивающих минимальный расход портландцемента и его высокие строительно-технические свойства.

Перспективным направлением в технологии высокопрочных бетонов является использование самоуплотняющихся бетонных смесей. (self-compacting concrete – SCC), снижающих трудоемкость производства, обеспечивающих высокое качество поверхности готовой продукции и не требующих высококвалифицированной рабочей силы [4-7]. Такие смеси должны характеризоваться низким предельным напряжением сдвига (текучестью) и высоким значением вязкости, предотвращающим расслоение, водоотделение, седиментационные процессы, т.е. повышающей ее однородность и прочность бетона. Оптимальное сочетание означенных противоречивых реологических свойств бетонной смеси облегчает выход вовлеченного в процессе приготовления воздуха, и способствует ее качественному уплотнению. Повышение качества указанных реологических свойств бетонной смеси может обеспечиваться использованием в составе бетона высокодисперсных минеральных модификаторов различного происхождения (микрокремнезем, тонкодисперсный шлак, зола-уноса ТЭЦ и др.), суперводоредуцирующих добавок поликарбонатного типа [8, 9], других видов химических модификаторов, регулирующих вязкость и текучесть бетонной смеси, а также ускорителей и замедлителей схватывания и твердения [5].

Кроме того, для качественного самоуплотнения бетонной смеси необходимо использовать такие технологические приемы, как снижение расхода крупного заполнителя и максимальной крупности его зерен (наиболее предпочтительный размер 5(3)-10 мм), низкое водовязущее отношение [10]. Максимальная текучесть бетонной смеси, и ее качественное самоуплотнение обеспечивается в этом случае практически исключением контактных взаимодействий между зернами заполнителей за счет повышенных расхода цемента и доли (более 0,5) песка в смеси заполнителей. Однако необходимо отметить, что бетоны с

повышенным содержанием цемента характеризуются высоким тепловыделением, значимо увеличивающим кинетическую энергию в начальный период их твердения, что является негативным фактором. По этой причине фиксация частиц гидратных фаз при структурообразовании может происходить в основном в положении дальней (10-7 – 10-8 м) коагуляции, с низкой энергией связи между ними, обеспечивая при этом ее нежелательные значимо высокую рыхлость, микропористость, дефектность и снижение физико-механических свойств [11, 12]. Очевидно, что требуемые реологические свойства бетонной смеси обеспечиваются только при сохранении высокого содержания дисперсной фазы. Повышение содержания дисперсной фазы может быть обеспечено при частичном замещении портландцемента или мелкого заполнителя высокодисперсными минеральными добавками (тонкомолотый доменный гранулированный шлак, зола-уноса ТЭС, микрокремнеземом и др.) [6, 13-15]. Замещение части цемента или мелкого заполнителя ММ различной дисперсности может позволить получать цементную пасту с низким предельным напряжением сдвига без седиментационных процессов, а бетонную смесь с высокой вязкостью, без водоотделения и расслоения. Важным фактором в этом случае является выбор вида, дисперсности, пуццоланической активности и энергетического состояния ММ, обеспечивающих высокую концентрацию твердой фазы в единице объема [1, 2].

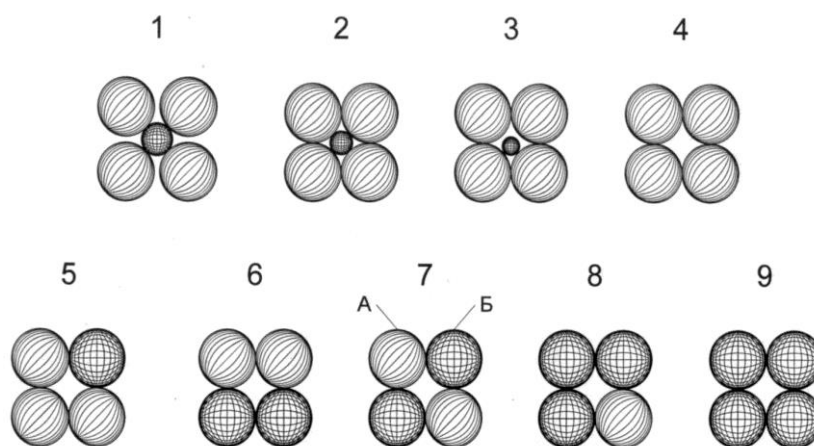
При этом максимально плотная упаковка частиц и зерен цементной системы достигается путем использования их с оптимальными дисперсностью и, содержанием для каждого иерархического структурного уровня, при которых каждая последующая более тонкодисперсная фракция распределяется в основном с максимальным наполнением межчастичных или межзерновых пустот менее дисперсной [2].

Предполагая, физическую модель в виде частиц шарообразной формы, а элементарную ячейку частиц клинкерного компонента в виде простой кубической упаковки частиц одного диаметра (рисунок 1, поз. 2) [2] определим наиболее рациональные параметры (дисперсность, содержание) применения различных видов ММ в многокомпонентной цементной системе, обеспечивающие повышение ее плотности, или хотя бы сохраняющие ее на исходном уровне (рисунок 1, поз. 4). Очевидно, что таких уровней по дисперсности три. Первая – оптимальная (рисунок 2, поз. 2). Наблюдается уплотнение исходной многокомпонентной системы. Вторая - равнодисперсные частицы клинкерного компонента и минеральной добавки (рисунок 1, поз. 5 – поз. 9). Плотность исходной системы не изменяется. Третья – частицы с дисперсностью на уровне, значимо превышающим дисперсность клинкерного компонента, например, удельной поверхности микрокремнезема (18000-21000 м<sup>2</sup>/кг). В этом случае будет наблюдаться уплотнение исходной системы, путем заполнения микропустот многокомпонентной системы и обволакивания частиц клинкера и относительно грубодисперсных добавок, а образующие цепочки-кластеры высокодисперсных частиц значимо улучшают реологические свойства цементной пасты и бетонной смеси. Таким образом, имеется только три уровня дисперсности ММ, функционально связанные с дисперсностью клинкерного компонента и собственной пуццоланической и/или химической активностью, которые могут обеспечивать прочность многокомпонентной цементной системы и ее другие строительные-технические свойства на максимальном уровне.

Для наполнения первого уровня межчастичных пустот применяется тонкодисперсный ММ (например, доменный гранулированный шлак и др.), в количестве 18-25% массы цемента с оптимальной дисперсностью, в среднем на 150 м<sup>2</sup>/кг, превышающий удельную поверхность портландцемента [2]. Его частицы вследствие оптимальной дисперсности и наличия мозаично распределенных разноименно заряженных минералов на поверхности и электростатического взаимодействия с частицами клинкера самопроизвольно объемно ориентируются и однородно с высокой энергией связи с ними будут фиксироваться в его межчастичных пустотах. Для второго уровня - при равной дисперсности клинкерного компонента и ММ рациональное содержание его может быть равным 25-75%, а для третьего

определяется экспериментально и должно быть незначительным [2]. Для высокопрочных бетонов наиболее предпочтительные поз. 5 и поз.7 (рисунок 2), т. е. теоретическое содержание ММ в многокомпонентном вяжущем может приниматься в количестве 25 или 50%.

В реальных системах конгломератного или композитного типа строения и особенно при наличии разномодальных ММ имеется вероятность того, что две или большее количество дисперсных частиц ММ могут объединиться, и будут представлять собой отдельный агрегат [2, 13]. В таких микрообъемах цементных систем пуццолановая реакция практически не протекает, и они представляют собой псевдопоры размером 5 -7 мкм (случай трех частиц) и 0,5-1,5 мкм (двух частиц). Означенные дефекты структуры вносят значимый вклад в снижение прочности, морозостойкости, деформативных характеристик цементного камня, например, пуццолановый и шлакопортландцемент.



**Рисунок 1 – Геометрия теоретически возможных схем частиц клинкерного компонента (КК) и минеральных модификаторов (ММ): А –КК; Б – ММ:**

*1 – дисперсность ММ меньше оптимальной; 2 – то же оптимальная; 3 - больше оптимальной; 4 - 9 – частицы КК и ММ равной дисперсности*

Выбор материалов для однородного распределения частиц на различных уровнях структуры по дисперсности и содержанию с целью значимого снижения расхода клинкерного компонента и формирования более упорядоченного строения должен обеспечивать или однородное протекание процесса гидратации их, или пуццолановой реакции в каждом микрообъеме многокомпонентной цементной системы. Кроме того, для получения высокой прочности таких систем дисперсные частицы всех уровней должны иметь высокие модули упругости и наиболее целесообразно совпадающие по значению, обеспечивая их более однородное напряженное состояние, в т.ч. при подводе к системе энергии или вещества [2]. Уровень допускаемой подводимой энергии к материалу в этом случае увеличивается.

Таким образом, синтез многокомпонентной цементной системы с многоуровневой разномодальной модификацией структуры наиболее целесообразно осуществлять с использованием следующих принципиальных положений.

Объем компонентов многокомпонентного вяжущего определяется по методу абсолютных объемов, а дисперсные структурные уровни могут быть синтезированы следующим образом. Например, первый уровень в виде портландцемента с дисперсностью 300 - 350 м<sup>2</sup>/кг и менее с целью обеспечения длительного сохранения прочных с высоким модулем упругости реликтов частиц клинкера в цементном камне. Для наполнения первого уровня межчастичных пустот портландцемента применяется тонкодисперсный доменный гранулированный шлак в количестве 20-25% массы цемента с оптимальной дисперсностью 450-500м<sup>2</sup>/кг [2]. Для второго уровня, например, может быть использована зола-уноса ТЭС с удельной поверхностью 320-380см<sup>2</sup>/кг в количестве 25%. т. е. для реализации поз 5,

рисунок 2. Зола-уноса вследствие сферической оплавленной формы частиц обладает низкой водопотребностью и значительно улучшает текучесть бетонной смеси и повышает ее вязкость за счет высокой энергии связи с частицами клинкера и тонкодисперсного шлака.

Для третьего - микрокремнезем - 2-6% - 18000-21000 м<sup>2</sup>/кг, способствующий вследствие наличия небольшого количества частиц нанометрового уровня стабилизации структуры цементного камня и фиксации вследствие молекулярного отбора частиц гидратных фаз с высокой энергией связи в положении ближней коагуляции, значительно повышающих ее плотность [7, 8, 13, 16], а также образованию за счет пуццолановой реакции прочных вторичных низкоосновных гидросиликатных фаз. Это связано также с тем, что высокодисперсный аморфный диоксид кремнезема, взаимодействуя с гидроксидом кальция, образует практически в процессе приготовления бетонной смеси, волокнистые гидросиликаты кальция нанометрового уровня, которые создают структурные цепочки-агломерации, способствующие кластерообразованию частиц гидратных фаз в высокоплотной упаковке. Оптимальное содержание микрокремнезема в этом случае будет незначительным и определяются экспериментально.

С учетом возможного образования агрегатов ММ необходимо использование высокодисперсного портландцемента в количестве 4 - 12% с удельной поверхностью 900 - 1100 м<sup>2</sup>/кг [1,2], обеспечивающий однородное протекание реакций гидратации или пуццолановой реакции во всех микрообъемах, содержащих минеральные модификаторы.

## 2 Материалы и методы

Исследования проводились с целью оценки влияния использования золы-уноса ТЭС Черепетской ГРЭС на реологические и технологические свойства самоуплотняющейся бетонной смеси и прочность высокопрочного бетона, содержащего разнодисперсные различного вида ММ (тонкодисперсный доменный шлак, микрокремнезем и тонкодисперсную фракцию цемента с удельной поверхностью 980 м<sup>2</sup>/кг). Дисперсность портландцемента и золы ТЭС находятся на одном уровне и составляют 330 -350 м<sup>2</sup>/кг, т.е. реализуется поз.5, рисунок 1, а тонкодисперсного шлака – 480 м<sup>2</sup>/кг (рисунок 1, поз. 2) [2]. Содержание микрокремнезема принималось равным 3%. При таких параметрах разнодисперсных ММ представляется возможным использовать их в количестве до 50 %, в том числе различных видов, для замещения эквивалентной части портландцемента и мелкого заполнителя без образования их агрегатов.

Приготовление бетона осуществлялось с использованием в качестве мелкого заполнителя песка I класса с Мк = 2,58 Вяземского щебеночного завода, гранитного щебня фр. 5-10 мм с маркой по дробимости М1400 месторождения Липпесюрья Карелии, портландцемента класса ЦЕМ I 52,5Н с удельной поверхностью 330 м<sup>2</sup>/кг филиала ООО «ХайльдербергЦемент Рус» пос. Новогуровский Тульской области. Расход портландцемента принимался равным 420 кг/м<sup>3</sup> бетона, а его тонкодисперсной фракции с удельной поверхностью 980 м<sup>2</sup>/кг - 6% массы многокомпонентного цемента [17]. В качестве суперпластификатора применялся Glenium 430 (ООО «БАСФ-Строительные системы») в количестве 0,67% массы многокомпонентного цемента (портландцемент+тонкодисперсный шлак+ зола-уноса). Применялись следующие методы исследований: форма и размер дисперсных частиц компонентов определялись лазерным анализатором, подвижность бетонной смеси по ГОСТ 10181-2014, прочность бетона на сжатие по ГОСТ 10180-2012. Структура цементного камня изучалась применением термографического и рентгенофазового методов анализа.

## 3 Результаты исследования и их анализ

Исследование структуры цементного камня с использованием растровой микроскопии с микроанализом показали, что частицы тонкомолотого доменного гранулированного шлака с оптимальными параметрами однородно (коэффициент вариации 0,5%) распределяются в матрице многокомпонентного цементного камня. Такие параметры компонентов первого

иерархического уровня микроструктуры обеспечивают значимое снижение ее исходной межчастичной пустотности (до 9%), высокий уровень наполнения ее твердой фазой, раннюю активацию реакций гидратации минералов шлака, а также наличие высокопрочных реликтов частиц клинкера. Установлено также, что комплексное применение тонкодисперсных доменного гранулированного шлака, микрокремнезема и клинкерного компонента снижают объем межчастичной пустотности многокомпонентного вяжущего до 13,6 %.

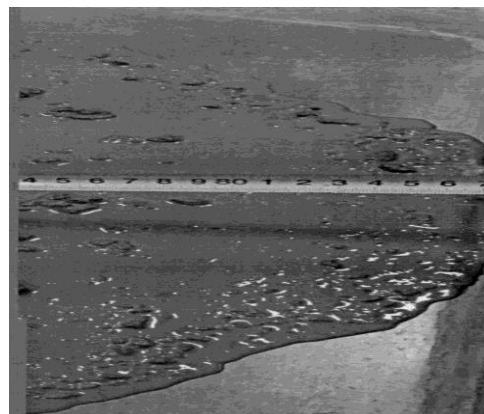
Использование золы – уноса в количестве 20-24% снижает НГЦТ относительно контрольного состава на 1-2,5 абс. %, а минимальное значение наблюдается при ее оптимальном содержании - 22% (таблица 1). Очевидно, что уменьшение водопотребности цемента с золой ТЭЦ связано с однородным более упорядоченным распределением ее частиц в упаковке частиц цемента, а также с их сферической оплавленной формой.

Таблица 1 - Свойства цементной пасты и бетона с золой-уноса ТЭС

№ п/п	Содержание золы, %	НГЦТ*, %	Состав бетона, кг/м <sup>3</sup>	Распływ конуса, см	Прочность бетона на сжатие, МПа/%, в возрасте, сут.		
					1	2	28
1	20	28	Ц-420; Шлак-130; Зола-121; П-721; Щ –(фр.5-10мм)-430; микрокремнезем – 20; Ц (980 м <sup>2</sup> /кг) -40; В-182; СП-4,9	88			
	22	27			<u>71,3</u> 48,0	<u>87,3</u> 58,8	<u>148,5</u> 100
	24	28,5					
2	-	-	Ц-420; Шлак=130кг; микрокремнезем – 20; Ц (980 м <sup>2</sup> /кг) -40; П-830; Щ –(фр.5-10мм)-830; В-188; СП-4,9	76	<u>62,8</u> 42,3	<u>78,0</u> 55,2	<u>134,7</u> 90,7

\*.- НГЦТ –нормальная густота цементного теста. Для состава без золы -29,5%.

В составе самоуплотняющейся бетонной смеси зола ТЭС применялась в количестве 22% для замещения эквивалентного количества песка по объему, что позволило редуцировать ее водосодержание на 6 л/м<sup>3</sup>, увеличить распływ конуса на 12 см, при отсутствии раствора– и водоотделения и расслоения, т.е. использование золы значительно улучшило ее реологические и технологические свойства. Очевидно, что в повышение качества бетонной смеси существенный вклад вносит улучшение дисперсно-гранулометрического состава растворной составляющей бетона. На поверхности бетонной смеси с распльвом конуса (РК) 88 см наблюдаются равномерно распределенные зерна крупного заполнителя, подтверждающие ее высокие вязкость и текучесть (рисунок 2).



*Рисунок 2 - SCC с РК = 88см*

Высокое качество самоуплотняющейся бетонной смеси с золой ТЭС, увеличение глубины протекания пуццолановой реакции с образованием дополнительного количества прочных низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(I), а также незначительное редуцирование водосодержания обеспечили повышение прочности бетона на 3,6-9,7 %.

Для оценки качества структуры были выполнены термографические и рентгенофазовые исследования образцов бетона в возрасте 28 суток без золы и с ее

содержанием в количестве 22%. Структура бетона с комплексом ММ, включающим золу-уноса отличается значимо меньшим (на 13,6%) содержанием портландита, а степень гидратации портландцемента составляет 80 -82 %, превышая аналогичный показатель для контрольного состава (без золы) на 8-12%, подтверждая его более высокую прочность.

#### 4 Выводы

Разработаны теоретические и практические основы проектирования дисперсно-гранулометрического составов самоуплотняющихся бетонных смесей для высокопрочных бетонов, в которых используются различные виды разнодисперсных ММ, оптимизирующих его структуру на строго определенных иерархических уровнях.

Многоуровневая дисперсно-гранулометрическая в комплексе с химической модификация состава самоуплотняющихся бетонных смесей обеспечивает получение высокопрочных бетонов с минимальным абсолютным и удельным на единицу прочности расходом портландцемента и высокими физико-механическими показателями. Эффективными ММ для этих целей являются разнодисперсные доменный гранулированный шлак и микрокремнезем, а также зола-уноса ТЭС с дисперсностью, равной удельной поверхности портландцемента, и создающие плотную структуру упаковки частиц многокомпонентного вяжущего с меньшей степенью неупорядоченности и обеспечивающие снижение расхода портландцемента в бетоне до 50% и более. Прочность бетона только от применения золы-уноса ТЭС взамен эквивалентной части мелкого заполнителя увеличивается на 3,6-9,7 %.

Целесообразным является использование разнодисперсной клинкерной составляющей, обеспечивающей повышение концентрации твердой фазы в единице объема, однородное протекание реакций гидратации минералов клинкера и пуццолановой реакции во всех микрообъемах многокомпонентной цементной системы, а также наличие прочных крупных размеров реликтов частиц клинкера, вносящих значимый вклад в интегральную прочность высокопрочного бетона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Величко Е.Г., Дыкин И.В., Еремин А.В. Многоуровнево-модифицированные цементные системы // Вестник гражданских инженеров. 2016. № 4 (57). С. 111–114.
2. Величко Е.Г., Белякова Ж.С. Физико-химические и методологические основы получения многокомпонентных систем оптимизированного состава // Строительные материалы. 1996. № 3. С. 27–30.
3. Leng F.F. Destruction of composites with dispersed particles in a brittle matrix // Composite material. Destruction and fatigue. 1978. №5.
4. Collepardi M. Self-Compacting Concrete: What is New // Proceedings of Seventh CANMET, ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. 2003. Pp. 1-16.
5. Калашников В.И. Расчет составов высокопрочных самоуплотняющихся бетонов // Строительные материалы. 2008. № 10. С. 4–6.
6. Шестернин А.И., Коровкин М.О., Ерошкина Н.А. Основы технологии самоуплотняющихся бетонов // Молодой ученый. 2015. № 6 (86). С. 226–228.
7. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. Сер. Нанотехнология. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 309 с.
8. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980.
9. Тарасеева Н.И., Воскресенский А.В., Тарасеева А.С. Роль безотходных технологий в расширении сырьевой базы для получения эффективных модифицирующих добавок и активных наполнителей в цементные растворы и бетоны // Новый университет. Сер.: Технические науки. 2014. № 10 (32).
10. Калашников В.И. Промышленность нерудных строительных материалов и будущее бетонов // Строительные материалы. 2008. № 3. С. 20–23.
11. Суздальцев О.В., Калашников В.И., Мороз М.Н., Сехпосян Г.П. Новые высокоэффективные бетоны // Новый университет. Сер.: Технические науки. 2014. № 7–8 (29–30).
12. Horst G., Joerg R. Self compacting concrete – another stage in the development of the 5 – component system of concrete // Beton technische Berichte (Concrete Technology Reports), Verein Deutscher Zementwerke. 2001. Pp. 39-48.

13. Исаева Ю.В., Величко Е.Г., Касумов А.Ш. Оптимизация структуры сверхлегкого цементного раствора с учетом геометрических и физико-механических характеристик компонентов // *Строительные материалы*. 2015. № 8. С. 84-87.
14. Яковлев Г.И., Федорова Г.Д., Полянских И.С. Высокопрочный бетон с дисперсными добавками // *Промышленное и гражданское строительство*. 2017. № 2. С. 35–42.
15. Яковлев Г.И., Гинчицкая Ю.Н., Кизиниевич О., Кизиниевич В., Гордина А.Ф. Влияние дисперсий многослойных углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики и структуру строительной керамики // *Строительные материалы*. 2016. № 1. 8. С. 20-29. DOI: 10.31659/0585-430X-2016-740-8-25-29.
16. Talipov L., Velichko E. Polymer additives for cement systems based on polycarboxylate ethers // *Advances in Intelligent Systems and Computing*. 2019. Pp. 939-946. DOI: 10.1007/978-3-030-19868-8\_93.
17. Величко Е.Г., Шумилина Ю.С. К проблеме формирования дисперсного состава и свойств высокопрочного бетона // *Вестник МГСУ*. 2020. Т. 15. С. 235-243. DOI: 10.22227/1997-0935.2020.2.235-243.

## REFERENCES

1. Velichko Ye.G., Dykin I.V., Yeremin A.V. Mnogourovnevo-modifitsirovannyye tsementnyye sistemy [Multilevel-modified cement systems]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*. 2016. No 4 (57). Pp. 111–114.
2. Velichko Ye.G., Belyakova ZH.S. Fiziko-khimicheskiye i metodologicheskiye osnovy polucheniya mnogokomponentnykh sistem optimizirovannogo sostava [Physicalchemical and methodological bases for production multicomponent cement systems of optimized composition]. *Stroitel'nyye materialy*. 1996. No 3. Pp. 27–30.
3. Leng F.F. Destruction of composites with dispersed particles in a brittle matrix. *Composite material. Destruction and fatigue*. 1978. No 5.
4. Collepardi M. Self-Compacting Concrete: What is New. Proceedings of Seventh CANMET, ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete. 2003. Pp. 1-16.
5. Kalashnikov V.I. Raschet sostavov vysokoprochnykh samouplotnyayushchikhsya betonov [The calculation of the compositions of high-strength self-compacting concrete]. *Stroitel'nyye materialy*. 2008. No 10. Pp. 4–6.
6. Shesternin A.I., Korovkin M.O., Yeroshkina N.A. Osnovy tekhnologii samouplotnyayushchikhsya betonov [Properties of a thin filler for concrete of broken reinforced concrete structures.]. *Molodoy uchenyy*. 2015. No 6 (86). Pp. 226–228.
7. Melikhov I.V. Fiziko-khimicheskaya evolyutsiya tverdogo veshchestva. Ser. Nanotekhnologiya [Physicochemical evolution of solids]. Moscow: BINOM, Laboratoriya znaniy, 2006. 309 p.
8. Ur'yev N.B. Vysokokontsentrirrovannyye dispersnyye sistemy [Highly concentrated dispersed systems]. Moskva: Khimiya, 1980.
9. Taraseyeva N.I., Voskresenskiy A.V., Taraseyeva A.S. Rol' bezotkhodnykh tekhnologiy v rasshirenii syr'yevoy bazy dlya polucheniya effektivnykh modifitsiruyushchikh dobavok i aktivnykh napolniteley v tsementnyye rastvory i betony [Role of non-waste technology in the source of raw materials for obtaining effective modifiers and active filler in cement mortars and concretes]. *Novyy universitet. Ser.: Tekhnicheskiye nauki*. 2014. No 10 (32).
10. Kalashnikov V.I. Promyshlennost' nerudnykh stroitel'nykh materialov i budushcheye betonov [Non-metallic building materials industry and the future of concrete]. *Stroitel'nyye materialy*. 2008. No 3. Pp. 20–23.
11. Suzdal'tsev O.V., Kalashnikov V.I., Moroz M.N., Sekhposyan G.P. Novyye vysokoeffektivnyye betony [New high-performance concretes]. *Novyy universitet. Ser.: Tekhnicheskiye nauki*. 2014. No 7–8 (29–30).
12. Horst G., Joerg R. Self compacting concrete – another stage in the development of the 5 – component system of concrete. *Beton technische Berichte (Concrete Technology Reports), Verein Deutscher Zementwerke*. 2001. Pp. 39-48.
13. Isayeva YU.V., Velichko Ye.G., Kasumov A.SH. Optimizatsiya struktury sverkhlegkogo tsementnogo rastvora s uchetom geometricheskikh i fiziko-mekhanicheskikh kharakteristik komponentov [Optimization of ultra-light cement mortar with due regard for geometrical and physical and mechanical characteristics of components]. *Stroitel'nyye materialy*. 2015. No 8. Pp. 84-87.
14. Yakovlev G.I., Fedorova G.D., Polyanskikh I.S. Vysokoprochnyy beton s dispersnymi dobavkami [High-strength concrete with disperse additive]. *Promyshlennoye i grazhdanskoye stroitel'stvo*. 2017. No 2. Pp. 35–42.
15. Yakovlev G.I., Ginchitskaya YU.N., Kiziniyevich O., Kiziniyevich V., Gordina A.F. Vliyaniye dispersiy mnogoslonykh uglerodnykh nanotrubok na fiziko-mekhanicheskiye kharakteristiki i strukturu stroitel'noy keramiki [Influence of dispersions of multilayer carbon nano-tubes on physical-mechanical characteristics and structure of building ceramic]. *Stroitel'nyye materialy*. 2016. № 1. 8. S. 20-29. DOI: 10.31659/0585-430X-2016-740-8-25-29.
16. Talipov L., Velichko E. Polymer additives for cement systems based on polycarboxylate ethers. *Advances in Intelligent Systems and Computing*. 2019. Pp. 939-946. DOI: 10.1007/978-3-030-19868-8\_93.
17. Velichko Ye.G., Shumilina YU.S. K probleme formirovaniya dispersnogo sostava i svoystv vysokoprochnogo betona [On the problem of the formation of dispersed composition and properties of high-strength concrete]. *Vestnik MGSU*. 2020. Т. 15. Pp. 235-243. DOI: 10.22227/1997-0935.2020.2.235-243.

**Информация об авторах**

**Величко Евгений Георгиевич**

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия,  
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных материалов и материаловедения.  
E-mail: [VelichkoEG@gic.mgsu.ru](mailto:VelichkoEG@gic.mgsu.ru)

**Шумилина Юлия Сергеевна**

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия,  
преподаватель кафедры строительных материалов и материаловедения.  
E-mail: [ShumilinaYS@gic.mgsu.ru](mailto:ShumilinaYS@gic.mgsu.ru)

**Талипов Линар Накифович**

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия,  
аспирант кафедры строительных материалов и материаловедения.  
E-mail: [nakifulu@mail.ru](mailto:nakifulu@mail.ru)

**Information about authors**

**Velichko Evgeniy G.**

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia,  
doctor in tech. sc., prof., prof. of the dep. of building materials.  
E-mail: [VelichkoEG@gic.mgsu.ru](mailto:VelichkoEG@gic.mgsu.ru)

**Shumilina Yuliya S.**

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia,  
lecturer of the dep. of building materials.  
E-mail: [ShumilinaYS@gic.mgsu.ru](mailto:ShumilinaYS@gic.mgsu.ru)

**Talipov Linar N.**

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia,  
post-graduate student of the dep. of building materials.  
E-mail: [nakifulu@mail.ru](mailto:nakifulu@mail.ru)

ВУ КИМ ЗИЕН<sup>1</sup>, С.И. БАЖЕНОВА<sup>1</sup>, ТАНГ ВАН ЛАМ<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия<sup>2</sup>Ханойский горно-геологический университет, Ханой, Вьетнам

## ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК, ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ, ДОМЕННОГО ШЛАКА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНОБЕТОНА

**Аннотация.** В статье выполнена оценка совокупного влияния органически-минеральной добавки с суперпластификатором SR 5000F и активной минеральной добавки - золы уноса, шлака доменного и микрокремнезема МК-90 на свойства пенобетона. Расчет пропорций смеси пенобетона производился методом абсолютного объема. Прочность на сжатие и прочность на изгиб пенобетона определяются по российскому стандарту ГОСТ 10180-2012. Пористость пенобетона определяется по американским стандартам ASTM C457-1998.

Результаты исследований показывают, что прочность на изгиб и сжатие полученного пенобетона, составляет от 0,526 до 1,061 МПа и от 1,69 до 8,22 Мпа соответственно. В статье также были получены зависимости между прочностью на сжатие и временем выдержки образцов, прочностью на сжатие и на изгиб. Результаты исследования показали, что использование золы уноса и доменного шлака для замены природного песка в пенобетоне улучшает механические свойства образцов, а использование отходов промышленности ведет к улучшению окружающей среды.

**Ключевые слова:** золы уноса, доменный шлак, пенобетон, прочность на сжатие, прочность на изгиб.

DIEN VU KIM<sup>1</sup>, S.I. BAZHENOVA<sup>1</sup>, LAM TANG VAN<sup>2</sup><sup>1</sup> National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia<sup>2</sup> Hanoi University of Mining and Geology, Ha Noi, Vietnam

## INFLUENCE OF MINERAL ADDITIVES FLY ASH, BLAST FURNACE SLAG ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF FOAM CONCRETE

**Abstract.** The present study evaluated the combined effects of organic-mineral additive based on a superplasticizer SR 5000F and the active mineral additive fly ash, blast furnace slag and silica fume SF-90 on properties of foam concrete.

The calculation of mixture proportions of foam concrete is applied by the absolute volume method. Besides, the compressive strength and flexural strength of foam concrete are determined by Russian standard GOST 10180-2012. The porosity of the foamed concrete is determined by American standards ASTM C457-1998.

The results from experiments show that flexural and compressive strength of the foam concrete obtained respectively, from 0.526 to 1.061 MPa and from 1.69 to 8.22 MPa. The relationship between compressive strength and curing age, compressive and flexural strengths of the FC were also determined in this investigation. The results of this study demonstrated that the use of fly ash and blast furnace slag to replace natural sand could produce foam concrete and environmental protection.

**Keywords:** fly ash, blast furnace slag, foam concrete, compressive strength, flexural strength.

### 1 Введение

Пенобетон представляет собой легкий бетон с пористой структурой, получаемый путем отверждения растворов, включая связующие, мелкие заполнители различного происхождения, воду и пенообразователь [1, 2].

Пенобетон является экономичным, экологически чистым, легким конструкционным материалом, который обеспечивает тепло-звукоизоляцию, а также огнестойкость и устойчивость к воздействию насекомых [2, 3], что очень актуально в условиях влажного климата Вьетнама.

Для Вьетнама керамический кирпич чрезвычайно важный материал в строительной отрасли. Согласно TCVN 1450:2009 [4] керамический кирпич используют для возведения несущих стеновых конструкциях с прочностью на сжатие  $\geq 7,5$  МПа и плотностью  $> 1600$  кг/м<sup>3</sup>. Использование плотного глиняного кирпича при возведении стен зданий утяжеляет конструкцию и приводит к увеличению нагрузки, приходящейся на фундамент. Поэтому использование блоков из легких бетонов вместо глиняных кирпичей способствует снижению нагрузки на первый этаж и основание здания. К тому же такое техническое решение экономически выгодно и ведет к снижению издержек при строительстве фундамента.

Кроме того, во Вьетнаме много тепловых электростанций и металлургических заводов, которые выпускают миллионы тонн промышленных отходов каждый год. По некоторым данным [5, 6] каждый год, металлургическая промышленность выдает около  $45 \div 55$  миллионов тонн шлака, а отходы ТЭС составляют около  $50 \div 60$  миллионов тонн. Поэтому проблема утилизации отходов и использования их в пенобетоне, полученном на местном сырье, имеет важное экономическое, экологическое и социальное значение для Вьетнама.

Целью настоящего исследования стало определение свойств пенобетона с влажной плотностью  $900$  кг/м<sup>3</sup> (влажной плотностью является плотность полученных смесей в естественном состоянии) и прочностью на сжатие  $\geq 7,5$  МПа, зола-унос ТЭС и доменные шлаки Вьетнама.

## 2 Методы и материалы

### 2.1 Материалы

В качестве сырьевых материалов в работе использовали кварцевый песок, зола-унос, доменный гранулированный шлак, микрокремнезем и портландцемент.

Кварцевый песок (П) реки Ло (Вьетнам) с истинной плотностью  $2,66$  г/см<sup>3</sup> и размером частиц от  $0,14$  мм до  $1,25$  мм применялся в качестве мелкого заполнителя в бетонных смесях.

Кроме того, в данной работе использовались зола-унос (ЗУ) ТЭС «Хай Фонг» (Вьетнам) с истинной плотностью  $\rho = 2,34$  г/см<sup>3</sup> и доменный гранулированный шлак (ДШ) завода «Хоа Фат» (Вьетнам) с истинной плотностью  $\rho = 2,29$  г/см<sup>3</sup>. Помимо этого, в качестве добавки в бетонные смеси был использован микрокремнезем SF-90 (МК-90) (Vina Pacific) с  $\rho = 2,15$  г/см<sup>3</sup>, Физико-химические характеристики материалов даны в таблице 1.

Для проведения исследований был взят портландцемент (Ц) ЦЕМ I 42,5Н производства завода «Бут сон» (Вьетнам) с истинной плотностью  $3,10$  г/см<sup>3</sup>. Его свойств приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики материалов

Средний химический состав, % масс.	Ц	ЗУ ТЭС	ДШ	МК-90
SiO <sub>2</sub>	22,56	59,91	35,45	91,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,29	23,29	13,52	2,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,47	5,67	-	2,48
SO <sub>3</sub>	-	0,49	0,14	-
K <sub>2</sub> O	0,61	-	0,28	-
Na <sub>2</sub> O	0,14	-	-	0,56
MgO	2,01	1,45	7,89	-
CaO	63,37	1,68	40,88	0,52
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,50	-
п.п.п.*	2,55	7,51	1,34	2,57
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1100	850	830	760
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	3660	3980	4550	10150

Примечание: п.п.п. - потери при прокаливании

Гранулометрический состав частиц всех сыпучих материалов показаны на рисунке 1.

В качестве пластифицирующей добавки использовали суперпластификатор SR 5000F SilkRoad (SR5000) (Корея), уменьшающей расход воды. Его плотность при температуре  $25 \pm 5^\circ\text{C}$  составляла  $1,1 \text{ г/см}^3$ . Оптимальной дозировкой суперпластификатора является 1,5% от массы портландцемента, что позволяет снизить расход воды в бетонных смесей на 30%.

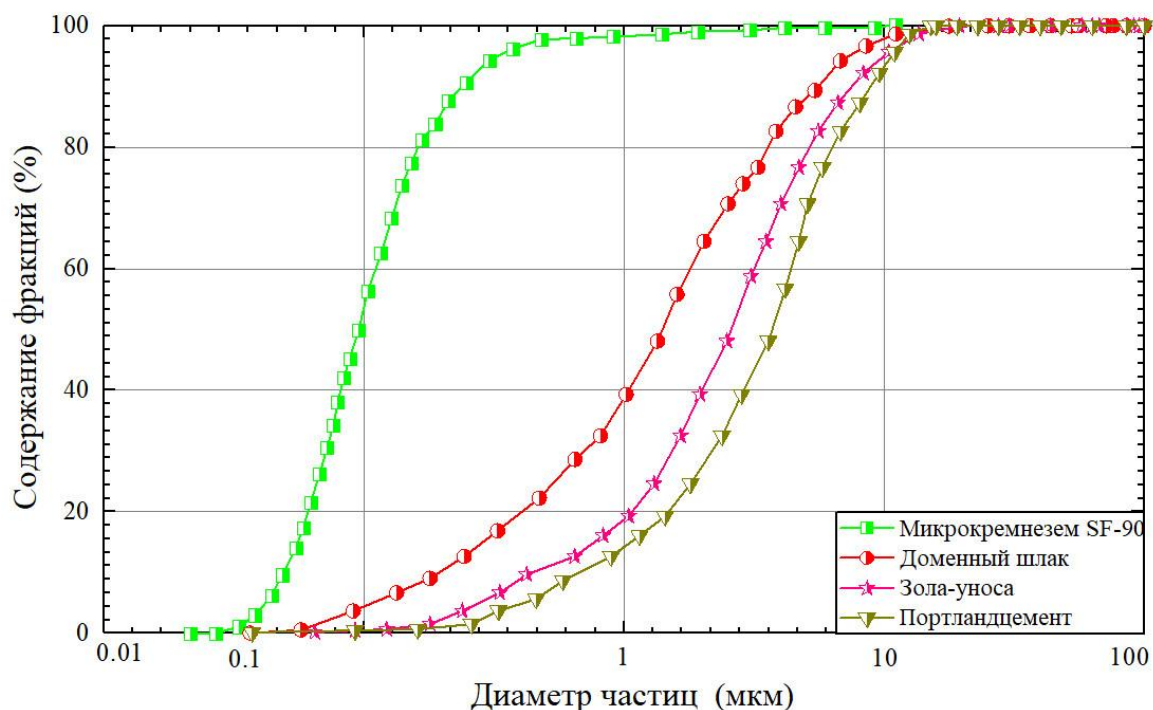


Рисунок 1 – Гранулометрический состав золы-уноса, доменного шлака, микрокремнезема и цемента

Для создания пористой структуры использовался пенообразователь EABASSOC (Пе) с истинной плотностью  $1,02 \text{ г/см}^3$ . В данных исследованиях пенообразователь EABASSOC разбавляли водой в пропорции 2,5% [18].

Пенообразующие свойства, такие как стабильность пены, оценивались методом высокоскоростного перемешивания. Сама методика заключалась в том, что раствор пенообразователя EABASSOC (2,5%) объемом 100 мл помещали в чашку из нержавеющей стали объемом 300 мл и перемешивали при 10000 об/мин в течение 10 минут с помощью лопастной мешалки. Пену переносили в мерную колбу (200 мл) и сразу измеряли объем пены [6]. Стабильность пенообразования рассчитывали по формуле (1):

$$\text{Стабильность пенообразования} = \frac{\text{Объем пены после 10 мин (мл)}}{100 \text{ (мл)}} \times 100\%. \quad (1)$$

Результаты испытаний пенообразователя EABASSOC представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Оценочный тест для пенного агента

Объемная массовая плотность (г/л)	45		
Время теста (часы)	1	2	3
Стабильность пенообразования (%)	92	76	65

Вода затворения для получения бетонной смеси, соответствует требованиям ГОСТ 23732-2011 [7], pH = 7,5;

## 2.2 Пропорции смеси и подготовка образцов

### 2.2.1 Пропорции смеси

Как известно, плотность и прочность являются очень важными свойствами пенобетона. Для пенобетона метод расчета состава смеси заключается в определении ее плотности для эффективного контроля прочности бетона в затвердевшем состоянии.

В настоящем исследовании пропорции компонентов смеси для испытаний пенобетона были получены в соответствии стандартом АСІ-523.3R-93, применяемом в соответствии с методом абсолютного объема и в сочетании с формулами (2) и (3) опубликованными в исследованиях [8 - 10].

$$D_{\text{Пенобетона}} = Ц + П + ЗУ + ДШ + МК-90 + SR5000 + В, \quad (2)$$

$$V_{\text{пены}} = K_{\text{ки}} \cdot \left( 1000 - \frac{Ц}{\rho_{Ц}} - \frac{П}{\rho_{П}} - \frac{ЗУ}{\rho_{ЗУ}} - \frac{ДШ}{\rho_{ДШ}} - \frac{МК-90}{\rho_{МК-90}} - \frac{SR5000}{\rho_{SR5000}} - \frac{В}{\rho_{В}} \right), \quad (3)$$

где  $D_{\text{Пенобетона}}$  - расчетная влажная плотность образцов пенобетона ( $\text{кг}/\text{м}^3$ );

Ц, П, ЗУ, ДШ, МК-90, SR5000, В – расходы соответственно портландцемента, песка, золы-уноса, доменного шлака, микрокремнезема, суперпластификатора SR5000 и воды ( $\text{кг}$ );

$\rho_{Ц}$ ,  $\rho_{П}$ ,  $\rho_{ЗУ}$ ,  $\rho_{ДШ}$ ,  $\rho_{МК-90}$ ,  $\rho_{SR5000}$  и  $\rho_{В}$  - соответственно, истинные плотности портландцемента, кварцевого песка, золы-уноса, доменного шлака, микрокремнезема, суперпластификатора SR5000 и воды ( $\text{кг}/\text{м}^3$ );

$V_{\text{пены}}$  - объем пены ( $\text{м}^3$ );

$K_{\text{ки}}$  - коэффициент избыточности, в данной работе  $K_{\text{ки}} = 1,1$  для пенообразователя EABASSOC (Великобритания) с хорошей стабильностью [11].

Плотность всех испытанных образцов бетона составляла  $900 \text{ кг}/\text{м}^3$ , а прочность на сжатие подобранных составов пенобетона в затвердевшем состоянии составила  $7,5 \div 10 \text{ МПа}$ . Согласно [10], масса портландцемента как  $Ц=350 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

При проектировании состава бетонных смесей учитываются следующие положения:

- Для смесей из пенобетона без суперпластификатора водоцементное отношение должно быть  $В/Ц=0,5$  [12].

- В результате проведенных исследований было определено, что для смесей пенобетона с суперпластификатором SR5000  $В/Ц=0,25$  [13].

- Контрольный состав (По-1) не содержит минеральных добавок (зола-уноса, доменного шлака и кремнезема) и суперпластификатора. В составах пенобетона По-2 и По-3 с  $В/(Ц+МК-90) = 0,5$ , были использованы ДШ и ЗУ для замены 30% песка по массе [6, 14]. В состав пенобетонов По-4, По-5, По-6 и По-7 входит суперпластификатор SR5000 и микрокремнезем МК-90, заменяющий 10% Ц. (по массе)  $В/(Ц+МК-90)$  смеси составило 0,25. Кроме этого в этих составах использовали ДШ и ЗУ для замены 30% и 100% песка по массе [14-17]. Составы пенобетонных смесей приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Составы пенобетонных смесей

п/п	В/Ц	ДШ/ П	ЗУ/ П	SR5000/ Ц	МК-90/ Ц	Ц	П	SR5000	ДШ	ЗУ	МК-90	В	В*	Pe(м3)
По-1 (контроль)	0,5	-	-	-	-	350	375	-	-	-	-	175	175	0,571
По-2	0,5	-	0,3	-	-	350	263	-	-	113	-	175	186,3	0,565
По-3	0,5	0,3	-	-	-	350	263	-	113	-	-	175	197,6	0,564
По-4	0,25	-	0,3	0,015	0,1	315	345	5,25	-	113	35	88	98,8	0,612
По-5	0,25	0,3	-	0,015	0,1	315	345	5,25	113	-	35	88	110,1	0,611
По-6	0,25	-	1,0	0,015	0,1	315	-	5,25	-	458	35	88	133,3	0,594
По-7	0,25	1,0	-	0,015	0,1	315	-	5,25	458	-	35	88	179,1	0,590

Примечание: В(\*) - реальный расход воды на 1 м3 пенобетона (кг), который рассчитывается по формулам (4).

Реальный расход воды на 1 м<sup>3</sup> пенобетона (кг)

$$V(*) = V + \alpha \cdot \text{ЗУ} + \beta \cdot \text{ДШ}, \quad (4)$$

где -  $\alpha$ ,  $\beta$  коэффициент для золы-уноса и доменного шлака, который определялся по общему количеству смачиваемых водой поверхностей минеральных примесей. На основании экспериментальных результатов этой работы, для золы-уноса  $\alpha$  составляет 10% по массе и для доменного шлака  $\beta$  составляет 20% по массе.

### 2.2.2. Подготовка образцов

Портландцемент, песок, золу-унос, доменный шлак и микрокремнезем в сухом состоянии добавляли в смеситель «MasterMix» и перемешивали со скоростью 50 об/мин от 1 до 3 минут при температуре 20°C для получения однородной сухой смеси. Затем добавляли воду и суперпластификатор и перемешивали в течение 2 минут для получения бетонной смеси. Тем временем пенообразователь EABASSOC подавался в генератор. Полученную с помощью генератора пену, впрыскивали в пенобетонный смеситель и перемешивали в течение 1 минуты [18]. Сразу после смешивания пенобетон заливали в форму и выдерживали в статическом состоянии в течение 24 часов.

### 2.3 Методы

Изучение формы и морфологии частиц и физических характеристик материалов методами лазерной гранулометрии.

Для определения состава пенобетонной смеси использовался метод абсолютного объема [19].

Средняя плотность пенобетона ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) была определена путем испытаний образцов - кубиков размером 150x150x150 мм в соответствии с требованиями ГОСТ 12730.1-78.

Прочность на сжатие ( $R_{сж}$ , МПа) пенобетона определяли в возрасте 1, 3, 7, 14 и 28 суток на образцах-кубах размером 150×150×150 мм (рисунок 3), при этом прочность пенобетона на изгиб определялась на образцах-балках размером 100×100×400 мм в возрасте 28 сут (рисунок 2) в соответствии с российским стандартом ГОСТ 10180-2012.



Рисунок 2 - Испытание прочности на изгиб



Рисунок 3 - Испытание прочности на сжатие

Для определения пористости [14] из середины двух (150 × 150 × 150 мм) образцов, которые использовались для испытания на пористость в соответствии с американским стандартом ASTM C457-1998, с использованием алмазного резца Грани были подготовлены пластины размером около 20 × 20 мм с минимальной толщиной около 12 мм. Пластины были вырезаны перпендикулярно литой поверхности, то есть параллельно направлению литья [20]. После сушки при температуре от 105°C до постоянной массы и для обеспечения стабильности пор. Затем, образцы охлаждали в лаборатории в течение 2 дней. Затем образцы пропитывают в растворе ЕРОХУ, полированном с помощью роторного измельчителя в соответствии с американским стандартом ASTM C457-1998. Затем полированные и

очищенные образцы были высушены при комнатной температуре в течение не менее 12 часов перед тестированием [20].

### 3 Результаты и их обсуждение

Механические свойства образцов пенобетона в разном возрасте приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Составы пенобетонных смесей

п/п	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )	Прочность на сжатие в разных возрастах, сутка (МПа)					Прочность на изгиб в возрасте 28 дней (МПа)
		1	3	7	14	28	
По -1 (контроль)	855	0,54	1,03	1,1	1,38	1,69	0,526
По -2	861	0,49	1,17	1,37	1,87	2,46	0,578
По -3	866	0,65	1,23	1,69	2,5	3,23	0,631
По -4	848	1,66	3,61	4,12	5,01	5,53	0,787
По -5	852	1,77	4,01	4,58	5,55	5,91	0,841
По -6	836	2,47	6,76	7,76	8,07	8,22	1,061
По -7	841	2,38	6,37	7,14	7,68	7,89	1,034

Значения прочности при изгибе и прочности на сжатие образцов бетона в возрасте 28 суток находились в диапазоне 0,526÷1,061 МПа и 1,69÷8,22 МПа. Плотность всех образцов пенобетона в сухом состоянии ( $W = 0\%$ ) меньше, чем расчетная влажная плотность ( $W = 100\%$ ), составляющая 900 кг/м<sup>3</sup>.

На рисунках 4 и 5 показана динамика увеличения прочности на сжатие и изгиб соответственно в зависимости от пропорций ЗУ и ДШ в составах пенобетонной смеси. Кроме того, из рисунка 5 видно, что с увеличением прочности на сжатие прочность на изгиб также увеличивается.

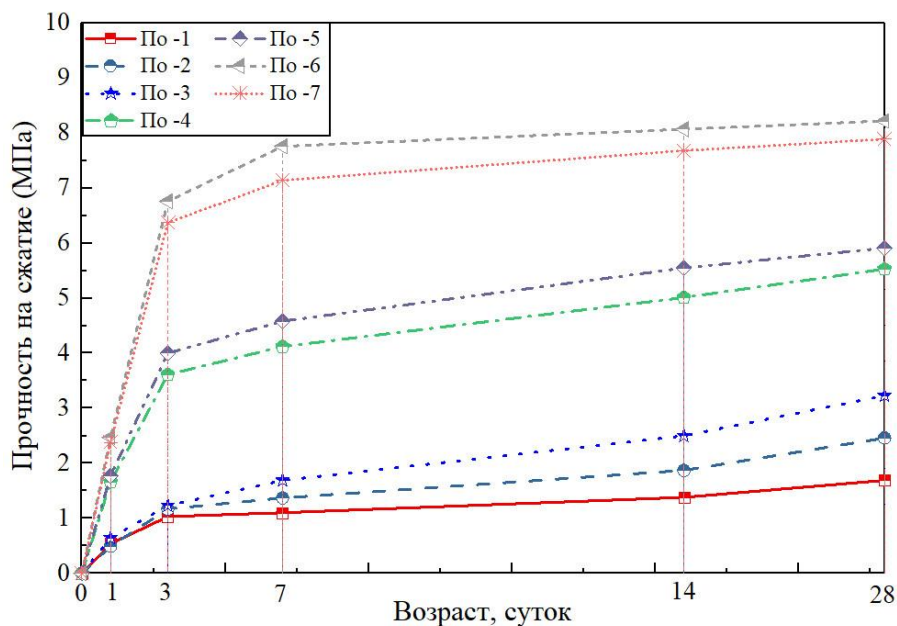


Рисунок 4 – Зависимости прочности пенобетона от возраста образцов

На рисунке 4 показана динамика роста прочности пенобетона на сжатие. При сравнении прочности в возрасте 7 сут. видно, что составы без микрокремнезема (По-1, По-2, По-3) набирают только около 60–70% от прочности при сжатии в возрасте 28 сут, в то время как составы, содержащие микрокремнезем (По-4, По-5, По-6, По-7) имеют прочность почти 85–90% от конечной.

Кроме того, замещение части песка золой-унос или доменным шлаком повышает как прочность при сжатии, так и прочность при изгибе. Это объясняется тем, что зола-унос и доменный шлак обладают высокой пуццолановой активностью, благодаря среднему содержанию в них аморфного диоксида кремния 59,91% и 35,45% соответственно.

Согласно литературным данным [17], известно, что у пенобетона связь между прочностью на сжатие и прочностью на изгиб определяется по следующей формуле:

$$R_{сж} = a \cdot (R_{из})^b, \quad (5)$$

где  $R_{сж}$  - прочность бетона на сжатие (МПа) в возрасте 28 суток;

$R_{из}$  - прочность на изгиб (МПа) в возрасте 28 дней;

$a, b$  – коэффициенты.

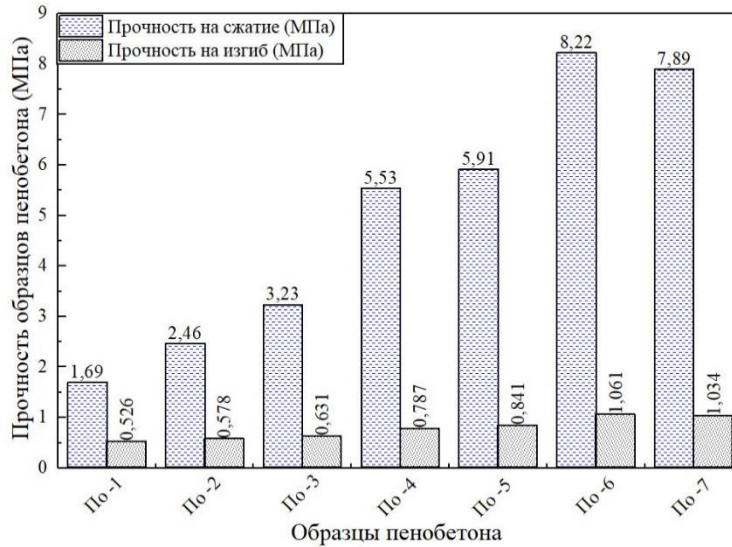


Рисунок 5 – Средние значения прочности на сжатие и изгиб образцов пенобетона в возрасте 28 суток

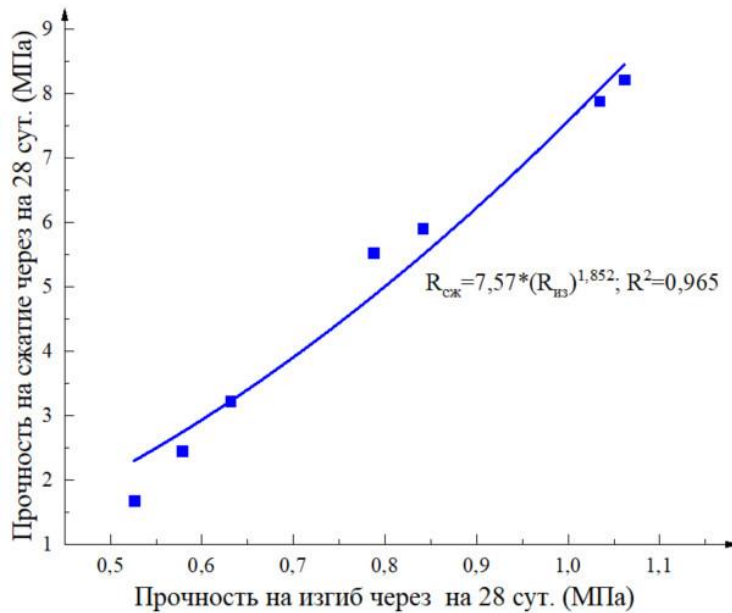


Рисунок 6 – Корреляция прочности на сжатие и изгиб пенобетона

Взаимосвязь между прочностью на сжатие ( $R_{сж}$ , МПа) и прочностью на изгиб ( $R_{из}$ , МПа) для исследованных составов показаны на рисунке 6, при этом формула имеет вид:

$$R_{сж} = 7.57 \cdot (R_{из})^{1.852}, \quad (6)$$

Для выявления зависимости между  $R_{сж}$  и  $R_{из}$ , был взят диапазон прочностей в возрасте 28 суток от 1,69 МПа до 8,22 МПа и от 0,526 МПа до 1,061 МПа. Коэффициент зависимости был определен как  $R^2 = 0,965$ , что указывает на положительную линейную зависимость.

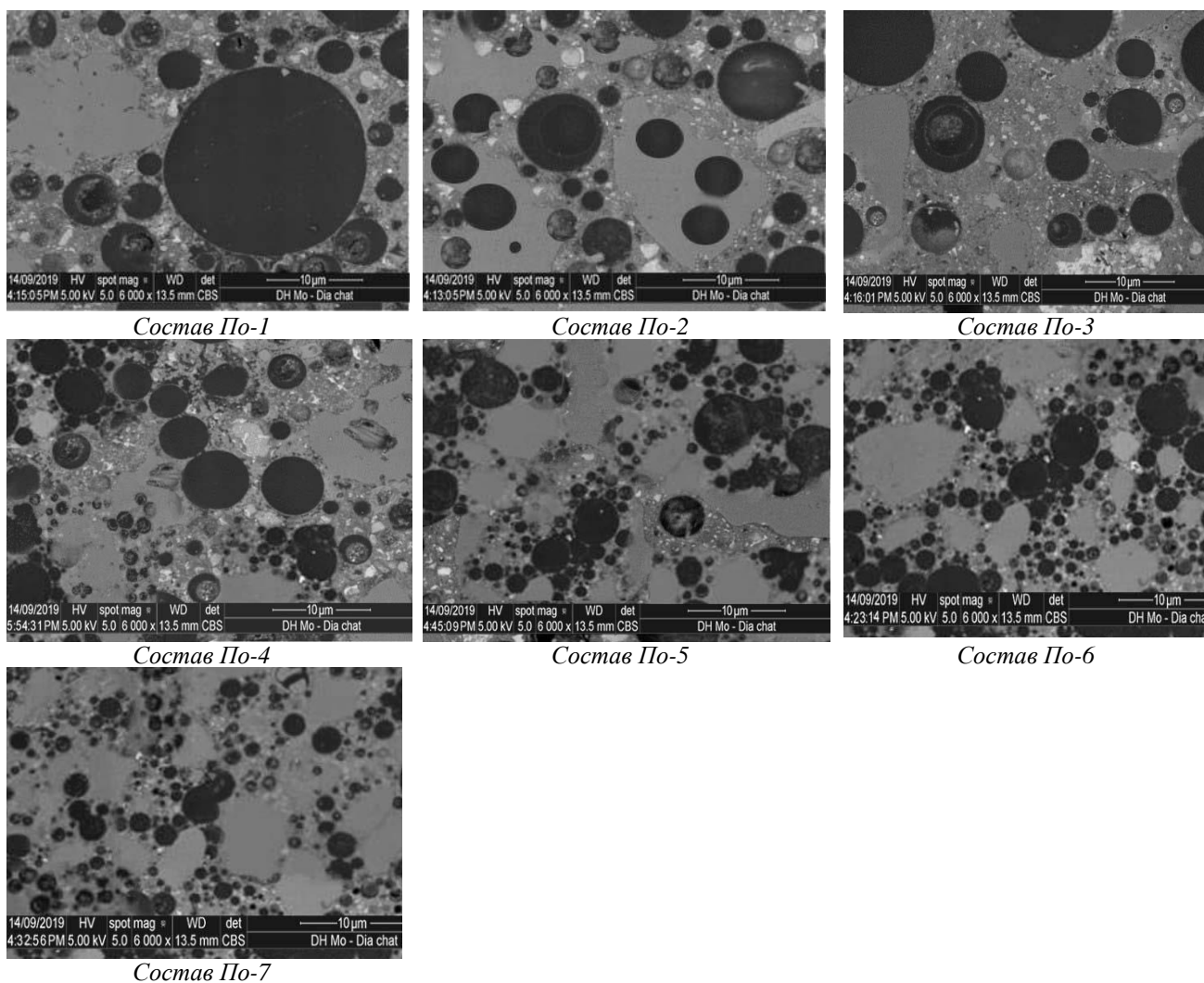


Рисунок 7 – Микроструктура образцов пенобетона

При изучении образцов под микроскопом (рисунок 7) можно видеть, что диаметр пустот сильно изменяется при замене песка на золу-унос и доменный шлак в количестве 30% и 100% по массе, при этом при введении в составы 10% по массе микрокремнезема, поры пенобетона распределяются более равномерно и становятся более округлой формы. Мелкие пузырьки от пенообразования EABASSOC в смесях равномерно распределялись в структуре образцов в процессе перемешивания [11].

#### 4 Выводы

На основании результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- прочность на сжатие пенобетона составов По-6, По-7 (8,22 МПа и 7,89 МПа соответственно) сравнима с прочностью керамического кирпича ( $\geq 7,5$  МПа), что доказывает возможность замены кирпича на блоки из пенобетона;
- блоки из пенобетона обладают пористостью, что обеспечивают хорошую тепло и звукоизоляцию зданий, а их небольшая масса способствует снижению нагрузки на первый этаж и фундамент здания, снижает общую массу конструкций;
- основными источниками загрязнения окружающей среды являются промышленные отходы, поэтому замена песка в пенобетонах на техногенные отходы, может защитить окружающую среду, а также снизить стоимость материала и конструкций в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neville A M. Properties of Concrete. London: Pitman, second edition. 1973.
2. Шахова Л.Д. Технология пенобетона. Теория и практика. М.: Издательство АСВ, 2010. 248 с.
3. Даулетияров М.С., Жанабаев М.Г., Колесников А.С. Исследование состава и свойств цемента для пенобетона // Достижения науки и образования. 2017. № 1 (14). С. 12-13.
4. TCVN 1450:2009. Hollow clay bricks. Vietnam Construction Standards. Ed. Construction. Hanoi. 2019. 9 p.
5. T.V. Lam., N.T. Chuc., N.X. Hung., D.V. Phi., B.I. Bulgakov., S.I. Bazhenova. Effect of natural pozzolan on strength and temperature distribution of heavyweight concrete at early ages. *MATEC Web of Conf.* 2018. Vol. 193. 03024. DOI: 10.1051/mateconf/201819303024.
6. Lam Tang Van, Tho Vu Dinh, Dien Vu Kim, Bulgakov B., Aleksandrova O. and Bazhenova S. Combined Effects of Bottom Ash and Expanded Polystyrene on Light-weight Concrete Properties. *MATEC Web of Conf.* 2018. Vol. 251. 01007. DOI: 10.1051/mateconf/201825101007.
7. ГОСТ 23732-2011. Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 7 с.
8. Ruiwen Kong. Properties of high-strength foam concrete. Singapore: National University of Singapore. 2004. 254 p.
9. Шугуан Х., Чжоу В. Ф. Легкие бетоны. М.: Изд. АСВ, 2016. 304 с.
10. Данг Ши Лан, Критарасов Д.С. Пенобетон с добавлением золы рисовой шелухи // Технологии бетонов. 2006. №2. С.22-27.
11. Zhang J., Jiang N., Li H., Wu C. Study on mix proportion design of cement foam concrete. *IOP Conf. Ser.: MSE.* 2018. Vol. 439. 042053. DOI: 10.1088/1757-899X/439/4/042053
12. Ameer A. H. Properties and Microstructure of Pre-formed Foamed Concretes. Nottingham: University of Nottingham. 256 p.
13. Babu D. S. Mechanical and Deformational Properties and Shrinkage Cracking Behaviour of Lightweight Concretes. Singapore: National University of Singapore. 2008. 289 p.
14. ACI 211.4R-2008. Guide for Selecting Proportions for High-Strength Concrete with Portland Cement and Fly Ash. 2010. 13 p.
15. Isa Y., Ömer Ö., Turhan B. Use of granulated blast-furnace slag in concrete as fine aggregate // *ACI Materials Journal.* 2006. Vol 103. Is. 3. Pp. 203-208. DOI: 10.14359/15854
16. Nataraja M C., Kumar P. G. D. Manu A. S., Sanjay M. C. Use of Granulated Blast Furnace Slag as Fine Aggregate in Cement Mortar // *Int. J. Struct. and Civ. Eng. Research.* 2013. Vol. 2. No. 2.
17. Valcuende M., Benito F., Parra C., Miñano I. Shrinkage of self-compacting concrete made with blast furnace slag as fine aggregate // *Construction and Building Materials.* 76 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.029>
18. Chen B., Wu Z., Liu N. Experimental Research on Properties of High-Strength Foamed Concrete // *J. of Mater. in Civ. Eng.* 2012. 24(1). Pp. 113-118.
19. Баженов Ю.М. Технология бетона. Изд. АСВ. М., 2011. 524 с.
20. ASTM C457-1998. Standard test method for Microscopical Determination of Parameters of the AirVoid System in Hardened Concrete. American Society for Testing and Materials.

REFERENCES

1. Neville A M. Properties of Concrete. London: Pitman, second edition. 1973.
2. Shakhova L.D. Tekhnologiya penobetona. Teoriya i praktika [Technology of foam concrete. Theory and practice]. Moscow: Publishing house ASV, 2010. 248 p.
3. Dauletiyarov M.S., Zhanabayev M.G., Kolesnikov A.S. Issledovaniye sostava i svoystv tsementa dlya peno-betona [The study of the composition and properties of cement for foam concrete]. *Dostizheniya nauki i obrazovaniya.* 2017. No 1 (14). Pp. 12-13.
4. TCVN 1450:2009. Hollow clay bricks. Vietnam Construction Standards. Ed. Construction. Hanoi. 2019. 9 p.
5. T.V. Lam., N.T. Chuc., N.X. Hung., D.V. Phi., B.I. Bulgakov., S.I. Bazhenova. Effect of natural pozzolan on strength and temperature distribution of heavyweight concrete at early ages. *MATEC Web of Conf.* 2018. Vol. 193. 03024. DOI: 10.1051/mateconf/201819303024.
6. Lam Tang Van, Tho Vu Dinh, Dien Vu Kim, Bulgakov B., Aleksandrova O. and Bazhenova S. Combined Effects of Bottom Ash and Expanded Polystyrene on Light-weight Concrete Properties. *MATEC Web of Conf.* 2018. Vol. 251. 01007. DOI: 10.1051/mateconf/201825101007.
7. Standard of RF GOST 23732-2011. Water for concrete and mortar. Technical conditions. Moscow: Standartinform. 2014. 7 p. (rus)

8. Ruiwen Kong. Properties of high-strength foam concrete. Singapore: National University of Singapore. 2004. 254 p.
9. Shuguan H., Zhou V.F. Legkiye betony [Lightweight concrete]. Moscow: Publishing ASV, 2016. 304 p. (rus)
10. Dang Shi Lan, Kritarasov D.S. Penobeton s dobavleniyem zoly risovoy shelukhi [Foam concrete with the addition of rice husk ash]. Tekhnologii betonov. 2006. No 2. Pp. 22-27
11. Zhang J., Jiang N., Li H., Wu C. Study on mix proportion design of cement foam concrete. *IOP Conf. Ser.: MSE*. 2018. Vol. 439. 042053. DOI: 10.1088/1757-899X/439/4/042053
12. Ameer A. H. Properties and Microstructure of Pre-formed Foamed Concretes. Nottingham: University of Nottingham. 256 p.
13. Babu D. S. Mechanical and Deformational Properties and Shrinkage Cracking Behaviour of Lightweight Concretes. Singapore: National University of Singapore. 2008. 289 p.
14. ACI 211.4R-2008. Guide for Selecting Proportions for High-Strength Concrete with Portland Cement and Fly Ash. 2010. 13 p.
15. Isa Y., Ömer Ö., Turhan B. Use of granulated blast-furnace slag in concrete as fine aggregate. *ACI Materials Journal*. 2006. Vol 103. Is. 3. Pp. 203-208. DOI: 10.14359/15854
16. Nataraja M C., Kumar P. G. D. Manu A. S., Sanjay M. C. Use of Granulated Blast Furnace Slag as Fine Aggregate in Cement Mortar. *Int. J. Struct. and Civ. Eng. Research*. 2013. Vol. 2, No. 2.
17. Valcuende M., Benito F., Parra C., Miñano I. Shrinkage of self-compacting concrete made with blast furnace slag as fine aggregate. *Construction and Building Materials*. 76 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.029>
18. Chen B., Wu Z., Liu N. Experimental Research on Properties of High-Strength Foamed Concrete. *J. of Mater. in Civ. Eng.* 2012. 24(1). Pp. 113-118.
19. Bazhenov Yu.M. Tekhnologiya betona [Concrete technology]. Moscow: Publishing ASV, 2011. 524 p. (rus)
20. ASTM C457-1998. Standard test method for Microscopical Determination of Parameters of the AirVoid System in Hardened Concrete. American Society for Testing and Materials.

#### Информация об авторах

##### **Ву Ким Зиеп**

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия, аспирант кафедры «Технологии вяжущих веществ и бетонов».

E-mail: [kimdienxdb@gmail.com](mailto:kimdienxdb@gmail.com)

##### **Баженова Софья Ильдаровна**

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии вяжущих веществ и бетонов».

E-mail: [BazhenovaSI@mgsu.ru](mailto:BazhenovaSI@mgsu.ru)

##### **Танг Ван Лам**

Ханойский горно-геологический университет, Ха Ной, Вьетнам.

кандидат технических наук, кафедры «Факультет гражданского строительства».

E-mail: [lamvantang@gmail.com](mailto:lamvantang@gmail.com)

#### Information about authors

##### **Vu Kim Dien**

National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, postgraduate student, Department of Technologies of Cohesive Materials and Concretes.

E-mail: [kimdienxdb@gmail.com](mailto:kimdienxdb@gmail.com)

##### **Bazhenova Sofya I.**

National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, candidate, Associate Professor of Department of Technologies of Cohesive Materials and Concretes.

E-mail: [BazhenovaSI@mgsu.ru](mailto:BazhenovaSI@mgsu.ru)

##### **Tang Van Lam**

Hanoi University of Mining and Geology, Ha Noi, Vietnam, candidate of Faculty of Civil Engineering.

E-mail: [lamvantang@gmail.com](mailto:lamvantang@gmail.com)

Е.С. ГЛАГОЛЕВ<sup>1</sup>, В.С. ЛЕСОВИК<sup>1</sup>, Н.В. ЧЕРНЫШЕВА<sup>1</sup>, Е.Н. ЛЕСНИЧЕНКО<sup>1</sup><sup>1</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия

## ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВА КГВ С МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКОЙ ОПОКОВИДНОГО МЕРГЕЛЯ

**Аннотация.** В статье рассматривается возможность получения композиционных гипсовых вяжущих (КГВ) для 3D аддитивных технологий строительства. В качестве активной минеральной добавки предлагается карбонатно-кремнистая порода – опоковидный мергель (ОМ), который содержит в своем составе рентгеноаморфные вещества, определяющие его гидравлическую активность при взаимодействии с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция и других новообразований, уплотняющих микроструктуру твердеющей матрицы и, как следствие, повышающих стабильность композиций. Приведены основные характеристики опоковидного мергеля. Процессы структурообразования КГВ имеют свои особенности. С участием ОМ происходит связывание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и вывод его из сферы реакции. Ускоряется гидролиз клинкерных минералов, одновременно увеличивается количество низкоосновных гидросиликатов кальция типа  $\text{CSH}(B)$ , что положительно сказывается на начальной прочности затвердевшего КГВ.

**Ключевые слова:** композиционное гипсовое вяжущее, опоковидный мергель, физико-механические свойства.

Ye.S. GLAGOLEV<sup>1</sup>, V.S. LESOVIK<sup>1</sup>, N.V. CHERNYSHEVA<sup>1</sup>, Ye.N. LESNICHENKO<sup>1</sup><sup>1</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia

## COMPOSITE GYPSUM BINDER WITH THE MINERAL ADDITIVE OF THE OPOCAID MARGEL

**Abstract.** The article discusses the possibility of obtaining composite gypsum binders (CGB) for 3D additive construction technologies. Carbonate-siliceous rock - opoka-like marl (OM), which contains X-ray amorphous substances that determine its hydraulic activity when interacting with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  with the formation of low-basic calcium hydrosilicates and other neoplasms, is proposed as an active mineral additive, compacting the micro structure of the hardening matrix and, as a result, increasing the stability of the compositions. The main characteristics of the opoka marl are given. The processes of structure formation of the SHG have their own characteristics. With the participation of OM,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is bound and removed from the reaction sphere. The hydrolysis of clinker minerals is accelerated, while the number of low-basic calcium hydrosilicates of the  $\text{CSH}(B)$  type increases, which positively affects the initial strength of the hardened CGB.

**Keywords:** composite gypsum binder, opoka marl, physical and mechanical properties.

### 1 Введение

В строительной отрасли России особое внимание уделяется возведению ограждающих конструкций малоэтажных зданий с помощью новой перспективной технологии 3D-печати. Для ее развития необходимо расширение номенклатуры технологически, экономически и экологически эффективных разновидностей материалов нового поколения с требуемыми регулируемыми свойствами: быстрыми сроками схватывания, высокими показателями прочности, однородности и прочности сцепления между различными слоями и т.д. [1-13]. В последнее время идет накопление знаний и экспериментального материала о разработанных композициях для 3D аддитивных технологий, но опробована и применяется весьма ограниченная их номенклатура (в основном на портландцементе). Имеется мало сведений об эффективности использования новых, природно-сбалансированных компонентов в составах композиционных вяжущих, удовлетворяющих всем требованиям к их использованию. Особо

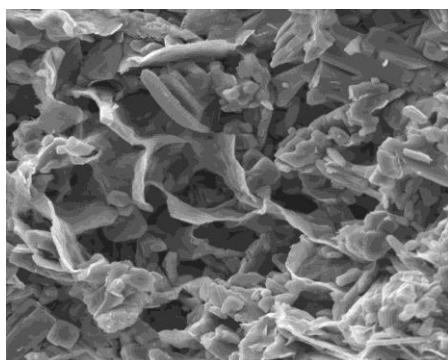
перспективными для данных целей по сравнению с другими широко применяемыми в настоящее время вяжущими, являются композиционные гипсовые вяжущие (КГВ), так как соответствуют всем современным требованиям с позиции развития 3D аддитивных технологий строительства. Получение высокоэффективных КГВ сопровождается использованием сложных составов компонентов – гипсового вяжущего, портландцемента и модифицирующих кремнеземсодержащих добавок. При этом важное значение имеет минеральный состав и химическая активность добавок по отношению к портландцементу. Как известно, природные минеральные добавки в зависимости от генезиса обладают пуццолановыми способностями разнообразной химической активности. В различных регионах нашей страны в большом количестве имеются сырьевые материалы природного и техногенного происхождения с содержанием достаточно большого количества кремнезема в различной форме. Недостаточность проведенных исследований пригодности такого сырья для использования в КГВ, а также малая изученность влияния на свойства этих материалов сдерживает возможность их широкого применения.

С целью расширения сырьевой базы доступного и дешевого сырья для получения специальных энергоэффективных КГВ для технологии 3D-печати в данной работе изучена возможность использования активной минеральной добавки из карбонатно-кремнистой породы - опоковидного мергеля Хворостянского месторождения, находящегося в 30 км от г. Губкин Белгородской области, который способен реагировать с компонентами вяжущего и активно влиять на физико-химические процессы, происходящие в твердеющей композиции.

## 2 Методы

Выполнение экспериментальных исследований проводилось в Белгородском государственном технологическом университете имени В.Г. Шухова на кафедре СМИК, в испытательном центре «БелГТАС-сертитис» с использованием существующих базовых методов исследований, включая современные физико-химические методы анализа - РФА, лазерной гранулометрии, растровой электронной микроскопии и др.

Для получения КГВ с требуемыми эксплуатационными характеристиками применяли рационально подобранную смесь гипсового вяжущего  $\alpha$ -модификации (ГВВС-16) совместно с гидравлическим модификатором (ГМ), полученным в результате смешивания, совмещенного с кратковременным домолом в лабораторной шаровой мельнице портландцемента ЦЕМ I 42,5Н (ПЦ) и предварительно тонкоизмельченного до удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг опоковидного мергеля (ОМ).



*Рисунок 1 - Микроструктура опоковидного мергеля (ОМ)*

Визуально ОМ представляет собой довольно плотную породу светло серого цвета с зеленоватым оттенком, часто трещиноватую с тонкими налетами гидроокислов железа по плоскостям трещин, беспорядочной текстуры, пелитоморфозернистой глобулярной, реликтовоорганогенной структуры с варьирующим содержанием кремнезема и карбоната кальция (см. рисунок 1).

Основным порообразующим минералом ОМ является органогенный кальцит, среднее содержание которого – 35...38 %, опал – до 15%, остальное – смешанослойные глинистые образования и цеолиты, наблюдается замещение глинистых минералов опалом. Некоторые из минералов ОМ аморфны или имеют дефектную кристаллическую решетку, что и предопределяет их сорбционную и пуццолановую активность (см. таблицу 1). Кристаллическая фаза тонкомолотого до удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг ОМ, установленная методом РФА, представлена кварцем ( $d = 4,27; 3,353; 2,29; 2,13; 1,98; 1,82 \dots \text{Å}$ ), кальцитом ( $d=3,042; 2,847; 2,500; 2,288; 2,096; 1,915; 1,878 \dots \text{Å}$ ), глинистыми минералами.

Таблица 1 - Химический состав используемых минеральных добавок

Вид добавки	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> аморф.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CaO	R <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	ппп
ОМ	30,62	4,32	4,61	6,31	0,21	1,02	30,52	0,12	0,37	21,90

Важным свойством ОМ является гидравлическая активность, обуславливающая возможность его применения в составе КГВ. Экспериментально определена пуццолановая активность тонкомолотого ОМ, составившая в возрасте 30 суток - 76,4 мг/г (см. таблицу 2).

Таблица 2- Активность опоковидного мергеля по поглощению CaO

Вид добавки	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Активность по поглощению CaO (титрование), мг/г
ОМ	487	76,4

Известно [9], что на поверхности частиц ОМ преобладают отрицательно заряженные активные центры (средняя величина  $\xi$ -потенциала составляет - 9,67 mV). При помоле увеличивается количество дефектов кристаллической структуры ОМ, поверхностные слои частиц кварца частично переходят из кристаллической фазы в аморфную, их реакционная активность повышается, что способствует при обычных температурах связыванию Ca(OH)<sub>2</sub>, выделяющемуся при гидратации алита с образованием малорастворимых гидросиликатов кальция типа CSH(V).

Опытным путем было установлено отношение между тонкомолотым ОМ и ПЦ - 1;0,5, обеспечивающее оптимальные условия твердения КГВ при снижении концентрации CaO в растворе (в соответствии с ТУ на ГЦПВ 21-31-62-89) (см. таблицу 3).

Таблица 3 - Изменение концентрации CaO в водной суспензии КГВ

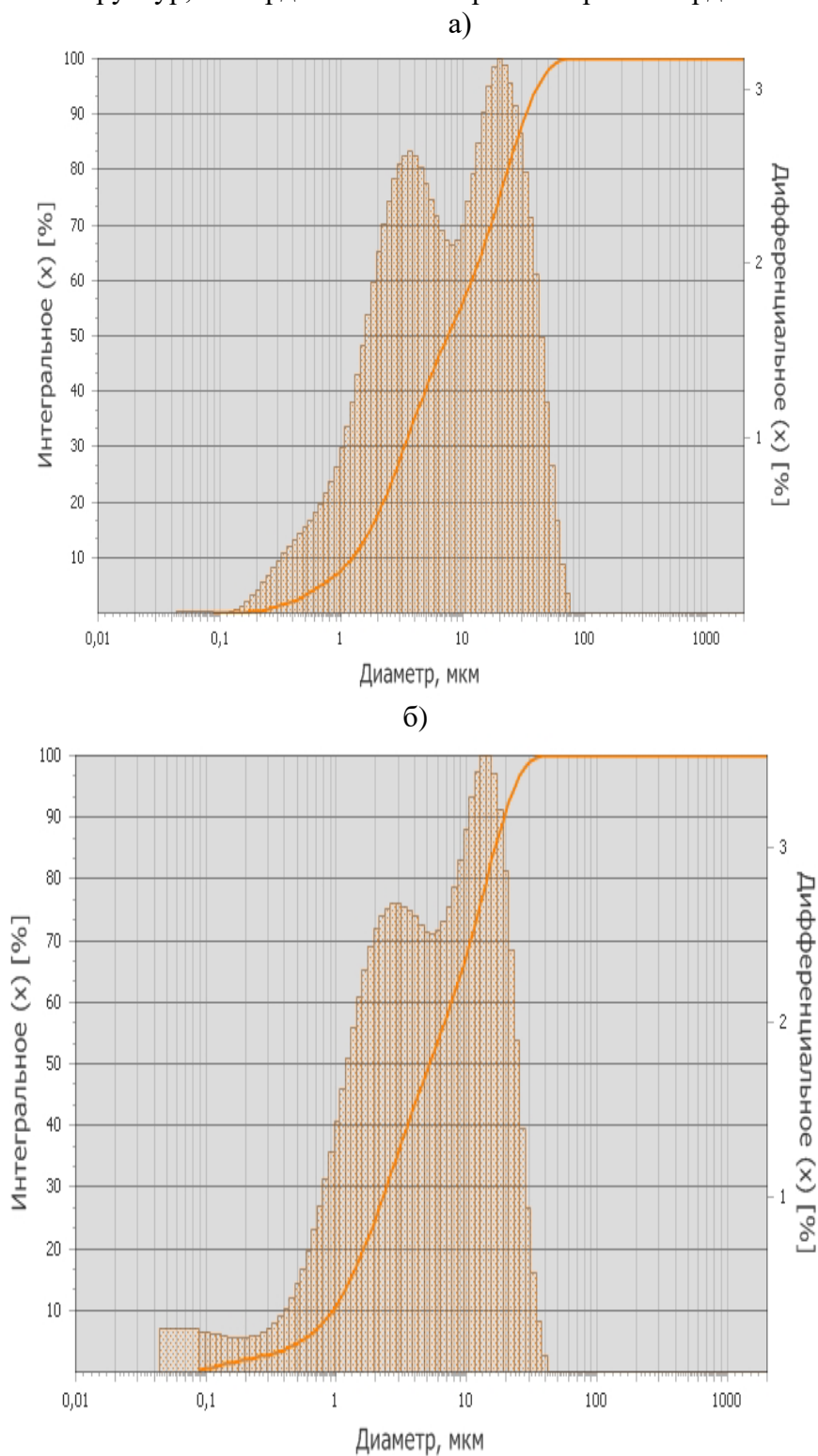
№ п/п	Материалы, г			Концентрации CaO в р-ре, г/л, через:	
	Гипс	ПЦ	ОМ	5 сут	7сут
1	4	2,5	1,25	1,02	0,87
2	4	2,5	2,5	0,97	0,86

Важным фактором, влияющим на свойства КГВ, является величина дисперсности его компонентов. При сравнении гранулометрического состава бездобавочного цемента и ГМ с минеральной добавкой ОМ было установлено: графики распределения частиц вяжущих имеют схожий полифракционный характер. У ГМ с опоковидным мергелем наблюдается наибольшее смещение графика из области крупных частиц (100 мкм) в область более мелких (до 60 мкм), снижение фракции частиц в области 3...6 мкм с увеличением мелкой фракции частиц в области 0,06...0,5 мкм. Смещение графиков в сторону уменьшения размеров частиц указывает на повышение их дисперсности, что способствует уплотнению структуры, оптимизации гранулометрического состава вяжущих, ускорению процесса их структурообразования и, как следствие, повышению прочности (см. рисунок 2).

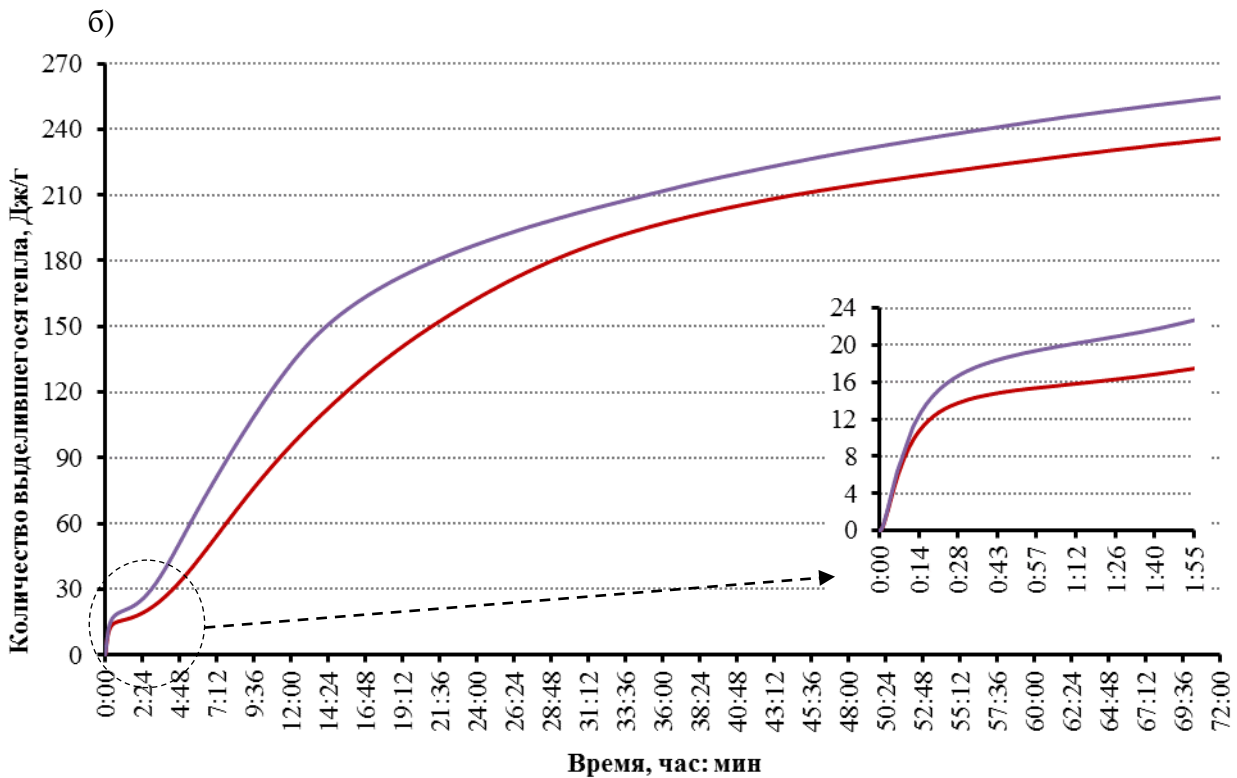
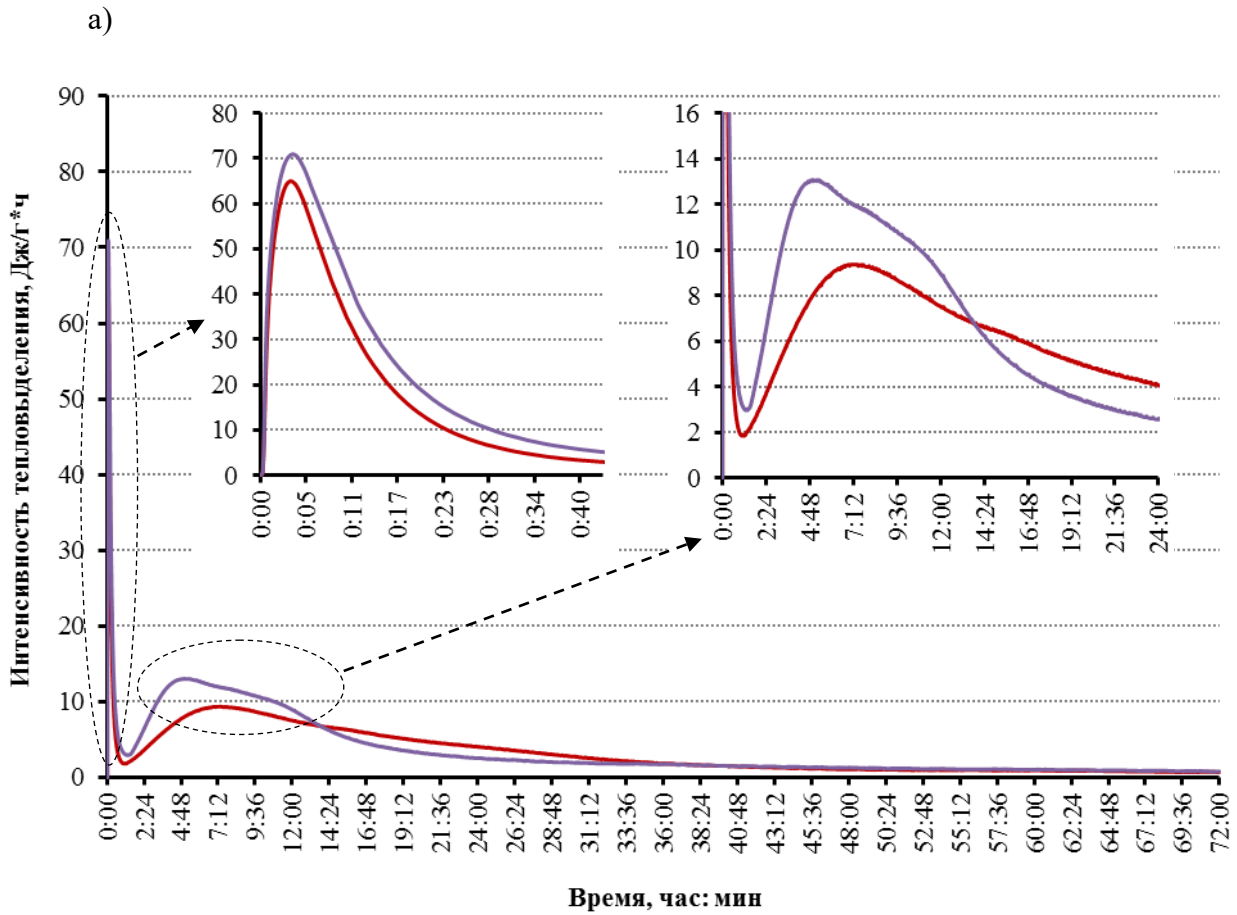
Особый теоретический и практический интерес представляют результаты исследования изменения во времени показателей тепловыделения ранней стадии твердения ГМ с ОМ, оказывающего влияние на процессы гидратации и структурообразования КГВ [13-15]. Было выявлено (рисунок 3), что реакционно активные частички ОМ в составе ГМ «запускают» пуццолановую реакцию, в результате чего интенсивно образующийся портландит, блокирующий гидратацию C<sub>3</sub>S и C<sub>3</sub>A, стремительно вступает с ним в реакцию, что приводит к равномерной кристаллизации новообразований (гидросиликатов кальция второй генерации) и большей их концентрации без возникновения внутреннего напряжения.

### 3 Результаты и их обсуждение

Результаты прочностных характеристик (см. таблицу 4), моделирующие условия контакта ОМ с клинкерными минералами и процессы между ними, а также РФА и электронной микроскопии (см. рисунок 3), являются подтверждением стабильности сформировавшихся структур, затвердевших КГВ в ранние сроки твердения.



**Рисунок 2- Гранулометрический состав портландцемента (а) и гидравлического модификатора(ГМ) (б) в составе КГВ**



— ПЦ; — ГМ с ОМ

Рисунок 3 - Кинетика тепловыделения при гидратации ГМ с добавкой ОМ: интенсивность тепловыделения, Дж/г\*ч (а), количество выделившегося тепла, Дж/г (б)

Таблица 4 - Составы и основные свойства КГВ

№ п/п	Компоненты КГВ, % по массе:			В/В, %	Расплав, мм	Сроки схватывания, мин., -с		R сжатия, МПа	
	Г-16	ПЦ	ОМ			Начало	Конец	2 часа	7 сут
1	70	20	10	0,42	120	8-30	9-00	9,6	25,8
2				0,45	165	11-00	11-20	8,7	22,7
3				0,5	220	11-00	11-30	7,5	20,0

Примечание: активность КГВ определялась на образцах-кубах, размером 30х30х30 мм

Тонкомолотый до удельной поверхности 500 м<sup>2</sup>/кг ОМ активно участвует в процессах гидратации КГВ, нарастание прочности идет параллельно изменению его микроструктуры (см. рисунок 4) и фазового состава новообразований.

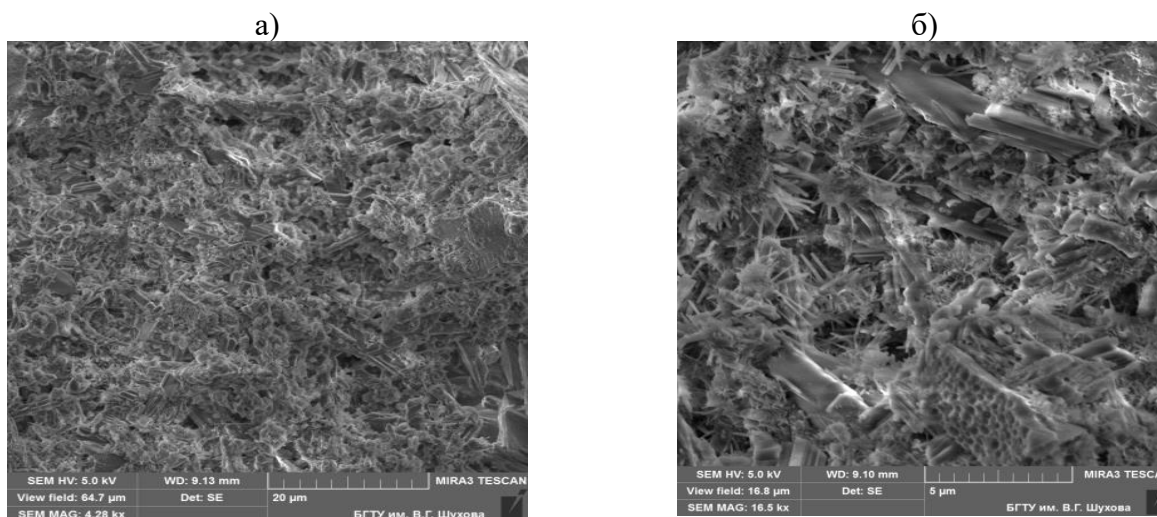


Рисунок 4 - Микроструктура затвердевшего КГВ с минеральной добавкой ОМ: View field 64.7 μm (а), View field 16.8 μm (б)

Минеральная добавка ОМ и гетерогенный состав вяжущего способствуют синтезу более плотной и прочной структуры композита, наблюдается зарастание межзернового пространства и пор, что приводит к повышению прочности затвердевших КГВ.

Основным цементирующим веществом исследованной пробы, установленным РФА, является: дивудный сульфат кальция (d=7,66; 4,29; 3,81; 3,074; 2,881; 1,877...Å); карбонат кальция (d=3,029; 2,089; 1,912; 1,626; 1,6044 1.520; 1.440...Å); частично закристиализованный тоберморитоподобный гидросиликат кальция (d=3,07; 2,88; 2,4; 2,1; 1,81...Å); низкоосновный гидроалюминат кальция (d=10,5; 2,87; 2,68; 2,55; 1,75...Å); кварц (d=3,35; 2,54; 2,46; 2,22; 2,28; 2,133; 2,08; 1,813; 1,54...Å). При этом выявлено, что интенсивность линии Ca(OH)<sub>2</sub> - (d=4,93...Å) больше интенсивности линии 2,63Å, несмотря на то, что на линию 2,63Å накладывается линия негидратированного цемента. Эттрингит на рентгенограммах практически не обнаружен, имеются лишь следы. Многие отражения новообразований накладываются друг на друга.

#### 4 Выводы

Таким образом, создаются благоприятные условия для связывания Ca(OH)<sub>2</sub> аморфной фазой SiO<sub>2</sub> в составе ОМ, способствующие снижению основности твердеющей системы и образованию низкоосновных гидросиликатов кальция – CSH(B), имеющих отрицательный заряд поверхности и осаждающихся, предположительно, на положительно заряженных активных центрах CaCO<sub>3</sub>, одновременно выступающих дополнительными центрами кристаллизации для различных гидроалюминатных новообразований. В связи с этим обеспечивается более быстрый набор прочности КГВ в начальный период твердения,

исключая последующее саморазрушение структуры за счет кристаллизационного давления. Это дает возможность использования ОМ в качестве активной минеральной добавки, что будет способствовать увеличению эксплуатационных характеристик в целом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение) / под общ. ред. проф., д-ра техн. наук А.В. Ферронской. М.: Изд-во АВС, 2004. 485 с.
2. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р. Строительство и минеральные вяжущие прошлого, настоящего, будущего // *Строительные материалы*. 2013. №5. С. 57 – 59.
3. Гончаров Ю.А., Дубровина Г.Г., Губская А.Г., Бурьянов А.Ф. Гипсовые материалы и изделия нового поколения. Оценка энергоэффективности. Минск: Колоград, 2016. 336 с.
4. Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Применение композиционного гипсового вяжущего в 3D - технологиях стройиндустрии // Науч.-практич. конф. к 85-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, доктора технических наук, Баженова Юрия Михайловича. Белгород. 2015. БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. С. 151 – 157.
5. Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю., Герасимов А.В., Фишер Х.-Б. Особенности формирования структуры композиционного гипсового вяжущего с минеральными добавками разного генезиса // *Междунар. науч.-практ. конф. «Научоемкие технологии и инновации» (XXII научные чтения)*, Белгород, 6–7 октября 2016 г. / БГТУ. Белгород, 2016. С. 457 – 471.
6. Chernysheva N.V., Shatalova S.V., Drebezgova M.Y., Lesnichenko E.N. Thermal insulating and constructive foamed concrete on a composite gypsum binder // *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 974. Pp. 125-130.
7. Tay Y., Panda B., Paul S, Noor M., Tan M. Leong K. 3D printing trends in building and construction industry: a re-view // *Virtual and Physical Prototyping*. 2017. № 12(3). Pp. 261–276. doi: 10.1080/17452759.2017.1326724
8. Дребезгова, М.Ю. Современные аддитивные технологии в малоэтажном строительстве // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2017. № 6. С. 66-69.
9. Глаголев Е.С., Воронов В.В. Эффективное композиционное вяжущее для монолитного пенобетона // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, Белгород*. 2018. № 6. С. 79 – 84.
10. Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Керене Я., Фишер Х.Б., Рахимова Н.Р., Бурьянов А.Ф. Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры // *Строительные материалы*. 2016. № 1-2. С 90-95.
11. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодежная Е.В., Нефедьев А.П., Худовекова Е.А., Бурьянов А.Ф., Фишер Х.Б. Активированные наполнители для гипсовых и ангидритовых смесей // *Строительные материалы*. 2018. № 8. С. 14-17.
12. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Evtushenko E.I. Nano-modified polymer solution for additive technologies // *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. Vol. 8. Iss. 4. Pp. 24930–24937.
13. Дребезгова М.Ю., Аласханов А.Х. Свойства композиционного гипсового вяжущего с многокомпонентными минеральными добавками // В сб.: *Актуальные проблемы современной строительной науки и образования. Материалы всероссийской научно-практической конференции*. 2017. С. 160-168.
14. Мчедлов-Петросян, О.П. *Химия неорганических строительных материалов*. М.: Стройиздат, 1989. 304 с.
15. Ушеров-Маршак, А.В. *Калориметрия цемента и бетона: избранные труды*. Харьков: Факт, 2002. 183 с.

### REFERENCES

1. Spravochnik. Gipsovyye materialy i izdeliya (proizvodstvo i primeneniye) [Plaster materials and products (production and use)] / under the general. ed. Prof. Dr. Tech. sciences A.V. Ferronskaya. Moscow: Publishing house ABC, 2004. 485 p.
2. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R. Stroitel'stvo i mineral'nyye vyazhushchiye proshlogo, nastoyashchego, budushchego [Construction and mineral binders of the past, present, future]. *Stroitel'nyye materialy*. 2013. No 5. Pp. 57 - 59.
3. Goncharov Yu.A., Dubrovina G.G., Gubskaya A.G., Buryanov A.F. Plaster materials and products of a new generation. Energy Efficiency Assessment [Gipsovyye materialy i izdeliya novogo pokoleniya. Otsenka energoeffektivnosti]. Minsk: Kolograd, 2016. 336 p.
4. Lesovik V.S., Drebezgova M.Yu. Primeneniye kompozitsionnogo gipsovogo vyazhushchego v 3D - tekhnologiyakh stroyindustrii [The use of composite gypsum binder in 3D - technologies of the construction industry]. Scientific-practical. conf. to the 85th anniversary of Honored Scientist of the Russian Federation, Academician of RAACS, Doctor of Technical Sciences, Bazhenov Yuri Mikhailovich. Belgorod. 2015. BSTU named after V.G. Shukhov. 2015. Pp. 151 - 157.

5. Chernysheva N.V., Lesovik V.S., Drebezgova M.Yu., Gerasimov A.V., Fisher H.-B. Osobennosti formirovaniya struktury kompozitsionnogo gipsovogo vyazhushchego s mineral'nymi dobavkami raznogo genezisa [Features of the formation of the structure of a composite gypsum binder with mineral additives of different genesis]. XXII Int. scientific-practical conf. "High technology and innovation", Belgorod, October 6–7, 2016. Belgorod: BSTU, 2016. Pp. 457 - 471.
6. Chernysheva N.V., Shatalova S.V., Drebezgova M.Y., Lesnichenko E.N. Thermal insulating and constructive foamed concrete on a composite gypsum binder. *Materials Science Forum*. 2020. Vol. 974. Pp. 125-130.
7. Tay Y., Panda B., Paul S, Noor M., Tan M. Leong K. 3D printing trends in building and construction industry: a re-view. *Virtual and Physical Prototyping*. 2017. No. 12 (3). Pp. 261–276. doi: 10.1080 / 17452759.2017.1326724
8. Drebezgova, M.Yu. Sovremennyye additivnyye tekhnologii v maloetazhnom stroitel'stve [Modern additive technologies in low-rise construction]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2017. No. 6. Pp. 66-69.
9. Glagolev E.S., Voronov V.V. Effektivnoye kompozitsionnoye vyazhushcheye dlya monolitnogo penobetona [Effective composite binder for monolithic foam concrete]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*, Belgorod. 2018. No 6. Pp. 79 - 84.
10. Gordina A.F., Yakovlev G.I., Polyansky I.S., Kerene Y., Fisher Kh.B., Rakhimova N.R., Buryanov A.F. Plaster compositions with complex structure modifiers // *Building materials*. 2016. No. 1-2. S. 90-95
11. Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Nefedyev A.P., Khudovekova E.A., Buryanov A.F., Fisher H.B. Gipsovyye kompozitsii s kompleksnymi modifikatorami struktury [Activated fillers for gypsum and anhydrite mixtures]. *Stroitel'nyye materialy*. 2018. No. 8. Pp. 14-17.
12. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Evtushenko E.I. Nano-modified polymer solution for additive technologies. *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. Vol. 8. Iss. 4. Pp. 24930-24937.
13. Drebezgova M.Yu., Alaskhanov A.Kh. Properties of a composite gypsum binder with multi-component mineral additives. In: Actual problems of modern building science and education Materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference. 2017. Pp. 160-168.
14. Mchedlov-Petrosyan, O.P. Khimiya neorganicheskikh stroitel'nykh materialov [Chemistry of inorganic building materials]. Moscow: Stroyizdat, 1989. 304 p.
15. Usherov-Marshak, A.V. Kalorimetriya tsementa i betona: izbrannyye trudy [Calorimetry of cement and concrete: selected works]. Kharkov: Fact, 2002. 183 p.

### Информация об авторах

#### Глаголев Евгений Сергеевич

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, Россия, канд. техн. наук, доц., доцент кафедры промышленного и гражданского строительства, доцент кафедры строительства и городского хозяйства.

E-mail: [sk31.es@gmail.com](mailto:sk31.es@gmail.com)

#### Лесовик Валерий Станиславович

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, Россия, д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: [naukavs@mail.ru](mailto:naukavs@mail.ru)

#### Чернышева Наталья Васильевна

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, Россия, д-р техн. наук, доц., профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: [chernysheva56@rambler.ru](mailto:chernysheva56@rambler.ru)

#### Лесниченко Евгений Николаевич

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», г. Белгород, Россия, аспирант кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

E-mail: [lesnichenko.zhenia@yandex.ru](mailto:lesnichenko.zhenia@yandex.ru)

### Information about authors

#### Glagolev Evgeny S.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, cand. tech. sciences, docent, associate professor of the department of industrial and civil construction, associate professor of the Department of Construction and Urban Economics.

E-mail: [sk31.es@gmail.com](mailto:sk31.es@gmail.com)

**Lesovik Valery S.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia,  
dr. Tech. Sciences, Professor, Head of the Department of Building Materials, Products and Structures.  
E-mail: [naukavs@mail.ru](mailto:naukavs@mail.ru)

**Chernysheva Natalya V.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia,  
dr. Tech. Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Building Materials, Products and Structures.  
E-mail: [chernysheva56@rambler.ru](mailto:chernysheva56@rambler.ru)

**Lesnichenko Evgeny N.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia,  
graduate student of the department of building materials science, products and structures.  
E-mail: [lesnichenko.zhenia@yandex.ru](mailto:lesnichenko.zhenia@yandex.ru)

В.Е. ДАНИЛОВ<sup>1</sup>, А.М. АЙЗЕНШТАДТ<sup>1</sup><sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия**КРАЕВЫЕ УГЛЫ СМАЧИВАНИЯ НАБУХАЮЩИХ ПОРОШКОВ**

*Аннотация.* Порошки, обладающие способностью набухать, нашли широкое применение в индустрии строительных материалов при производстве древесно-полимерных композитов и эластомеров. В связи с этим важной задачей становится выбор совместимых полимерных вяжущих и набухающих порошковых наполнителей. Такой подбор возможно осуществить с использованием в качестве информационного параметра поверхностного натяжения, определяемого методом ОВРК, взяв сырьевые компоненты имеющие близкие значения полярной и дисперсионной составляющих, устранив возможный дисбаланс межмолекулярных сил на границе раздела фаз «наполнитель-полимерное связующее». Однако при использовании подобного подхода возникает проблема получения воспроизводимых углов смачивания набухающих порошков – решение данной проблемы, в случае использования в качестве измерительной аппаратуры современных гониометров, стало целью данной работы. Установлено, что для набухающих порошковых материалов (сапонит-содержащий материал, древесная мука) в сравнении с порошком из кварцевого песка для определения псевдоравновесного краевого угла необходимо проводить коррекционное изменение положения базовой линии по уровню границы набухшего материала.

**Ключевые слова:** порошки, сапонит, древесная мука, краевой угол смачивания, поверхностное натяжение.

V.E. DANILOV<sup>1</sup>, A.M. AYZENSHTADT<sup>1</sup><sup>1</sup>Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia**WETTING ANGLES OF SWELLABLE POWDERS**

*Abstract.* Powders with the ability to swell are widely used in the building materials industry in the production of wood-polymer composites and elastomers. In this regard, the choice of compatible polymer binders and swellable powder fillers becomes an important task. Such a selection can be carried out using surface tension determined by the OWRK method as an information parameter, taking raw components having close values of the polar and dispersion components, eliminating a possible imbalance of intermolecular forces at the filler-polymer binder interface. However, when using this approach, the problem of obtaining reproducible wetting angles of swellable powders arises - the solution to this problem, in the case of using modern goniometers as measuring equipment, was the goal of this work. It was found that for swellable powder materials (saponite-containing material, wood flour), in comparison with quartz powder, to determine the pseudo-equilibrium contact angle, it is necessary to carry out a corrective change in the position of the baseline by the level of the boundary of the swollen material.

**Keywords:** powder material, saponite, wood flour, wetting angle, surface tension.

**1 Введение**

Порошки представляют собой дисперсные системы с размером частиц в пределах от 0,1 до 1000 мкм, получаемые в процессе дробления и измельчения металлов, минералов, горных пород, полимеров, древесины, отходов различных промышленных производств. Применение данных материалов (в качестве сухих строительных смесей, компонентов вяжущего, наполнителей, активных добавок и т.д.) является основой практически всех отраслей строительства. Среди всего многообразия порошков особое место занимают набухающие, например, бентонитовый порошок, который используется в качестве

наполнителя эластомерных профилей, обладающих способностью набухать в воде и заполнять неплотности швов [1].

Другим примером может служить древесная мука, являющаяся наиболее распространенным наполнителем в древесно-полимерных композитах. Проектирование подобных наполненных полимерных композитов в настоящее время сводится к подбору полимерного связующего и наполнителя обладающих лучшей совместимостью и адгезией друг к другу [2, 3].

Одним из наиболее эффективных способов подбора компонентов в композиционной смеси, по нашему мнению, является устранение дисбаланса межмолекулярных сил (Ван-дер-ваальсовых и электростатических) на границе раздела фаз «наполнитель-полимерное связующее», количественное определение которого осуществляется с использованием метода ОВРК [4, 5].

Определение дисперсионной и поляризационной составляющей поверхностного натяжения по данному методу для различных типов полимеров не представляет собой сложности, что выражается в многочисленных литературных и справочных данных накопленных по данной тематике. Напротив, для таких наполнителей, как бентонит и древесная мука в настоящее время получено не так много подобных экспериментальных результатов, что связано с проблемой получения воспроизводимых углов смачивания набухающих порошков, по которым впоследствии считаются составляющие поверхностного натяжения [6, 7].

Таким образом, целью данной работы стало установление методических приемов, позволяющих воспроизводимо измерять краевые углы смачивания набухающих порошкообразных образцов.

## **2 Модели и методы**

В качестве объектов исследования были выбраны: кварцевый порошок (как контрольный, не набухающий), сапонит-содержащий материал, выделенный из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых пород месторождения им. М.В. Ломоносова (представляет собой комплекс глинных минералов, в том числе смектитов, находящийся в виде геля в дисперсионной среде) и древесная мука сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.).

Высокодисперсные порошки кварца (КП), сапонит-содержащего материала (ССМ) и древесной муки (ДМ) получали высушиванием сырья до постоянной массы с последующим помолом на планетарно-шаровой мельнице при скорости вращения ротора 420 об/мин в гарнитуре из карбида вольфрама. Полученные минеральные порошки помещали в ячейки для сыпучих проб (4 мкм майларовая пленка) и анализировали на ПРФА МетЭксперт. Элементный состав исходных порошкообразных материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав исходных порошкообразных материалов

Образец	Содержание, %									
	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Cr	Sn
КП	-	-	88,190	-	-	-	9,830	-	1,551	0,428
ССМ	14,112	8,185	46,457	4,276	6,076	1,748	18,882	0,264	-	-

Удельную поверхность,  $S_{уд}$ , и среднемассовый диаметр,  $d_m$ , порошков определяли методом газопроницаемости Козени-Кармана, истинную плотность,  $\rho_{ист}$ , определяли пикнометрическим методом, дополнительно рассчитывали среднюю плотность,  $\rho_{ср}$ , и пористость,  $P$ , образцов-запрессовок полученных из порошков путем их уплотнения на гидравлическом прессе ПЛГ-20 в металлических пресс-формах внутренним диаметром 30 мм при нагрузке 8 т в течении 2 минут (образцы-запрессовки были изготовлены для определения их угла смачивания). Время помола  $\tau_{пом}$ , характеристики порошкообразных материалов и изготовленных образцов запрессовок сведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика исходных порошкообразных материалов

Образец	$\tau_{\text{пом}}$ , МИН	$d_m$ , МКМ	$S_{\text{уд}}$ , $\text{см}^2/\text{г}$	$\rho_{\text{ист}}$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$\rho_{\text{ср}}$ , $\text{г}/\text{см}^3$	P, %	Набухание
КП	15	8,9	3793	2,60	1,60	38,46	отсутствует
ССМ	80	1,7	13513	2,63	1,63	38,02	умеренно
ДМ	20	6,7	5778	1,54	1,10	28,57	сильно

Краевой угол смачивания образцов-запрессовок определяли на гониометре DSA-20E (EasyDrop) методом «sessile drop» рабочими жидкостями с известными полярными и дисперсионными составляющими поверхностного натяжения: вода (В), этиленгликоль (Э), глицерин (Г), декан (Д). Данные о плотности, динамической вязкости, температурах плавления и кипения, а также поверхностном натяжении использованных в исследовании рабочих жидкостей приведены в работах [8-15]. Измерения краевого угла и диаметра основания капли проводили во времени через каждые 16 мс (62 fps) с момента первого контакта рабочей жидкости с поверхностью образца. Контур каплей рабочей жидкости с краевым углом менее  $30^\circ$  обрабатывали сегментным методом, более  $30^\circ$  – тангентальным (методом эллипса). По среднему равновесному углу смачивания (не менее 3-х параллельных измерений) рассчитывали дисперсионную ( $\sigma_{\text{sd}}$ ) и поляризационную ( $\sigma_{\text{sp}}$ ) составляющие и суммарное значение ( $\sigma_s$ ) поверхностного натяжения исследуемого порошкообразного материала.

### 3 Результаты исследования и их анализ

Результаты измерений поверхностных свойств сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты измерений поверхностных свойств

Образец	Время и средние скорости просачивания/впитывания и растекания рабочих жидкостей															
	$\tau_{\text{прос/впит}}$ , с				$\bar{v}_{\text{прос/впит}}$ , МКЛ/с				$\tau_{\text{раст}}$ , с				$\bar{v}_{\text{раст}}$ , ММ/с			
	Д	В	Э	Г	Д	В	Э	Г	Д	В	Э	Г	Д	В	Э	Г
КП	0,3	0,54	3,3	126	18	12	1,5	0,040	0,016	0,032	0,6	16	104	5,2	2	0,1
ССМ	0,5	7	5,7	291	7	2,5	1,1	0,018	0,032	2,11	0,2	10	6,4	0,9	2	0,05
ДМ	0,3	12	12	1500	8	0,7	0,5	0,004	0,016	1,35	1,0	170	38,6	1,1	0,6	0,004

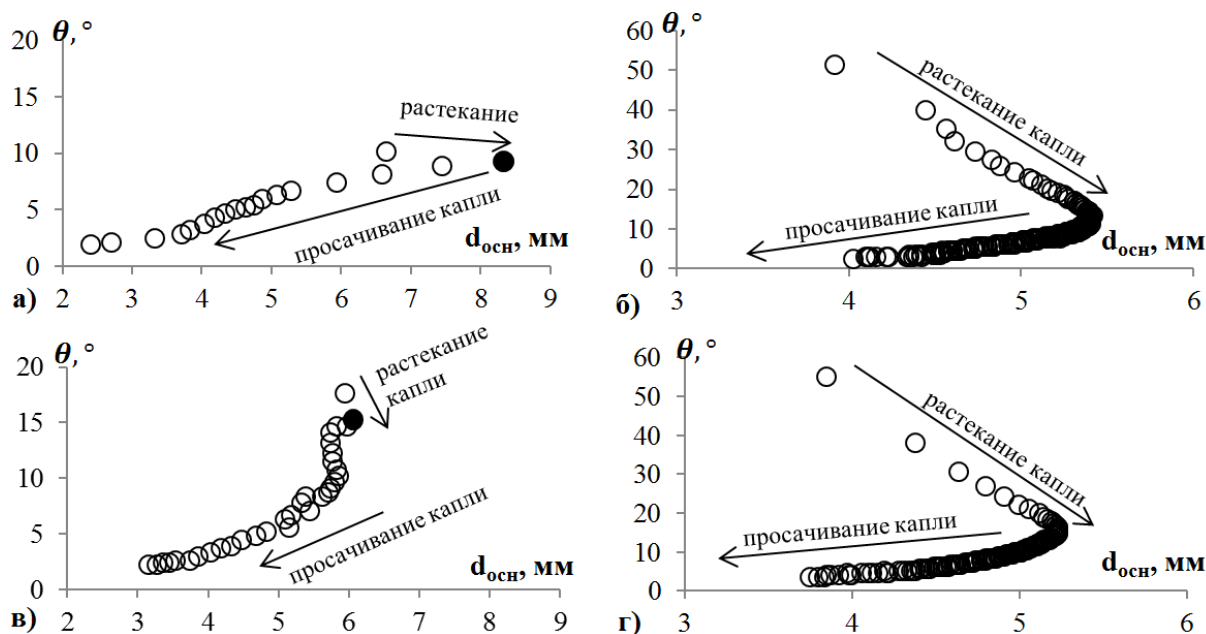


Рисунок 1 – Краевые углы смачивания и диаметры основания капель рабочих жидкостей на поверхности образца-запрессовки из кварцевого порошка: а) декан; б) этиленгликоль; в) вода; г) глицерин

Обсуждая полученные данные на кварцевом порошке (рисунок 1) следует отметить, что экспериментальные точки «ложатся» на параболу, причем ее вершина всегда находится в точке с максимальным диаметром основания капли (капля полностью растеклась по материалу, после чего за счет испарения/просачивания жидкости ее диаметр основания начинает уменьшаться).

На подложке из умеренно и сильно набухающих порошковых материалах в процессе измерения происходит смещение границы раздела фаз под каплей рабочей жидкости и возле ее краев (рисунок 2, 4). Данный эффект приводит к некорректной обработке ПО контура капли (рисунок 3, 5) и ошибочным значениям краевого угла и диаметра основания капли (отмечены серым на рисунках 3, 5). Получение вышеуказанной параболической функции «краевой угол смачивания – диаметр основания капли» (черные точки на рисунках 3, 5) на образцах-запрессовках из умеренно (или скрытно) набухающих порошковых материалах возможно при изначальной установке базовой линии на уровень набухшего материала (скорректированная базовая линия), после того как капля рабочей жидкости полностью впиталась/испарилась (рисунок 2).

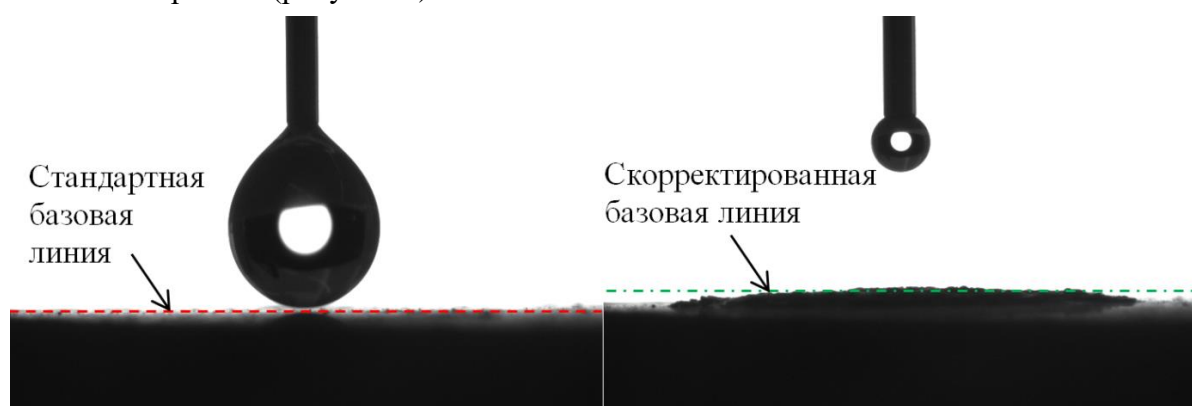


Рисунок 2 – Фотографии подложки образца-запрессовки из сапонита в момент, предшествующий ее касанию каплей воды и после полного впитывания капли

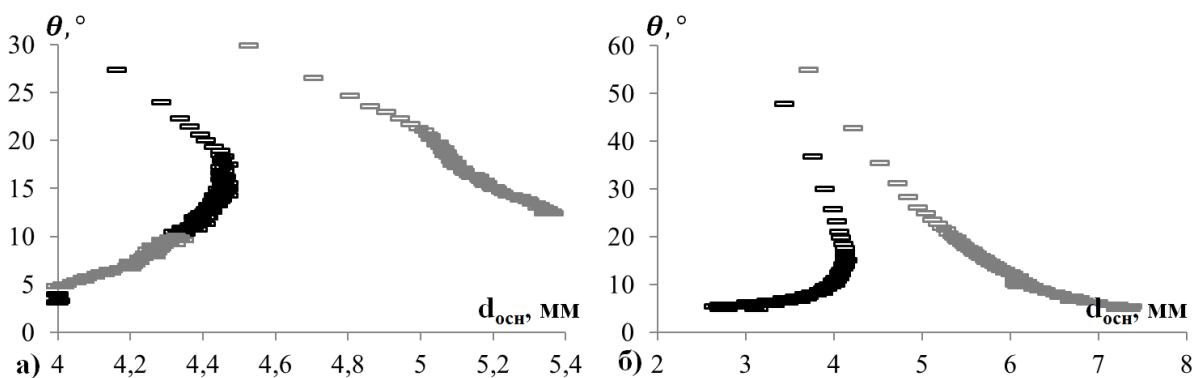


Рисунок 3 – Краевые углы смачивания и диаметры основания капель вязких рабочих жидкостей на поверхности образца-запрессовки из ССМ: а) глицерин; б) этиленгликоль

Следует отметить, что процессы растекания и просачивания/впитывания вязких рабочих жидкостей (в частности глицерина) на набухающих материалах могут занимать более продолжительное время, чем на не набухающих (таблица 3).

В случае сильно (или интенсивно) набухающих порошковых материалов, а также при использовании воды в качестве рабочей жидкости базовую линию следует перемещать вверх по мере поднятия материала и при определении углов смачивания выбирать кадры с разными положениями набухающей подложки (рисунок 4, 5).

Измеренные вышеописанными способами псевдоравновесные краевые углы смачивания и рассчитанные по ним значения поверхностного натяжения сведены в таблицу 4.

Таблица 4 – Результаты измерений псевдоравновесного краевого угла смачивания и расчета составляющих поверхностного натяжения

Образец	Краевой угол смачивания $\theta, ^\circ$				$\sigma_{sp}, \text{мДж/м}^2$	$\sigma_{sd}, \text{мДж/м}^2$	$\sigma_s, \text{мДж/м}^2$	$R^2$
	Д	Э	Г	В				
КП	10,1	13,4	17,9	13,7	46,98	18,98	65,92	0,98
ССМ	10,1	14,6	18,3	23,5	43,72	19,68	63,40	0,99
ДМ	9,2	33,6	46,9	64,9	17,55	24,38	41,92	0,97

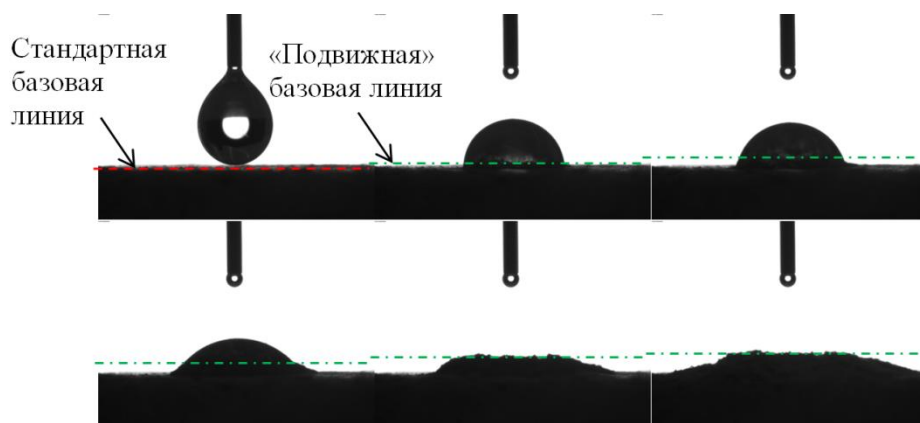


Рисунок 4 – Фотографии подложки образца-запрессовки из древесной муки в процессе впитывания капли воды («подвижная» базовая линия)

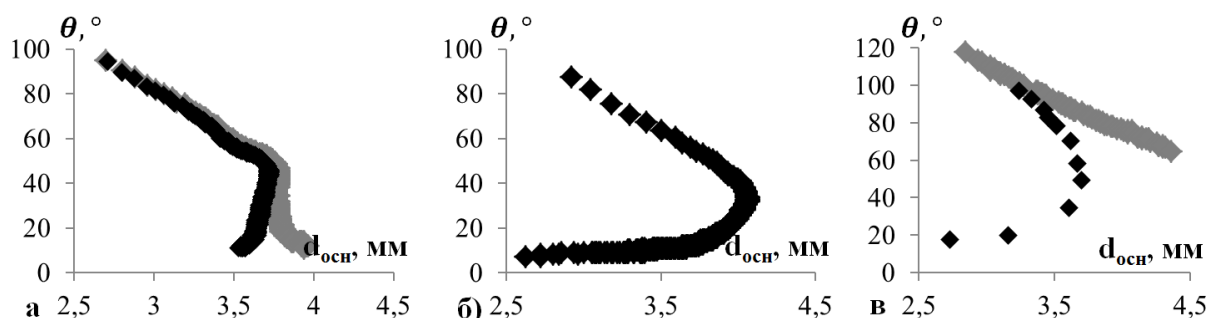


Рисунок 5 – Краевые углы смачивания и диаметры основания капель рабочих жидкостей на поверхности образца-запрессовки из древесной муки: а) глицерин; б) этиленгликоль; в) вода

Полученные значения (0,97 и 0,99) коэффициента достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) линейных уравнений на графиках Оуэнса-Вендта для набухающих порошков свидетельствуют о применимости предложенного в статье подхода для определения краевых углов смачивания.

#### 4 Выводы

Таким образом, общей рекомендацией для всех видов порошковых материалов является выбор псевдоравновесного краевого угла по графику параболической функции «краевой угол смачивания – диаметр основания капли» рабочей жидкости исходя из условия  $d_{очн} \rightarrow \max$ . Однако, для набухающих порошков для получения вышеуказанной функции следует проводить коррекционное изменение положения базовой линии по уровню границы набухшего материала. При выполнении данных рекомендаций становится возможным получать воспроизводимые значения краевых углов рабочих жидкостей и, следовательно, составляющих поверхностного натяжения набухающих порошков.

## 5 Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-43-292002р\_мк с использованием уникальной научной установки «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карманова О.В., Москалёв А.С., Шутилин Ю.Ф., Власова Л.А. Эластомерные невулканизованные гидроизоляционные материалы строительного назначения // Вестник ВГУИТ. 2016. №4. С. 228-232.
2. Вольфсон С.И., Мусин И.Н., Файзуллин И.З., Лыгина Т.З., Трофимова Ф.А. Модифицированные древесно-полимерные композиты // Пластические массы. 2014. №1-2. С. 41-44.
3. Аскадский А.А., Мацевич Т.А., Кондращенко В.И. Водопоглощение древесно - полимерных композитов на основе ПВХ с частичной заменой древесного наполнителя на минеральный // Строительные материалы. 2019. №5. С. 62-66.
4. Данилов В.Е., Строкова В.В., Айзенштадт А.М. Роль дисперсионных и поляризационных эффектов при формировании древесно-минерального композита на основе тонкодисперсных компонентов // Физика и химия обработки материалов. 2018. №4. С. 50-56.
5. Данилов В.Е., Королев Е.В., Айзенштадт А.М., Строкова В.В. Особенности расчета свободной энергии поверхности на основе модели межфазного взаимодействия Оунса–Вендта–Рабея–Кьельбле // Строительные материалы. 2019. №11. С. 66-72.
6. Laura Susana, Filippo Campaci, Andrea C. Santomaso. Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique // Powder Technology. 2012. Vol. 226. Pp. 68-77.
7. Abdullah Alghunaim, Suchata Kirdponpattara, Bi-min Zhang Newby. Techniques for determining contact angle and wettability of powders // Powder Technology. 2016. Vol. 287. Pp. 201-215.
8. Lazghab M., K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon, L. Komunjer. Wettability assessment of finely divided solids // Powder technology. 2005. Vol. 157. Pp. 79-91.
9. Andrea Depalo, Andrea Claudio Santomaso. Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments // Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects. 2013. Vol. 436. Pp. 371-379.
10. Tommi Huhtamäki, Xuelin Tian, Juuso T. Korhonen and Robin H. A. Ras. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements // Nature Protocols. 2018. Vol. 13. Pp. 1521-1538.
11. Jaroslaw Drelich. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique // Surface Innovations. 2013. Vol. 1. Issue 4. Pp. 248-254.
12. Jaroslaw W. Drelich. Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements // Advances in Colloid and Interface Science. 2019. Vol. 267. Pp. 1-14.
13. G. Ström, M. Frederikson, P. Stenius. Contact Angles, Work of Adhesion and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface // Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 119. No. 2. 1987. Pp. 352-361.
14. Joseph J. Jasper The Surface Tension of Pure Liquid Compounds // Journal of Physical and Chemical Reference Data. Vol. 1. No. 841 – 1972.
15. Barsan ME (2007) NIOSH pocket guide to chemical hazards. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, DHHS (NIOSH). Publication No. 2005 -149. NIOSH Publications, US.

## REFERENCES

1. Karmanova O.V., Moskalev A.S., Shutilin Yu.F., Vlasova L.A. Elastomernye nevulkanizovannyye gidroizolyacionnyye materialy stroitel'nogo naznacheniya [Elastomeric unvulcanized waterproofing materials for construction purposes]. *Vestnik VGUIT*. 2016. No. 4. Pp. 228-232. (rus)
2. Wolfson S.I., Musin I.N., Fayzullin I.Z., Lygina T.Z., Trofimova F.A. Modificirovannyye drevesno-polimernyye kompozity [Modified wood-polymer composites]. *Plasticheskie massy*. 2014. No. 1-2. Pp. 41-44. (rus)
3. Askadsky A.A., Matseevich T.A., Kondrashchenko V.I. Vodopogloshchenie drevesno - polimernyyh kompozitov na osnove PVH s chastichnoj zamenoj drevesnogo napolnitelya na mineral'nyj [Water absorption of wood - polymer composites based on PVC with partial replacement of wood filler with mineral]. *Stroitel'nyye Materialy*. 2019. No. 5. Pp. 62-66. (rus)
4. Danilov V.E., Strokova V.V., Ayzenshtadt A.M. Rol dispersionnyh i polarizacionnyh ehffektov pri formirovanii drevesno mineral'nogo kompozita na osnove tonkodispersnyh komponentov [The role of dispersion and polarization effects in the formation of wood-mineral composite on the basis of fine-dispersed components]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2018. No. 4. Pp. 50-56. (rus)
5. Danilov V.E., Korolev E.V., Aizenshtadt A.M., Strokova V.V. Osobennosti rascheta svobodnoj energii poverhnosti na osnove modeli mezhfaznogo vzaimodejstviya Ounsa–Vendta–Rabelya–K'el'ble [Features of the

- calculation of free energy of the surface based on the model for interfacial interaction of Owens–Wendt–Rabel–Kaelble]. *Stroitel'nye Materialy*. 2019. No. 11. Pp. 66-72. (rus)
6. Laura Susana, Filippo Campaci, Andrea C. Santomaso. Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique // *Powder Technology*. 2012. Vol. 226. Pp. 68-77.
  7. Abdullah Alghunaim, Suchata Kirdponpattara, Bi-min Zhang Newby. Techniques for determining contact angle and wettability of powders. *Powder Technology*. 2016. Vol. 287. Pp. 201-215.
  8. Lazghab M., K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon, L. Komunjer. Wettability assessment of finely divided solids. *Powder technology*. 2005. Vol. 157. Pp. 79-91.
  9. Andrea Depalo, Andrea Claudio Santomaso. Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. Vol. 436. Pp. 371-379.
  10. Tommi Huhtamäki, Xuelin Tian, Juuso T. Korhonen and Robin H. A. Ras. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*. 2018. Vol. 13. Pp. 1521-1538.
  11. Jaroslaw Drelich. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique. *Surface Innovations*. 2013. Vol. 1. Issue 4. Pp. 248-254.
  12. Jaroslaw W. Drelich. Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2019. Vol. 267. Pp. 1-14.
  13. G. Ström, M. Frederikson, P. Stenius. Contact Angles, Work of Adhesion and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 119. No. 2. 1987. Pp. 352-361.
  14. Joseph J. Jasper The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Vol. 1. No. 841 – 1972.
  15. Barsan ME (2007) NIOSH pocket guide to chemical hazards. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, DHHS (NIOSH). Publication No. 2005 -149. NIOSH Publications, US.

### Информация об авторах

#### **Данилов Виктор Евгеньевич**

ФГАОУ ВО «Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова», г. Архангельск, Россия, кандидат технических наук, доцент кафедры «Композиционные материалы и строительная экология».

E-mail: [v.danilov@narfu.ru](mailto:v.danilov@narfu.ru)

#### **Айзенштадт Аркадий Михайлович**

ФГАОУ ВО «Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова», г. Архангельск, Россия, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой «Композиционные материалы и строительная экология».

E-mail: [a.isenshtadt@narfu.ru](mailto:a.isenshtadt@narfu.ru)

### Information about authors

#### **Danilov Victor E.**

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia, candidate in tech. sc., assistant prof. of the dep. of composite materials and building ecology.

E-mail: [v.danilov@narfu.ru](mailto:v.danilov@narfu.ru)

#### **Ayzenshtadt Arcady M.**

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia, doctor in chem. sc., prof., head of the dep. of composite materials and building ecology.

E-mail: [a.isenshtadt@narfu.ru](mailto:a.isenshtadt@narfu.ru)

В.Т. ЕРОФЕЕВ<sup>1</sup>, А.П. ФЕДОРЦОВ<sup>1</sup>, В.А. ФЕДОРЦОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,  
г. Саранск, Россия

## ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ АКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ

*Аннотация.* Объектом исследования являются цементные композиты с активными минеральными добавками. Рассматриваются добавки, способствующие повышению коррозионной стойкости композитов. Одни из них являются активными к цементному тесту, другие к агрессивным средам. Добавки активные к агрессивным средам могут выходить к поверхности композитов и вступать в реакции с проникающими средами. В результате проведения исследований выявлены возможные механизмы физико-химического взаимодействия добавок с агрессивными средами. Образцы отверждались пропаркой и в нормальных условиях. Приводятся примеры результатов исследования кислотостойкости цементных композитов с добавками. Показатели кислотостойкости цементного камня с продуктом распада цемента в серной кислоте сравнивали с результатами, полученными при испытании цементного камня с 10% содержанием маршалита. А показатель стойкости мелкозернистого бетона с активными к агрессивной среде добавками, с хлористыми барием и стронцием, сравнивали с результатами испытания бетона без добавки и содержащим диатомит. Согласно проведенным исследованиям цементный камень с маршалитом имеет более высокую первоначальную прочность. Однако более высокие показатели прочности и стойкости после выдержки в агрессивной среде имеет цементный камень с добавкой продукта коррозии. Показано, что коррозионная стойкость пропаренного цементного камня в 2% растворе серной кислоты, как с добавкой, так и без нее значительно выше, чем камня нормального отвердевания.

*Ключевые слова:* цементные композиты, твердение, тепловлажностная обработка, нормальные условия, коррозионная стойкость, минеральные добавки, диатомит, активные добавки, кислотостойкость.

V.T. EROFEEV<sup>1</sup>, A.P. FEDORCOV<sup>1</sup>, V.A. FEDORCOV<sup>1</sup><sup>1</sup>National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

## THE INCREASING OF CORROSIVE RESISTANCE OF CEMENT COMPOSITES BY ACTIVE ADDITIVES

*Abstract.* The object of the study is cement composites with active mineral additives. Additives promoting corrosion resistance of composites are considered. Some are active to cement dough, others – to aggressive environments. Additives active to aggressive media can crop out to the surface of composites and react with penetrating media. The results of the research revealed possible mechanisms of physical and chemical interaction of additives with aggressive media. The samples were cured by steaming and under normal conditions. Examples of results of acid resistance study of cement composites with additives are given. The acid resistance of cement stone with the product of cement decay in sulfuric acid was compared with the results obtained in the test of cement stone with 10% marshallite content. And the index of resistance of fine-grained concrete with aggressive additives, with barium chloride and strontium, was compared with the results of testing concrete without additive and containing diatomite. According to the studies carried out cement stone with marshall has higher initial strength. However, cement stone with the addition of corrosion product has higher strength and resistance after exposure in aggressive media. It has been shown that the corrosion resistance of the steamed cement stone in 2% sulfuric acid solution, both with and without additive, is significantly higher than that of the normal hardening stone.

*Keywords:* cement composites, hardening, heat and moisture treatment, normal conditions, corrosion resistance, mineral additives, diatomite, active additives, acid resistance.

## 1 Введение

Цементные композиты самые применяемые строительные материалы. Со временем их значимость в строительном производстве не уменьшается, а напротив, возрастает [1]. В этой связи повышение их сопротивления воздействию агрессивных сред всегда будет оставаться актуальной задачей. Существует много способов повышения физико-механических свойств и коррозионной стойкости цементных композитов. Одним из основных является способ введения в составы добавок.

Самым нестойким компонентом бетона является цементный камень. Он более химически активен по сравнению с заполнителем и вследствие этого в большей степени подвержен опасности разрушения в результате химического действия агрессивной окружающей среды. При затворении цемента водой происходят процессы гидролиза и гидратации минералов цементного клинкера, в результате чего образуются сложные гидратированные, активные ко многим средам, особенно к растворам кислот, соединения [2, 3, 4].

К настоящему времени в мировой и отечественной практике разработано большое количество модификаторов, состоящих из ультра- и нанодисперсных систем в сочетании с суперпластификаторами нового поколения [5–15]. Добавочные компоненты приводят к значительному повышению прочности бетона при сжатии.

Калашников В.И. все дисперсные и тонкодисперсные наполнители разделяет на два вида в соответствии с их функциями: реакционно – активные и реологические активные [16, 17]. Термин «реакционно – активный» характеризует достаточно интенсивную пуццолановую реакцию взаимодействия аморфного кремнезема с портландцементом (МК, гидратированный каолин, белая сажа и т.п.) Молотые кварцевые или кварцсодержащие наполнители – базальт, диабаз, гранит, сиенит, кварцевый песок реакционно – активны с известью, но характеризуются замедленным, более продолжительным (латентным) периодом взаимодействия с портландитом. Другие дисперсные наполнители – известняк, доломит являются условно неактивными, так как не образуют прочных продуктов с гидроксидом кальция [18].

Одной из прорывных технологий в области получения эффективных строительных материалов являются биотехнологии, основанные на использовании микроорганизмов. К настоящему времени на высоком научно-технологическом уровне разработаны материалы, полученные посредством микробиологического синтеза [19–22]. Многие исследователи изучали применение вырабатываемого бактериями кальцита для повышения долговечности цементных изделий и восстановления зданий и сооружений [23–28]. Наиболее эффективным способом защиты строительных конструкций от поражений микроорганизмами является применение биоцидных соединений, к которым относятся фунгициды [29–32].

Вместе с тем следует отметить, что до настоящего времени, нет чёткой классификации добавок, способствующих повышению коррозионной стойкости бетонов и, соответственно, теоретических предпосылок применения отдельных их видов. Влияние добавок на свойства цементных композитов в зависимости от условий их отвердевания также изучено не в полной мере. В научной литературе имеются, например, исследования, подтверждающие эффективность активных минеральных добавок в цементные композиты, если они подвергаются пропарке или автоклавной обработке [33]. Для других видов добавок такие исследования незначительны или они вообще не проводились, в том числе веществ, предназначенных для повышения коррозионной стойкости цементных композитов.

Цель работы состояла в разработке способов повышения коррозионной стойкости цементных композитов активными добавками.

Задачами исследований являлись:

1. Провести анализ активных добавок на эффективности их применения для повышения коррозионной стойкости и прочности цементных композитов.
2. Показать, что для повышения коррозионной стойкости цементных композитов могут применяться не только минеральные наполнители, активные к цементному тесту, но и добавки активные к агрессивным средам.

3. Выявить влияние условий отверждения на коррозионную стойкость цементного композита с добавкой продукта распада цемента в серной кислоте, активной к составляющим цементного теста и отличающейся своей эффективностью.

4. Поставить на обсуждение вопрос о классификации активных добавок.

Известно, что активные минеральные добавки вводят не только для экономии цементного клинкера, но и повышения коррозионной стойкости цементных бетонов, в частности их водостойкости. Согласно [34], активными минеральными добавками называются природные или искусственные вещества, которые при смешивании в тонкоизмельченном виде с гидратной известью и затворении водой образуют тесто, способное после твердения на воздухе продолжать твердеть и под водой. При этом активность добавок заключается в связывании активных форм кремнезёма и глинозёма, содержащихся в добавках, с гидроксидом кальция, который входит в состав вяжущего вещества или образуется в процессе его гидратации. Однако всегда ли необходимо условие, считать добавку активной, если она в измельченном виде совместно с гидратной известью и водой образует тесто, способное твердеть на воздухе, а после в воде?

Очевидно, что активность добавок в данном случае проявляется при их взаимодействии с внутренней средой материала. Взаимодействия приводят к образованию малорастворимых соединений, что и определяет повышение водостойкости цементных композитов. Вместе с тем сами добавки в большинстве случаев инертны к действию агрессивных сред. В этой связи заслуживают внимание водорастворимые добавки, которые являются активными по отношению к агрессивным средам и могут выходить к поверхности композитов и вступать в реакции с проникающими средами.

Применение таких добавок для повышения коррозионной стойкости композитов базируется на объективных предпосылках, что действие агрессивной среды на материал можно уменьшить, если на пути её проникновения вглубь структуры находятся специально введённые и незамедлительно реагирующие вещества [35, 36, 37]. В этом случае можно считать, что взаимодействие среды со структурообразующими составляющими элементарного объема материала начинается только после расхода в нём активного вещества добавки, т. е.

$$t_c = t_d, \quad (1)$$

где  $t_c$  – время от начала действия среды до момента ее взаимодействия со структурообразующими составляющими защищаемого объема материала;  $t_d$  – время от начала действия среды до момента полного расхода добавки для защиты объема материала.

Выбор добавок должен обеспечить условие:

$$V_d > V_c, \quad (2)$$

где  $V_d$  – скорость связывания агрессивной среды добавкой;  $V_c$  – скорость взаимодействия связующего вещества бетона с агрессивной средой.

При этом чтобы не происходило проникновение агрессивной среды вглубь изделия и разрушение цементного камня, вещества – добавки в лучшем случае должны мигрировать к его поверхности и вызывать защиту или хотя бы быть относительно свободными и не влиять определяющим образом на структурообразующие элементы материала.

В результате исследований были предложены возможные механизмы физико-химического взаимодействия добавок с агрессивными средами, а соответственно определены классы этих веществ и основанные на их применении способы повышения сопротивления цементных композитов воздействиям агрессивных сред. Основными из них являются [35, 37]:

– повышение коррозионной стойкости композитов путем введения добавок, образующих при взаимодействии с агрессивной средой нерастворимые соединения, которые, кроме ее нейтрализации, способствуют повышению плотности и прочности структуры материала, а соответственно уменьшению проницаемости;

- повышение коррозионной стойкости композитов путем введения веществ, которые хотя и образуют растворимые соединения с агрессивной средой, но своим взаимодействием приводят к уменьшению ее содержания в объеме материала;
- улучшение эксплуатационных свойств цементных композитов добавками, образующими буферные системы;
- повышение кислотостойкости композитов введением в их состав добавок - восстановителей;
- повышение коррозионной стойкости композитов веществами, способными обменивать свои ионы на ионы агрессивных сред.

### 2 Метод

В качестве вяжущего применяли портландцемент М500 Д0 Алексеевского цементного завода Мордовии. Для проведения исследований были изготовлены образцы из цементного камня размером 20×20×20 мм из смеси с В/Ц = 0,35 и мелкозернистого бетона состава 1:3 размером 40×40×160 мм с добавками хлористого бария, хлористого стронция, диатомита и без добавки. Образцы погружали в 2% раствор серной кислоты и после определенного времени воздействия агрессивной среды подвергали испытанию с определением предела прочности при сжатии и коэффициента стойкости. Показатели кислотостойкости цементного камня с добавкой продукта распада цемента в серной кислоте сравнивали с результатами, полученными при испытании цементного камня с 10% содержанием маршалита, отвержденного и испытанного таким же образом. Стойкость мелкозернистого бетона с добавками и без добавки оценивалась по изменению его предела прочности при сжатии за время выдержки в агрессивной среде.

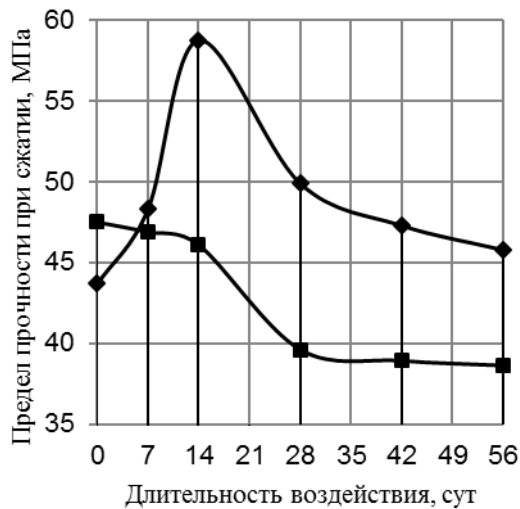
### 3 Результаты и обсуждение

Предлагаемая работа направлена на обсуждение затронутых выше вопросов. В ней приводятся примеры результатов исследования кислотостойкости цементных композитов с добавками двух видов. Одни из них подбирались из условия активности к составляющим цементного теста [36, 39, 40, 41], а другие, к агрессивной среде [35–39]. На рисунках 1, 2 и 3 приводятся результаты исследования кислотостойкости цементного камня с добавкой продукта распада цемента в серной кислоте, отвержденного соответственно пропаркой по режиму (1,5 + 6 + 3 = 10,5 ч) с температурой изотермической выдержки 90 °С и в нормальных условиях ( $t = 20 \pm 2$  °С и  $W = 95-100$  %).

Известно, что продукты разложения цемента в серной кислоте малорастворимы и состоят из двухводного гипса, оксидов кремния, алюминия и железа. Эти вещества входят в состав основных соединений цементного камня. При их введении в цементное тесто происходит образование низкоосновных силикатов, алюминатов, ферритов кальция и в большей степени гидросульфалюмината кальция, которые менее активны к серной кислоте, чем гидроксид кальция, и являются центрами формирования структуры [36].

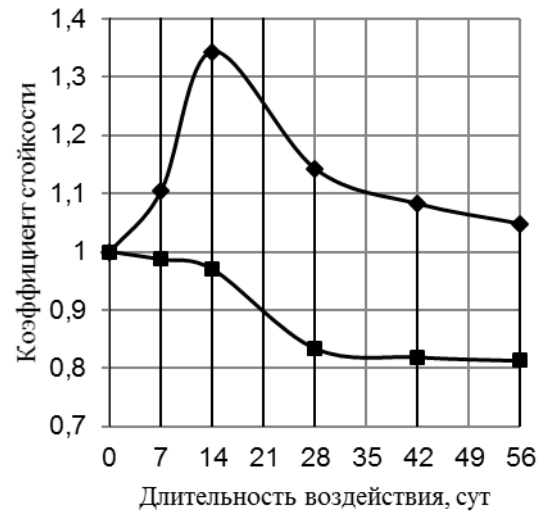
Согласно нашим исследованиям (см. рисунки 1–3) цементный камень с маршалитом имеет более высокую первоначальную прочность. Однако более высокие показатели прочности и стойкости после выдержки в агрессивной среде имеет цементный камень с добавкой продукта коррозии. Коррозионная стойкость пропаренного цементного камня, как с добавкой, так и без нее значительно выше, чем камня нормального отвердевания.

Поскольку пропаренный цементный камень с добавкой продукта не теряет прочности в течение 56 суток воздействия среды, а тот же материал нормального твердения при менее длительной выдержке в 2%  $H_2SO_4$  потерял ее на 21 %, то очевидно, что пропарка камня в целях повышения его кислотостойкости более эффективна. В данном примере имеется два фактора, которые способствуют повышению кислотостойкости цементного камня. Первый фактор – добавка в цементный камень продукта распада цемента в серной кислоте, второй – отвердевание камня в результате пропарки. Очевидно, что если каждый фактор в отдельности способствует повышению коррозионной стойкости, то при совместном их действии эффект становится больше.



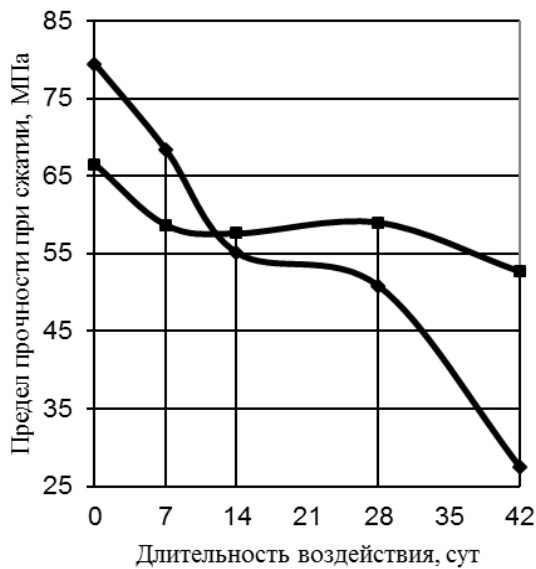
**Рисунок 1 – Влияние добавки продукта распада цемента в серной кислоте на изменение прочности пропаренного цементного камня в 2%  $H_2SO_4$ :**

1 – цементный камень с добавкой маршалита (10 % от массы цемента); 2 – то же с добавкой продукта (10 % от массы цемента)

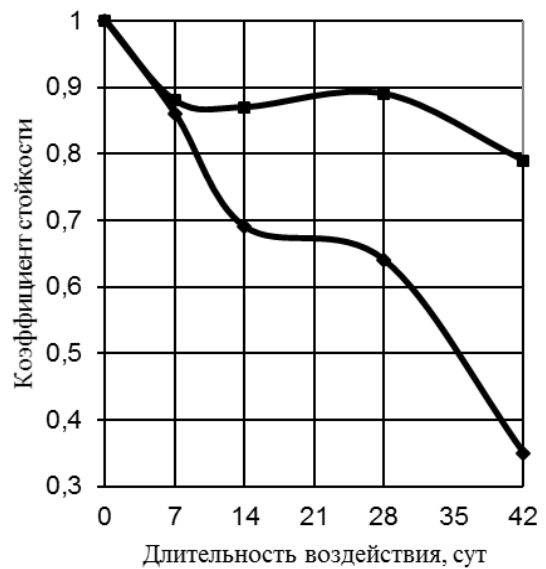


**Рисунок 2 – Влияние добавки продукта распада цемента в серной кислоте на изменение коэффициента стойкости пропаренного цементного камня в 2%  $H_2SO_4$ :**

1 – цементный камень с добавкой маршалита (10 % от массы цемента); 2 – то же с добавкой продукта (10 % от массы цемента)



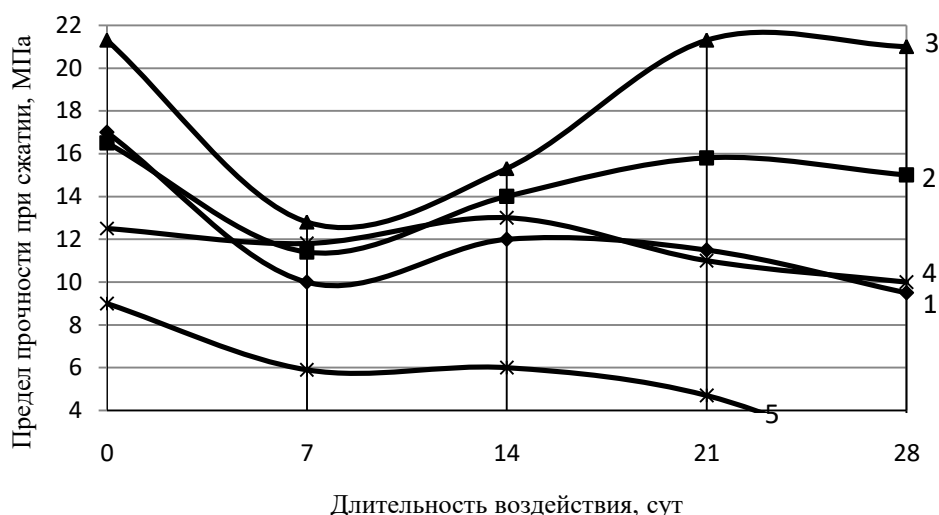
а)



б)

**Рисунок 3 – Влияние добавки продукта распада цемента в серной кислоте на изменение прочности (а) и коэффициента стойкости (б) цементного камня, отвердевшего в нормальных условиях, в 2%  $H_2SO_4$  [40]:** 1 – композит с добавкой маршалита (10 % от массы цемента); 2 – композит с добавкой продукта коррозии цемента в серной кислоте (10 % от массы цемента)

На рисунке 4 приведены результаты исследования кислотостойкости мелкозернистых цементных бетонов нормального твердения состава 1: 3 и В/Ц = 0,47, в которые вводили в качестве добавок хлористый барий и хлористый стронций, образующих при взаимодействии с агрессивной средой (серной кислотой) нерастворимые соединения ( $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ), и активную минеральную добавку – диатомит. Видно, что в данном случае активные к агрессивной среде добавки более эффективны.



**Рисунок 4 – Влияние добавок на изменение прочности бетона при выдержке в 2% серной кислоте:**

1 – бетон контрольного состава, 2 – с добавкой 1,2% от массы цемента хлористого бария, 3 – то же 2,4% хлористого стронция, 4 – то же 10% диатомита, 5 – то же 50% диатомита

В настоящее время, в целях уменьшения биокоррозии цементных композитов, вводят также добавки, которые проявляют активность к микроорганизмам, угнетая их развитие и тем самым уменьшая продуцирование агрессивных сред [42, 43]. По сути дела, это добавки второго вида, т.е. они активны к агрессивной среде. В этой связи, на наш взгляд, возникла необходимость в классификации активных добавок указывать среды, к которым они проявляют свою активность, способствующую улучшению конкретных эксплуатационных свойств цементных композитов. В общем случае, на наш взгляд, активной добавкой следует называть вещество, которое вводится в состав системы и активно взаимодействует с элементами внутренней и внешней среды, или только с элементами одной из них, видоизменяя состав, структуру, а соответственно и свойства системы в зависимости от направленности действия.

#### 4 Выводы

1. Проведены исследования кислотостойкости цементных композитов с минеральными добавками двух видов. Одни из них – активны к составляющим цементного теста, а другие – к агрессивной среде.

2. Установлено эффективное влияние на кислотостойкость цементного камня добавки продукта распада цемента в серной кислоте, являющейся активной к цементному тесту.

3. Выявлено, что цементный камень с маршалитом имеет более высокую первоначальную прочность, однако более высокие показатели прочности и стойкости после выдержки в агрессивной среде имеет цементный камень с добавкой продукта коррозии.

4. Установлено, что кислотостойкость пропаренного цементного камня, как с добавкой продукта распада цемента, так и без добавки значительно выше, чем камня нормального твердения. Примем во внимание два фактора, влияющие на стойкость композитов. Один фактор – влияние добавки, другой – влияние условий отвердевания, то можно отметить их взаимообусловленное действие. Если каждый фактор в отдельности способствует повышению коррозионной стойкости, то при совместном их действии эффект становится больше.

5. Выявлено, что добавки хлористого бария и хлористого стронция, образующие при взаимодействии с агрессивной средой нерастворимые соединения, являются эффективным средством повышения стойкости цементных композитов в растворах серной кислоты слабой концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов Ю.М., Амимов Л.А., Воронин В.В., Магдеев У.Х. Технология бетона, строительных изделий и конструкций. М.: Изд-во АСВ, 2004. 235 с.
2. Штарк Й. Щелочная коррозия бетона. Киев : Профессия, 2010. 144 с.
3. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузеев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.
4. Хердтл Р., Дитерманн М., Шмидт К. Долговечность бетонов на основе многокомпонентных цементов // Цемент и его применение. 2011. № 1. С. 76-80.
5. Акчурин Т.К., Пушкарская О.Ю., Груздев А.А. Микронаполненный цементный композит // Технологии бетонов. 2010. № 11-12. С. 16-17.
6. Скрипкюнас Г., Яковлев Г.И., Карпова Е.А., Мохамед Э.А. Изменение реологических свойств наномодифицированных цементных систем // Промышленное и гражданское строительство. 2017. № 2. С. 43-50.
7. Комохов П.Г. Нанотехнологии радиационного бетона // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2006. № 5. 22-23 с.
8. Королев Е.В., Гришина А.Н., Сатюков А.Б. Химический состав наномодифицированного композиционного вяжущего с применением нано- и микрогабаритных гидросиликатов бария // Нанотехнологии в строительстве: интернет-журнал. 2014. № 4 (26). С. 90-103.
9. Лесовик В.С. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» // Строительные материалы. 2006. № 28. С. 18-20.
10. Логанина В.И., Жегера К.В., Жерновский И.В. Структурообразование цементного камня в присутствии добавки на основе аморфных алюмосиликатов // Вестник гражданских инженеров. 2016. № 3 (56). С. 142-148.
11. 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.
12. Okada K. Durability of concrete constructions // Cement and Concrete. 1986. № 470.
13. Pomeroy S. D. Concrete structures durability // Sump. Concrete durability. London, 1985.
14. Regourd M., Homan H., Mortucux B. Microstructure of concrete in aggressive environments ASTM // ASTM Special Technical Publication. Philadelphia. 1980. № 961. P. 253-268.
15. Richard P., Cheurezu. Composition of Reactive Powder Concrete. Cem. Coner. Res. 2001. Vol. 25. № 7. P. 1501-1511.
16. Калашников В.И., Тараканов О.В., Ерофеева И.В. Изучение реологической активности известняковой муки для получения эффективных бетонов // Материалы XI Международной научно-практической конференции «Актуальные достижения европейской науки»: в 23 т. София, 2015. Т. 13. С. 88-90.
17. Калашников В. И. Через рациональную реологию в будущее бетонов // Технология бетонов. 2007. № 5. С. 8-10.
18. Белов В В., Субботин С.Л., Куляев П.В. Прочностные и деформативные свойства бетонов с карбонатными микронаполнителями // Строительные материалы. 2015. № 3. С. 25-29.
19. Tushar L., Sasi Jyothsna T.S., Sasikala C., Ramana C.V. Draft Genome Sequence of Antimicrobial-Producing Clostridium sp. JC272, Isolated from Marine Sediment // Genome Announc. 2015. Vol. 3(3). pii: e00650-15.
20. Черкасов В.Д., Бузулуков В.И., Емельянов А.И. Пенобетоны на основе пенообразователя из белков микробного синтеза. Получение и применение в строительстве. Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2011. 100 с.
21. Achal V., Mukherjee A., Reddy M.S. Microbial concrete: A way to enhance the durability of concrete buildings // Journal of Materials in Civil engineering. 2011a. Vol. 23. № 6. P. 730-734.
22. Sahmaran M., Li V.C. Durability properties of microcracked ECC containing high volumes flyash // Cement and Concrete Research, 2009. Vol. 39, № 11. P. 1033-1043.
23. Wei S.M., Sanchez S.M., Trejo D., Gillis C. Microbial mediated deterioration of reinforced concrete structures // International Biodeterioration and Biodegradation. 2010. Vol. (8). P. 748-754.
24. Feldman R.F. The effect of sand cement ration and silica fume on the microstructure of mortars // Cement and Concrete Research. 1986. Vol. 16, № 3. P. 31-39.
25. De Muynck W., Debrouwer D., DeBelie N., Verstraete W. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials // Cement and Concrete Research. 2008. Vol. 38, № 7. P. 1005-1014.
26. Silica fume in concrete // ACI materials journal. 1987. P. 158-166.
27. Edvardsen C. Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete // ACI Materials Journal. 1999. Vol. 96, № 7. P. 448-454.
28. Дудынов С.В. Строительные материалы с добавками природных модификаторов // Строительные материалы. 2002. № 10. С. 18-19.
29. Соломатов В.И., Масеев Л.М., Клюкин В.И., Кочнева Л.Ф., Потапов Ю.Б. Армополимербетон в транспортном строительстве. М. : Транспорт, 1979. 232 с.
30. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Морды С., Шиссель П. Долговечность железобетона в агрессивных средах : Совмест. изд. СССР, ЧССР, ФРГ. М. : Стройиздат, 1990. 320 с.
31. Ng W.L., Perez L., Cong J., Semmelhack M.F., Bassler B.L. Broad spectrum pro-quorum-sensing molecules

- as inhibitors of virulence in vibrios // *PLoS Pathog.* 2012. 8.
32. Mobley H.L. T., Hausinger R.P. Microbial Urease: Significance, Regulation and Molecular Characterization // *Microbiological Reviews.* 1989. Vol. 53. P. 85-108.
33. Гуляева Е.В., Калашников В.И., Валиев Д.М., Володин В.М. Пропариваемые песчаные бетоны нового поколения // *Бетон и железобетон.* 2011. № 5. С. 2-5.
34. Бутт Ю. М., Волконский Б.В., Егоров Г.Б. и др. Справочник по химии цемента; под ред. Б. В. Волконского и Л. Г. Судакаса. Л.: Стройиздат, 1980. 224 с.
35. Баженов Ю.М., Ерофеев В.Т., Митина Е.А. и др. Ограждающие конструкции на основе каркасного керамзитобетона для производственных зданий (структурообразование, технология, расчет и конструирование): Учебное пособие. М.: Изд-во АСВ, 2005. 200 с.
36. Федорцов А.П. Физико-химическое сопротивление строительных композитов и способы его повышения: монография. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2015. 464 с.
37. Федорцов В.А., Ерофеев В.Т. Выбор активных добавок для повышения сопротивления цементных композитов воздействию агрессивных сред // *Актуальные вопросы архитектуры и строительства: материалы Международной научно-технической конференции.* Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2014. С. 113-115.
38. Ерофеев В.Т., Федорцов А.П., Андронов А.Ф. Основы теории повышения сопротивления бетонов биологическим и химическим воздействиям посредством буферных систем // *Вестник Отделения строительных наук РААСН.* 2004. Вып. 8. С. 176-179.
39. Ерофеев В.Т., Федорцов А.П., Богатов А.Д., Федорцов В.А. Оценка и прогнозирование физико-химического сопротивления стеклощелочных композитов и методы его повышения // *Известия вузов. Строительство.* 2017. №6 (702). С. 5-14.
40. Федорцов А.П., Ключин Д.А., Русаков К.В., Ерофеев В.Т. Влияние добавки продукта коррозии на стойкость цементного камня в серной кислоте // *Актуальные вопросы строительства: материалы Всероссийской научно-технической конференции.* Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2006. С. 382-384.
41. Ерофеев В.Т., Губанов Ден. А., Федорцов А.П. Стойкость модифицированных цементных композитов в средах, моделирующих воздействие продуктов метаболизма микроорганизмов // *Актуальные вопросы строительства: материалы Международной научно-технической конференции.* Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2005. С. 404-407.
42. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф., Семичева А.С., Морозов Е.А. Биологическое сопротивление материалов. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. 196 с.
43. Ерофеев В.Т., Родин А.И., Богатов А.Д., Казначеев С.В., Смирнов В.Ф., Сураева Е.Н., Родина М.А. Бицидный портландцемент с улучшенными физико-механическими свойствами // *International Journal for Computational Civil and Structural Engineering.* 2012. Т. 8. № 3. С. 81-92.

## REFERENCES

1. Bazhenov YU. M., Amimov L. A., Voronin V. V., Magdeev U. H. Tekhnologiya betona, stroitel'nyh izdelij i konstrukcij [Technology of concrete, construction products and structures]. Moskva: Izd-vo ASV, 2004. 235 p. (rus)
2. SHtark J. SHChelochnaya korrozija betona [Alkaline corrosion of concrete]. Kiev: Professiya, 2010. 144 p.
3. Moskvina V. M., Ivanov F. M., Alekseev S. N., Guzeev E. A. Korrozija betona i zhelezobetona, metody ih zashchity [Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods of their protection]. M.: Strojizdat, 1980. 536 p. (rus)
4. Herdtl R, Ditermann M., SHmidt K. Dolgovechnost' betonov na osnove mnogokomponentnyh cementov [Durability of concrete based on multicomponent cements]. *Cement i ego primenenie.* 2011. No 1. Pp. 76-80. (rus)
5. Akchurin T. K., Pushkarskaya O. YU., Gruzdev A. A. Mikronapolnennyj cementnyj kompozit [The microfilled cement composite]. *Tekhnologii betonov.* 2010. No 11-12. Pp. 16-17. (rus)
6. Skripkyunas G., YAKovlev G. I., Karpova E. A., Mohamed E. A. E. M. Izmenenie reologicheskikh svoystv nanomodifitsirovannyh cementnyh sistem [Change in rheological properties of nanomodified cement systems]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo.* 2017. No 2. Pp. 43-50. (rus)
7. Komohov P.G. Nanotekhnologii radiacionnogo betona [Nanotechnologies of radiation concrete]. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka.* 2006. No 5. Pp. 22-23. (rus)
8. Korolev E.V., Grishina A.N., Satyukov A.B. Himicheskij sostav nanomodifitsirovannogo kompozitsionnogo vyazhushchego s primeneniem nano- i mikrorazmernyh gidrosilikatov bariya [Chemical composition of nanomodified composite binder using nano- and micro-sized barium hydrosilicates]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: internet-zhurnal.* 2014. No 4 (26). Pp. 90-103. (rus)
9. Lesovik V.S. O razvitii nauchnogo napravleniya «Nanosistemy v stroitel'nom materialovedenii» [On the Development of Scientific Direction "Nanosystems in Construction Materials Science"]. *Stroitel'nye materialy.* 2006. No 28. Pp. 18-20. (rus)
10. Loganina V.I., ZHegera K.V., ZHernovskij I.V. Strukturnoobrazovanie cementnogo kamnya v prisutstvii dobavki na osnove amorfnih alyumosilikatov [Structure formation of cement stone in the presence of additive based on amorphous aluminosilicates]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov.* 2016. No 3 (56). Pp. 142-148. (rus)
11. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Moroz M.N., Troyanov I. YU., Volodin V. M., Suzdal'cev O. V. Nanogidrosilikatnye tekhnologii v proizvodstve betonov [Nanohydrosilicate technologies in concrete production].

- Stroitel'nye materialy*. 2014. No 5. Pp. 88-91. (rus)
12. Okada K. Durability of concrete constructions. *Cement and Concrete*. 1986. No 470.
  13. Pomeroy S. D. Concrete structures durability. *Sump. Concrete durability*. London, 1985.
  14. Regourd M., Homan H., Morturcux B. Microstructure of concrete in aggressive environments ASTM. *ASTM Special Technical Publication*. Philadelphia. 1980. No 961. Pp. 253-268.
  15. Richard P., Cheurezu. Composition of Reactive Powder Concrete. *Cem. Coner. Res*. 2001. Vol. 25. No 7. Pp. 1501-1511.
  16. Kalashnikov V. I., Tarakanov O. V., Erofeeva I. V. Izuchenie reologicheskoy aktivnosti izvestnyakovoj muki dlya polucheniya effektivnyh betonov [Study of the rheological activity of limestone flour to produce effective concrete]. *Materialy XI Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Aktual'nye dostizheniya evropejskoj nauki» [Materials of the XI International Scientific and Practical Conference "Current Achievements of European Science"]*: v 23 t. Sofiya, 2015. T. 13. Pp. 88-90. (rus)
  17. Kalashnikov V. I. CHerez racional'nuyu reologiyu v budushchee betonov [Through rational rheology into the future of concrete]. *Tekhnologiya betonov*. 2007. No 5. Pp. 8-10; 2007. No 6. Pp. 8-11; 2008. No 1. Pp. 22-26. (rus)
  18. Belov V. V., Subbotin S. L., Kulyaev P. V. Prochnostnye i deformativnye svojstva betonov s karbonatnymi mikronapolnitelyami [Strength and deformation properties of concrete with carbonate microfills]. *Stroitel'nye materialy*. 2015. No 3. Pp. 25-29. (rus)
  19. Tushar L., Sasi Jyothsna T. S., Sasikala C., Ramana C. V. Draft Genome Sequence of Antimicrobial-Producing *Clostridium* sp. JC272, Isolated from Marine Sediment. *Genome Announc*. 2015. Vol. 3(3). pii: e00650-15.
  20. CHerkasov V. D., Buzulukov V. I., Emel'yanov A. I. Penobeton na osnove penoobrazovatelya iz belkov mikrobnogo sinteza. Poluchenie i primenenie v stroitel'stve [Foamed concrete based on foaming agent from microbial synthesis proteins. Production and use in construction]. Saransk : Izd-vo Mordov. un-ta, 2011. 100 p. (rus)
  21. Achal V., Mukherjee A., Reddy M. S. Microbial concrete: Away to enhance the durability of concrete buildings. *Journal of Materials in Civil engineering*. 2011a. Vol. 23. No 6. Pp. 730-734.
  22. Sahmaran M., Li V. C. Durability properties of microcracked ECC containing high volumes flyash. *Cement and Concrete Research*. 2009. Vol. 39, No 11. Pp. 1033-1043.
  23. Wei S. M., Sanchez S. M., Trejo D., Gillis C. Microbial mediated deterioration of reinforced concrete structures. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2010. Vol. (8). Pp. 748-754.
  24. Feldman R. F. The effect of sand cement ration and silica fume on the microstructure of mortars. *Cement and Concrete Research*. 1986. Vol. 16, No 3. Pp. 31-39.
  25. De Muynck W., Debrouwer D., DeBelie N., Verstraete W. Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2008. Vol. 38, No 7. Pp. 1005-1014.
  26. Silica fume in concrete. *ACI materials journal*. 1987. Pp. 158-166.
  27. Edvardsen C. Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete. *ACI Materials Journal*. 1999. Vol. 96, No 7. Pp. 448-454.
  28. Dudynov S. V. Stroitel'nye materialy s dobavkami prirodnyh modifikatorov [Construction materials with natural modifier additives]. *Stroitel'nye materialy*. 2002. No 10. Pp. 18-19. (rus)
  29. Solomatov V. I., Maseev L. M., Klyukin V. I., Kochneva L. F., Potapov YU. B. Armopolimerbeton v transportnom stroitel'stve [Armopolymerbeton in transport construction]. Moskva : Transport, 1979. 232 p. (rus)
  30. Alekseev S. N., Ivanov F. M., Mordy S., SHissel' P. Dolgovechnost' zhelezobetona v agressivnyh sredah [Durability of reinforced concrete in aggressive environments] : Sovmest. izd. SSSR, CHSSSR, FRG. Moskva : Strojizdat, 1990. 320 p. (rus)
  31. Ng W. L., Perez L., Cong J., Semmelhack M. F., Bassler B. L. Broad spectrum pro-quorum-sensing molecules as inhibitors of virulence in vibrios. *PLoS Pathog*. 2012. 8.
  32. Mobley H. L. T., Hausinger R. P. Microbial Urease: Significance, Regulation and Molecular Characterization. *Microbiological Reviews*. 1989. Vol. 53. Pp. 85-108.
  33. Gulyaeva E. V., Kalashnikov V. I., Valiev D.M., Volodin V.M. Preparivaemye peschanye betony novogo pokoleniya [Steamed sand concrete of new generation]. *Beton i zhelezobeton*. 2011. № 5. Pp. 2-5. (rus)
  34. Butt YU. M., Volkonskij B. V., Egorov G. B. i dr. Spravochnik po himii cementa [Cement Chemistry Handbook] ; pod red. B. V. Volkonskogo i L. G. Sudakasa. L. : Strojizdat, 1980. 224 p. (rus)
  35. Bazhenov YU. M., Erofeev V. T., Mitina E. A. i dr. Ograzhdayushchie konstrukcii na osnove karkasnogo keramzitobetona dlya proizvodstvennyh zdaniy (strukturnoobrazovanie, tekhnologiya, raschet i konstruirovaniye) [Frame ceramic concrete enclosures for industrial buildings (structure formation, technology, calculation and construction)]: Uchebnoe posobie. Moskva : Izd-vo ASV, 2005. 200 p. (rus)
  36. Fedorcov A.P. Fiziko-himicheskoe soprotivlenie stroitel'nyh kompozitov i sposoby ego povysheniya [Physical and chemical resistance of building composites and ways of its enhancement] : monografiya. Saransk : Izd-vo Mordov. un-ta, 2015. 464 p. (rus)
  37. Fedorcov V.A., Erofeev V.T. Vybora aktivnyh dobavok dlya povysheniya soprotivleniya cementnyh kompozitov vozdeystviyu agressivnyh sred [Selection of active additives to increase the resistance of cement composites to aggressive media]. Aktual'nye voprosy arhitektury i stroitel'stva : materialy Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii [Current issues of architecture and construction: materials of the International Scientific and Technical

Conference]. Saransk : Izd-vo Mordov. un-ta, 2014. Pp. 113-115. (rus)

38. Erofeev V.T., Fedorcov A.P., Andronov A.F. Osnovy teorii povysheniya soprotivleniya betonov biologicheskim i himicheskim vozdeystviyam posredstvom bufernih sistem [Foundations of the Theory of Increasing Concrete Resistance to Biological and Chemical Effects by Means of Buffer Systems]. *Vestnik Otdeleniya stroitel'nyh nauk RAASN*. 2004. Vyp. 8. Pp. 176-179. (rus)

39. Erofeev V.T., Fedorcov A.P., Bogatov A.D., Fedorcov V.A. Ocenka i prognozirovaniye fiziko-himicheskogo soprotivleniya stekloshchelochnyh kompozitov i metody ego povysheniya [Assessment and prediction of physical and chemical resistance of glass-alkali composites and methods of its enhancement]. *Izventiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2017. No 6 (702). Pp. 5-14. (rus)

40. Fedorcov A.P., Klechin D.A., Rusakov K.V., Erofeev V.T. Vliyanie dobavki produkta korrozii na stojkost' cementnogo kamnya v sernoj kislyote [Impact of corrosion product addition on cement stone resistance in sulfuric acid] // Aktual'nye voprosy stroitel'stva : materialy Vserossiyskoy nauchno-tehnicheskoy konferencii [Current construction issues: materials of the All-Russian Scientific and Technical Conference]. Saransk : Izd-vo Mordov. un-ta, 2006. Pp. 382-384. (rus)

41. Erofeev V.T., Gubanov Den. A., Fedorcov A.P. Stojkost' modifitsirovannyh cementnyh kompozitov v sredah, modeliruyushchih vozdeystvie produktov metabolizma mikroorganizmov [Stability of modified cement composites in media simulating the effect of products of the metabolism of microorganisms] // Aktual'nye voprosy stroitel'stva : materialy Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii [Topical issues of construction: materials of the International Scientific and Technical Conference]. Saransk : Izd-vo Mordov. un-ta, 2005. Pp. 404-407. (rus)

42. Solomatov V.I., Erofeev V.T., Smirnov V.F., Semicheva A.S., Morozov E.A. Biologicheskoe soprotivlenie materialov [Biological resistance of materials]. Saransk : Izd-vo Mordov. un-ta, 2001. 196 p. (rus)

43. Erofeev V.T., Rodin A.I., Bogatov A.D., Kaznacheyev S.V., Smirnov V.F., Surayeva Ye.N., Rodina M.A. Biotsidnyy portlandtsement s uluchshennymi fiziko-mekhanicheskimi svoystvami [Biocidal Portland cement with improved physical and mechanical properties]. *International Journal for Computational Civil and Structural Engineering*. 2012. T. 8. No 3. Pp. 81-92

#### Информация об авторах

##### **Ерофеев Владимир Трофимович**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия, доктор технических наук, профессор, зав кафедрой строительных материалов и технологий, академик Российской академии архитектуры и строительных наук.

E-mail: [yerofeevvt@mail.ru](mailto:yerofeevvt@mail.ru)

##### **Федорцов Анатолий Петрович**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия,

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительных материалов и технологий.

E-mail: [fedorcovap@mail.ru](mailto:fedorcovap@mail.ru)

##### **Федорцов Владислав Анатольевич**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия,

соискатель кафедры строительных материалов и технологий.

E-mail: [fedorcovap@mail.ru](mailto:fedorcovap@mail.ru)

#### Information about authors

##### **Erofeyev Vladimir T.**

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia, doctor in tech. sc., prof., Head of the dep. of Construction Materials and Technology, academician of the Russian Academy of Architecture and Construction Sciences.

E-mail: [yerofeevvt@mail.ru](mailto:yerofeevvt@mail.ru)

##### **Fedortsov Anatoly P.**

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia, candidate in tech. sc., docent, associated prof. of the dep. of Construction materials and technology.

E-mail: [fedorcovap@mail.ru](mailto:fedorcovap@mail.ru)

##### **Fedortsov Vladislav A.**

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia, applicant for the dep. of Construction materials and technology.

E-mail: [fedorcovap@mail.ru](mailto:fedorcovap@mail.ru)

О.А. ЛАРСЕН<sup>1</sup>, В.В. НАРУТЬ<sup>1</sup>, В.В. ВОРОНИН<sup>1</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Московский государственный университет, г. Москва, Россия

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ БЕТОННОГО ЛОМА С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА

**Аннотация.** В статье отражена необходимость переработки железобетонного и бетонного лома, образующегося при реализации программы реновации в городе Москве. Показано, что часть бетонного и железобетонного лома может подвергаться переработке с целью получения сырьевых материалов для высокоэффективного самоуплотняющегося бетона – щебня из дробленого бетона фр. 5-10 мм и микронаполнителя. Указано, что ключевым принципом эффективной системы переработки является организация удаления загрязняющих примесей и сортировка различных видов изделий. Рекомендована технологическая последовательность демонтажа зданий, организация транспортных операций, линий переработки железобетонного и бетонного лома, складирования и контроля качества получаемого продукта. Предложены технологические приёмы, позволяющие получать высокоэффективные самоуплотняющиеся бетонные смеси на материалах из бетонного лома в заводских условиях производства.

**Ключевые слова:** реновация, железобетонный и бетонный лом, рециклинг, самоуплотняющийся бетон, технологическая схема переработки.

O.A. LARSEN<sup>1</sup>, V.V. NARUTS<sup>1</sup>, V.V. VORONIN<sup>1</sup><sup>1</sup> Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

## CONCRETE RECYCLING TECHNOLOGY FOR SELF-COMPACTING CONCRETE

**Abstract.** The article presents the recycling technology of reinforced concrete formed during the renovation program in Moscow city. It is shown that the part of concrete can be recycled to obtain raw materials for self-compacting concrete use, including products of recycling. The products include recycled concrete aggregate 5-10 mm fraction and the filler. It is indicated that the efficient concept of recycling process is sorting of various types of products and removal of contaminants. The sequence of technological operations for dismantling buildings, transportation and recycling of concrete, storing and quality control of the resulting product has been developed. Technological methods that allow to obtain self-compacting concrete mixtures with the use of recycled concrete in concrete plant are suggested.

**Keywords:** renovation, recycled concrete, recycling, self-compacting concrete, technological operations.

### 1 Введение

В настоящее время происходит реализация федерального закона от 01.07.2017 г. № 141-ФЗ [1] по реновации в г. Москве. По оценкам столичных властей по программе реновации до 2032 года в городе может образоваться примерно до 30 миллионов тонн строительного мусора, то есть около 1,5 - 2 миллионов тонн дополнительных отходов в год [2]. Большая часть строительных отходов представляет собой железобетонный лом первоначальных крупноразмерных строительных конструкций промышленного изготовления – панели, плиты, блоки. Из данных конструкций, путем переработки, можно получить сырьевой материал для высокоэффективных самоуплотняющихся бетонов, применение которых позволяет повысить производительность труда и сократить сроки строительства.

Многие современные отечественные и зарубежные исследователи показали принципиальную возможность получения различных видов бетонов на материалах из дробленого бетона.

Научный коллектив по результатам своих работ [3] заключает, что полученный из бетонного лома щебень соответствует требованиям стандартов на заполнители для бетона. Также установлено положительное влияние на прочность, плотность, непроницаемость тяжелого бетона рационального количества вторичного крупного заполнителя.

В работе [4] отмечается, что предварительные результаты свидетельствуют о возможности применения вторичного щебня из бетонных отходов в различных областях строительства: устройстве оснований, выравнивающих, подстилающих слоёв при земляных и дорожных работах, в качестве заполнителя в бетонах прочностью 5-20 МПа.

Авторами [5] рассмотрены вопросы получения бетонов на вторичном щебне из бетонного лома различной прочности. Установлено, что при правильном подборе состава бетона существует возможность широкого получения бетонов классов по прочности на сжатие до В30, и, при необходимости, высокопрочных бетонов класса В70.

Также предлагаются различные практические методы повторного применения бетонного лома. В работе [6] приводится технология возведения монолитного фундамента под различные объекты из бутобетона методом раздельного бетонирования с применением материалов из дробленого бетона.

В данной статье особое внимание уделяется получению сырьевых материалов из железобетонного лома и производству с применением полученных материалов самоуплотняющегося бетона.

### 2 Методы

Основным принципом грамотной переработки строительных отходов является их сортировка и дифференцированное складирование. Для получения сырьевых материалов из бетонного лома для бетонов, отличающихся удовлетворительным качеством и невысоким коэффициентом вариации свойств, необходима переработка отдельных железобетонных элементов, имеющих схожие первоначальные характеристики – вид, предприятие изготовитель, год выпуска и т.д. Для получения самоуплотняющихся бетонных смесей повышенного качества на материалах из бетонного лома, в качестве изначального перерабатываемого сырья дополнительно рекомендуется применение однослойных (однородных по составу бетона) железобетонных элементов зданий и сооружений – плит перекрытий, бетонных перегородочных панелей, лестничных маршей и т.д.

Снос железобетонных зданий необходимо вести поэтапно. На первом этапе рекомендуется демонтаж всех инженерных коммуникаций. Далее производится ручная разборка кровельного покрытия, окон, дверей, покрытия полов и т.д. Следующим этапом является демонтаж несущих, ограждающих и ненесущих конструкций. Демонтаж необходимо производить механическим способом сноса [7] с применением в качестве технологических машин экскаваторов с навесным сменным гидравлическим оборудованием (молот, ножницы, захваты), позволяющим осуществлять обособленную разборку различных строительных элементов.

При производстве демонтажных работ необходимо четкое соблюдение технологической и проектной документации, разработанной на данные мероприятия.

Показателем качества разборки является целостность демонтируемых железобетонных изделий и конструкций [8].

Лом железобетонных изделий, предназначенный для рециклинга и получения сырьевых материалов для самоуплотняющегося бетона, транспортируется автотранспортом до мест переработки. Места переработки рекомендуется размещать вблизи предприятий по производству бетонных смесей.

Предлагаемая технологическая схема получения самоуплотняющегося бетона на основе бетонного лома основана на проделанной в МГСУ исследовательской работе [9,10,11] на следующих материалах:

- портландцемент ЦЕМ I 42,5Б производства ПАО «Мордовцемент»;
- песок производства мансуровского карьера, соответствующий требованиям ГОСТ 8735 – 2014, модуль крупности  $M_k = 1,8$ ;
- химические добавки: жидкий поликарбоксилатный суперпластификатор Sika ViscoCrete E55 производства компании ООО «Зика», сухой поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 5581F производства фирмы BASF;
- бетонный лом: внутренняя однослойная стеновая панель 9BC1 жилого многоквартирного дома серии 1605-AM/5 демонтированного по программе реновации в микрорайоне Кунцево (г. Москва);
- водопроводная вода, отвечающая требованиям ГОСТ 23732-2011.

### 3 Результаты исследования и их анализ

Итогом работы стало создание семейства самоуплотняющихся бетонов со следующими свойствами: прочностью на сжатие  $R_{сж} = 35-45$  МПа, маркой по морозостойкости  $F_{100} - F_{200}$ , маркой по водонепроницаемости  $W_4 - W_8$ .

Рекомендуемая технологическая последовательность переработки бетонного лома с целью получения сырьевых материалов для самоуплотняющегося бетона:

1. Складирование железобетонного и бетонного лома схожей номенклатуры;
2. Первичное дробление лома до получения кусков наибольшего размера не более 300 мм;
3. Окончательное удаление металла и примесей;
4. Вторичное дробление бетона производится в замкнутом цикле с доизмельчением;
5. Грохочение и сортировка по фракциям, отделение отсева дробления. Рекомендуемая фракция для получения самоуплотняющегося бетона - 5 - 10 мм;
6. Перемещение щебня из дробленого бетона фр. 5-10 мм в штабель;
7. Перемещение отсева дробления в отделение сушки и помола;
8. Сушка отсева дробления до влажности не более 1% по массе;
9. Совместный помол (активация) в мельнице отсева дробления и сухого суперпластификатора поликарбоксилатного типа Melflux 5581F до удельной поверхности 4100-4500  $см^2/г$ . Итогом данной операции является получение гидравлически активного микронаполнителя для самоуплотняющегося бетона;
10. Подача микронаполнителя в силос готовой продукции.

Технологический процесс производства щебня из дробленого бетона фр.5-10 мм и микронаполнителя должен быть организован по ГОСТ [12] таким образом, чтобы максимально обеспечить согласованность работы технологического оборудования и исключить возможность возникновения производственных опасностей.

Для получения материалов заданного качества необходима организация системы контроля качества технологических процессов и получаемого сырья. Необходимо контролировать: наличие примесей в исходном бетонном ломе, удельную эффективную активность естественных радионуклидов  $A_{эфф}$  сырья, зерновой состав получаемого щебня, влажность отсева дробления перед активацией, удельную поверхность получаемого микронаполнителя.

Далее щебень из дробленого бетона фр.5-10 мм из штабеля подаётся фронтальным погрузчиком в расходный бункер инертных материалов бетоносмесительной установки (БСУ) и после дозирования совместно с природным песком подаётся в бетоносмеситель принудительного действия. Одновременно с этим идет дозирование воды затворения и химической добавки из расходных ёмкостей, портландцемента и микронаполнителя из силосов.

Рекомендуется двухстадийное перемешивание бетонной смеси:

1. Стадия I: подача в смеситель щебня из дробленого бетона 5-10 мм, 50% портландцемента, микронаполнителя и воды затворения. Перемешивание компонентов не менее 50 секунд;
2. Стадия II: подача в смеситель песка и оставшихся 50% портландцемента, микронаполнителя, воды затворения и суперпластификатора. Перемешивание компонентов не менее 60 секунд.

Применение двухстадийного перемешивания позволяет уменьшить водопоглощение щебня из дробленого бетона за счёт кольматации капиллярных пор части зёрен. Кольматация происходит за счёт обволакивания зерен щебня вяжущим на первой стадии перемешивания.

Готовые к применению бетонные смеси доставляют потребителю в автобетоносмесителях. Максимально допустимая продолжительность транспортирования готовой бетонной смеси не должна превышать 120 минут.

#### 4 Выводы

- Железобетонный и бетонный лом из демонтируемых по программе реновации в г. Москве зданий необходимо подвергать переработке для повторного использования, в том числе в технологии бетонов;
- Переработанный бетонный лом может применяться в качестве сырьевых материалов для самоуплотняющегося бетона – щебня из дробленого бетона фр. 5-10 мм и микронаполнителя;
- Для получения качественных сырьевых материалов для самоуплотняющегося бетона из бетонного лома необходима организация поэтапного демонтажа зданий и сортировки строительных отходов;
- Для получения самоуплотняющихся бетонных смесей повышенного качества на материалах из бетонного лома, в качестве изначального перерабатываемого сырья дополнительно рекомендуется применение однослойных (однородных по составу бетона) железобетонных элементов зданий и сооружений;
- Предложена технологическая схема переработки железобетонного и бетонного лома, контроля качества получаемых сырьевых материалов, а также технологическая последовательность производства и доставки бетонных смесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральный закон от 01.07.2017 г. № 141-ФЗ «О внесении изменений в Закон Российской Федерации "О статусе столицы Российской Федерации" и отдельные законодательные акты Российской Федерации в части установления особенностей регулирования отдельных правоотношений в целях реновации жилищного фонда в субъекте Российской Федерации - городе федерального значения Москве». М.: Кремль. 2017. 38 с.
2. Официальный сайт [www.kp.ru](http://www.kp.ru) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.kp.ru/daily/26998/4059499/>
3. Шевченко В.А., Шатрова С.А. Исследование возможности получения заполнителя для бетонов из бетонного лома // Эпоха науки. № 9. 2017. С. 165–168. DOI: 10.1555/2409-3203-2017-0-9-178-182.
4. Ламжав О. Исследование свойства вторичного заполнителя и бетона, изготовленного из бетонного лома // Экспериментальные и теоретические исследования в современной науке: сб. ст. по матер. VIII междунар. науч.-практ. конф. № 8(8). – Новосибирск: СибАК, 2017. С. 71-77.
5. Магсумов А.Н., Шарипянов Н.М., Красиникова Н.М. Использование бетонного лома в качестве крупного заполнителя для производства бетонных смесей // Символ науки. 2018. № 6. С. 29–32.
6. Жадановский Б.В., Синенко С.А., Мирошникова И.М., Кужин М.Ф. Повторное применение материалов при реновации на примере возведения монолитных конструкций из бутобетона раздельным методом бетонирования // Системные технологии. 2018. № 27. С.48–53.
7. Жадановский Б.В., Кужин М.Ф., Синенко С.А., Бродский В.И., Пахомова Л.А. Возведение монолитных конструкций зданий и сооружений. М.: Издательство МИСИ-МГСУ, 2018. 451 с.
8. ЦНИИОМТП. Типовая технологическая карта на разборку крупнопанельного жилого здания ТК-25 / Москва 2006.

9. Наруть В.В., Ларсен О.А. Самоуплотняющиеся бетоны на основе бетонного лома сносимых жилых зданий // Промышленное и гражданское строительство. 2020. № 2. С. 52–58. DOI: 10.33622/0869-7019.2020.02.52-58.
10. Larsen O., Naruts N., Aleksandrova O. Self-compacting concrete with recycled aggregates // *Materials Today: Proceedings*. 2019. 19. 2023-2026.
11. Наруть В. В., Ларсен О. А. Оценка качества продуктов дробления бетонного лома для его применения в технологии бетона // Бюллетень строительной техники. 2018. № 10. С. 47-49.
12. ГОСТ 12.3.002-2014 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Процессы производственные. Общие требования безопасности (Переиздание). М.: Стандартинформ, 2019. 9 с.

## REFERENCES

1. Federal law No. 141-FZ of 01.07.2017 "Amendments to the Law of the Russian Federation" about status of the capital of the Russian Federation" and certain legislative acts of the Russian Federation in terms of establishing the specifics of regulating certain legal relations for the purpose of housing renovation in the subject of the Russian Federation-the Federal city of Moscow". Moscow: The Kremlin. 2017. 38 p.
2. Official website [www.kp.ru](http://www.kp.ru) [Electronic resource] - access Mode: <https://www.kp.ru/daily/26998/4059499/>
3. Shevchenko V. A., Shatrova S. A. Issledovaniye vozmozhnosti polucheniya zapolnitelya dlya betonov iz betonogo loma [Research of possibility of aggregate production for aggregate from recycled concrete]. *Epoha nauki science*. 2017. No. 9. Pp. 165-168. DOI: 10.1555/2409-3203-2017-0-9-178-182.
4. Lamzhav O. Issledovaniye svoystva vtorichnogo zapolnitelya i betona, izgotovlennogo iz betonogo loma [Investigation of the properties of recycled concrete aggregate and concrete]. Experimental and theoretical research in modern science: collection of articles on mater. VIII Intern. Science - practice. Conf. No. 8(8). Novosibirsk: Sibak, 2017. Pp. 71-77.
5. Magsumov A. N., Sharipyanov N. M., Krasnikova N. M. Ispol'zovaniye betonogo loma v kachestve krupnogo zapolnitelya dlya proizvodstva betonnykh smesey [Use of recycled concrete as coarse aggregate for production of concrete mixes]. *Simvol nauki*. 2018. No. 6. Pp. 29-32.
6. Zhadanovsky B. V., Sinenko S. A., Miroshnikova I. M., Kuzhin M. F. Povtornoye primeneniye materialov pri renovatsii na primere vozvedeniya monolitnykh konstruksiy iz butobetona razdel'nym metodom betonirovaniya [Reuse of materials for renovation on example of monolithic structures construction made by stone concrete with separate method of concret work]. *Sistemnyye tekhnologii*. 2018. No. 27. Pp. 48-53.
7. Oleinik P.P., Zhdanov B.V., Kojin M. F., Sinenko S. A., Brodsky V. I., Pakhomov L. A. Construction of monolithic structures of buildings and structures. Moscow: MISI-MGSU publishing house, 2018. 451 p.
8. ТSNПИОМТП. Типовая технологическая карта на разборку крупнопанельного жилого здания ТК-25 [Standard technological map for dismantling of a large-panel residential building TK-25]. Moscow, 2006.
9. Narut V. V., Larsen O. A. Samouplotnyayushchiyesya betony na osnove betonogo loma snosimykh zhilykh zdaniy [Self-compacting concrete based on recycled concrete from demolished residential buildings]. *Promyshlennoye i grazhdanskoye stroitel'stvo*. 2020. No 2. Pp. 52-58. DOI: 10.33622/0869-7019.2020.02.52-58.
10. Larsen O., Narut N., Aleksandrova O. Self-compacting concrete with recycled aggregates. *Materials Today: Proceedings*. 2019. 19. 2023-2026.
11. Narut V.V., Larsen O.A. Otsenka kachestva produktov drobleniya betonogo loma dlya yego primeniya v tekhnologii betona [Quality assessment of crushed concrete scrap products for its use in concrete technology] // Bulletin of construction equipment. 2018. No. 10. Pp. 47-49. (rus)
12. Russian standard GOST 12.3.002-2014 System of labor safety standards (SSBT). The production process. General safety requirements (second edition). Moscow: Standardinform, 2019. 9 p.

## Информация об авторах

### Ларсен Оксана Александровна

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», г. Москва, Россия

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов.

E-mail: [larsen.oksana@mail.ru](mailto:larsen.oksana@mail.ru)

### Наруть Виталий Викторович

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», г. Москва, Россия,

аспирант кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов.

E-mail: [insolent88@mail.ru](mailto:insolent88@mail.ru)

**Воронин Виктор Валерианович**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»,  
г. Москва, Россия,  
доктор технических наук, консультант кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов.  
E-mail: [larsen.oksana@mail.ru](mailto:larsen.oksana@mail.ru)

### Information about authors

**Larsen Oksana A.**

National Research MoscowState University of Civil Engineering, Moscow, Russia,  
candidate in tech. sc., docent, associated prof. of the dep. of civil and industrial engineering.  
E-mail: [larsen.oksana@mail.ru](mailto:larsen.oksana@mail.ru)

**Naruts Vitali V.**

National Research MoscowState University of Civil Engineering, Moscow, Russia,  
postgraduate student  
E-mail: [insolent88@mail.ru](mailto:insolent88@mail.ru)

**Voronin Viktor V.**

National Research MoscowState University of Civil Engineering, Moscow, Russia,  
doctor in tech. sc., prof., prof. of the dep. of civil and industrial engineering  
E-mail: [larsen.oksana@mail.ru](mailto:larsen.oksana@mail.ru)

А.Ю. МАРКОВ<sup>1</sup>, В.В. СТРОКОВА<sup>1</sup>, А.А. БЕЗРОДНЫХ<sup>1</sup>, М.А. СТЕПАНЕНКО<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия

## СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ ЗОЛ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ КАК КОМПОНЕНТОВ БИТУМНОЙ ЭМУЛЬСИИ

*Аннотация.* В настоящей работе представлены результаты исследования вариативности физико-механических и физико-химических свойств, а также структурных особенностей алюмосиликатного техногенного сырья из отходов топливно-энергетических предприятий в виде зол различных типов как компонентов битумных эмульсий, используемых в составе гибридного связующего (портландцемент – битумная эмульсия) для цементоасфальтобетона. На основании анализа совокупности характеристик топливных зол определена возможность и целесообразность их введения в состав битумных эмульсий с целью получения в структуре цементоасфальтобетона битумных прослоек, позволяющих улучшить его эксплуатационные характеристики. В результате проведенного анализа среди рассматриваемого техногенного сырья выявлена наиболее удачная добавка-разбавитель, которая позволила бы на этапе введения в эмульсию сохранить ее свойства, а на этапе формирования структуры конечного композита обеспечить заданные свойства.

*Ключевые слова:* битумная эмульсия, топливная зола, цементоасфальтобетон, дорожное строительство.

A.Yu. MARKOV<sup>1</sup>, V.V. STROKOVA<sup>1</sup>, A.A. BEZRODNYKH<sup>1</sup>, M.A. STEPANENKO<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia

## PROPERTIES OF FUEL ASHES OF VARIOUS TYPES AS COMPONENTS OF BITUMEN EMULSION

*Abstract.* This paper presents the results of a study of the variability of physico-mechanical and physico-chemical properties, as well as structural features of aluminosilicate technogenic raw materials from wastes of fuel and energy enterprises in the form of various types of ashes as components of bitumen emulsions used in the composition of a hybrid binder (Portland cement – bitumen emulsion) for cement-asphalt concrete. Based on the analysis of the set of characteristics of fuel ashes, the possibility and expediency of their introduction into the composition of bitumen emulsions were determined with the aim of obtaining bitumen layers in the structure of cement-asphalt concrete, allowing to improve its operational characteristics. As a result of the analysis, the most effective diluent additive was identified among the studied technogenic raw materials, which would allow keeping its properties at the stage of introduction into the emulsion, and at the stage of forming the structure of the final composite to provide the desired properties.

*Keywords:* bitumen emulsion, fuel ash, cement-asphalt concrete, road construction.

### 1 Введение

В настоящее время применение битумных эмульсий при производстве дорожно-строительных работ имеет большую популярность: приготовление плотных эмульсионноминеральных смесей (в том числе грунтовых), подгрунтовка, устройство слоев дорожной одежды способом пропитки, технология холодного ресайклинга и новочип, ямочный ремонт, поверхностная обработка асфальтобетонных покрытий [1–4]. Специфика состава и свойств битумной эмульсии позволяет получать органоминеральные композиты с низким содержанием битума, но обладающими относительно высокими эксплуатационными характеристиками. Как правило, битумные эмульсии применяют в тех случаях, когда использование битума нефтяного дорожного невозможно либо в силу погодно-

климатических факторов (низкие температуры), либо, когда использование битума ведет к нецелесообразному его перерасходу.

Применяя битумные эмульсии в составе различных композитов, следует помнить, что эмульсии, сами по себе, являются композиционным материалом, сочетающим в себе битум, воду, эмульгатор, соляную кислоту и добавки (в случае необходимости регулирования свойств, например, адгезии) [5]. Модификация эмульсий неорганическими высокодисперсными компонентами позволит структурировать пленку, образуемую битумной эмульсией в составе полидисперсного органоминерального материала, что, в свою очередь, даст возможность улучшить качественные характеристики композита.

Примером такого материала является полужесткий композит в виде цементасфальтобетона, структура которого образована гибридным связующим (портландцемент, битумная эмульсия) [6–10]. В данном случае интерес представляет битумная пленка, образованная на поверхности зерен щебня. Перспективным сырьем для модификации битума в составе дорожно-строительных композитов являются минеральные материалы техногенного происхождения в виде топливных зол. Существует положительный опыт их использования с целью улучшения структурно-механических характеристик битума [11–14], что в конечном итоге позволило улучшить эксплуатационные характеристики асфальтобетона на его основе.

Использование топливных зол с целью модификации прослоек битума в структуре цементасфальтобетона позволит создать подвижные (так называемые «шарнирные») элементы за счет строения частиц зол. Наряду с другими преимуществами это, впоследствии, позволит увеличить демпфирующую способность материала, что положительно повлияет на его долговечность [15–17]. При этом, модификация битумных пленок, образованных эмульсией, с учетом равномерного ее распределения по поверхности зерен щебня, возможна лишь при введении зол непосредственно в эмульсию. Необходимо обратить внимание на то, что ввиду специфики свойств топливные золы, которые оказывают положительное влияние на характеристики битума нефтяного дорожного, могут отрицательно повлиять на характеристики битумной эмульсии. В связи с этим возникает необходимость анализа совокупности физико-механических, физико-химических свойств и структурных особенностей топливных зол для установления возможности и целесообразности их введения в битумную эмульсию.

## 2 Метод

При оценке возможности использования тонкодисперсного алюмосиликатного минерального сырья в составе битумной эмульсии изучены топливные золы четырех отечественных производителей, отличающихся видом сжигаемого топлива, технологией его сжигания, технологией удаления остатков от сжигания (таблица 1).

Для установления возможности и целесообразности использования топливных зол как модификаторов битумных вяжущих отсутствуют нормативные документы регламентирующие обязательные требования. Однако, ранее при использовании топливных зол как модификаторов битума нефтяного дорожного нами успешно была предпринята попытка оценивать свойства топливных зол как минерального порошка, который в тандеме с битумом (асфальтовяжущее вещество) является главным сруктурообразующим элементом в составе асфальтобетонов. В этой связи, учитывая, что при взаимодействии с битумной эмульсией в составе цементасфальтобетона золы образуют структурные элементы, сродни асфальтовяжущему, предложено произвести анализ физико-механических свойств топливных зол в соответствии с ГОСТ Р 52129–2003.

В дополнение к стандартным методикам исследования физико-механических свойств в работе изучалась нанопористость материала с использованием прибора Сорби-М, который позволяет проводить многоточечный анализ поверхности минеральных материалов по методу БЭТ с применением азота. Измерения с использованием данного прибора проводятся в автоматическом режиме и отображаются в реальном масштабе времени.

Таблица 1 – Первичная характеристика исследуемого минерального сырья техногенного происхождения

№ п/п	Наименование производителя топливной золы	Тип золы	Вид топлива	Зольность, %	Способ сжигания топлива	Способ удаления отходов
1	Троицкая ГРЭС	кислая	каменный уголь Экибастузского месторождения	40	сухой	сухой
2	Рефтинская ГРЭС					
3	Новотроицкая ТЭЦ				мокрый	мокрый
4	Назаровская ТЭС	основная	бурый уголь Ирша-Бородинского месторождения	6–12	сухой	сухой

Анализ химического и минерально-фазового состава осуществлялся с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL 9900 WorkStation со встроенной системой дифракции. Количественная оценка состава зол проводилась с применением рентгенофазового анализа, основанного на методе Ритвельда.

Изучение морфоструктурных особенностей проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

### **3 Результаты и обсуждение**

Анализ полученных результатов физико-механических свойств по стандартным методикам (таблица 2) показывает, что все исследуемое техногенное алюмосиликатное сырье является высокодисперсным и значительно различается между собой. Учитывая состав и механизм действия битумной эмульсии необходимо понимать, что чем выше будут площадь удельной поверхности, пористость и показатель битумоемкости той или иной золы, тем быстрее будет распадаться эмульсия.

Среди кислых зол между значениями пористости и показателя битумоемкости наблюдается корреляция, и, чем выше пористость, тем более высокий показатель битумоемкости. Чего нельзя сказать о площади удельной поверхности. Например, топливная зола Новотроицкой ТЭЦ при относительно высоких значениях пористости и показателя битумоемкости обладает самой низкой площадью удельной поверхности, а основная зола Назаровской ТЭС кардинально отличается от остальных (таблица 2). Так при высоких значениях площади удельной поверхности и пористости она обладает низким значением показателя битумоемкости. Следует обратить внимание на то, что среди всех топливных зол по значению пористости соответствует требованиям ГОСТ только кислая топливная зола Рефтинской ГРЭС, а по значениям показателя битумоемкости все материалы кроме золы Троицкой ГРЭС.

По совокупности рассматриваемых физико-механических характеристик можно сделать следующий вывод: для использования рассматриваемых минеральных материалов в составе битумных эмульсий можно рекомендовать только кислую топливную золу Рефтинской ГРЭС. Однако, для полноценного обоснования возможности и целесообразности использования нетрадиционного сырья для нестандартных решений необходимо всестороннее его изучение.

В этой связи, наряду с нормируемыми физико-механическими свойствами была изучена нанопористость топливных зол с применением прибора Сорби-М (рисунок 1).

Наиболее высоким показателем общей пористости наноразмерного характера выделяются топливные золы Троицкой ГРЭС, Рефтинской ГРЭС и Назаровской ТЭС. У этих материалов присутствуют нанопоры нескольких размерных диапазонов. Для всех трех указанных топливных зол характерен пик в области  $> 10$  нм (рисунок 1). Наиболее высоким их содержанием характеризуется топливная зола Троицкой ГРЭС (рисунок 1 а). У указанной топливной золы отмечается высокое содержание пор диаметром примерно 40–65 нм. Далее

отмечается менее высокий пик с более широким размерным диапазоном в области около 95–200 нм. Таким же пиком характеризуются и топливные золы Рефтинской ГРЭС и Назаровской ТЭС (рисунок 1 б, г). Кроме того, эти золы характеризуются одинаковыми пиком в области 65–95 нм. В отличие от двух других зол зола Назаровской ТЭС характеризуется относительно небольшим количеством пор в области > 20 нм, но при этом имеет небольшое количество пор в области 20–30 нм (рисунок 1 г).

Таблица 2 – Физико-механические свойства топливных зол в соответствии с ГОСТ Р 52129–2003

№ п/п	Наименование производителя топливных зол	Содержание частиц, % по массе: – мельче 1,25 мм; – мельче 0,315 мм; – мельче 0,071 мм	Удельная поверхность по данным ПСХ-12(SP), м <sup>2</sup> /кг	Пористость, %	Показатель Битумоемкости, г/100 см <sup>3</sup>	Влажность, %
1	Троицкая ГРЭС	100; 99,4; 79	492	43	84	0,27
2	Рефтинская ГРЭС	100; 99,4; 76,3	327	36	51	0,15
3	Новотроицкая ТЭЦ	100; 99; 63,3	301	42	75	0,59
4	Назаровская ТЭС	100; 99,9; 94,5	449	47	59	0,40
5	Требования ГОСТ Р 52129–2003 (марка МП-2)	≥ 95; 80–95; ≥ 60	–	≤ 40	≤ 80	≤ 2,5

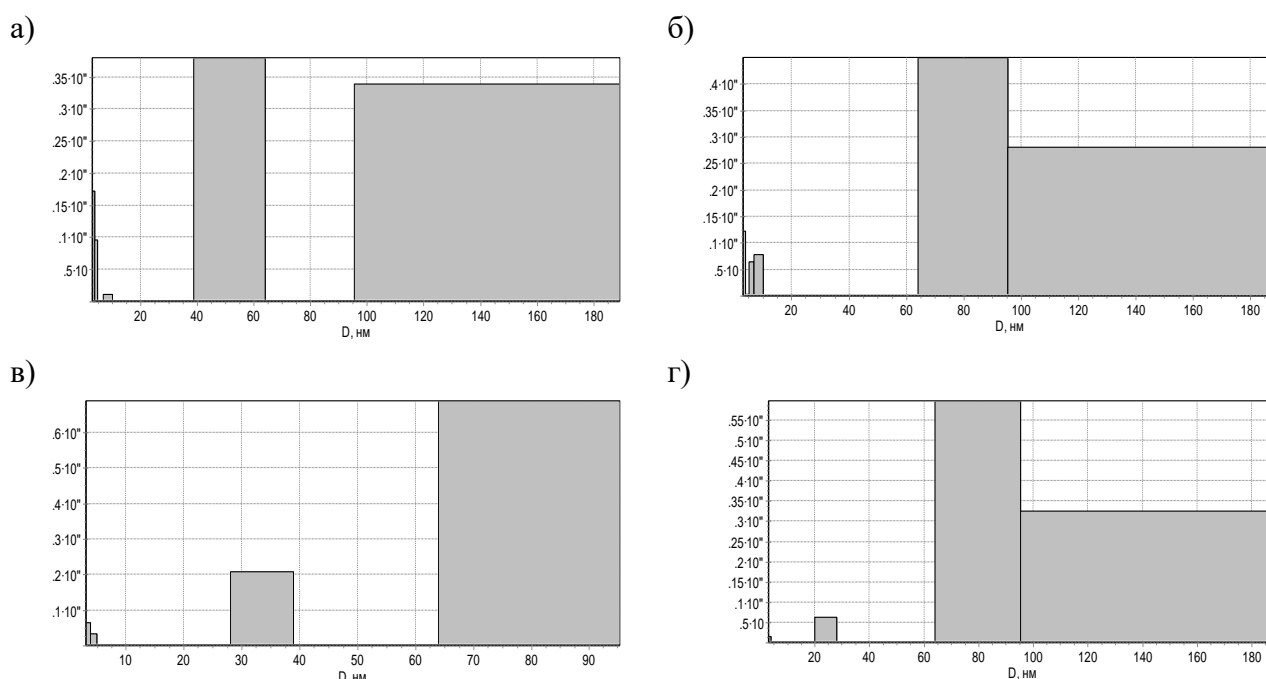


Рисунок 1 – Нанопористость тонкодисперсного алюмосиликатного сырья:  
а) Троицкой ГРЭС; б) Рефтинской ГРЭС; в) Новотроицкой ТЭС; г) Назаровской ТЭС

Значительно выделяется по показателю нанопористости среди всех рассматриваемых материалов топливная зола Новотроицкой ТЭЦ. Единственное ее сходство с остальными – это наличие пор диаметром > 10 нм (рисунок 1 в). Небольшой пик отмечается в области около 30–40 нм. Основная часть пор приходится на диапазон 65–95 нм.

Изучение нанопористости минеральных материалов позволяет более подробно оценить взаимодействие минерального материала с пленкой битума и установить потенциальную способность материала к физической адсорбции с компонентами различных фракций. Создавая капиллярный подсос, наружные поры минерального материала будут притягивать битум в большем количестве. Это может привести к преждевременному распаду

эмульсии. Таким образом, при выборе минерального материала для введения в состав битумной эмульсии необходимо выбирать материал с низким показателем нанопористости. При этом чем больше диаметр пор, тем лучше т.к. при введении в состав эмульсии топливная зола выступает в роли разбавителя, а после распада органического вяжущего в составе строительного композита добавка должна оказывать «подшипниковый» эффект. Анализ графиков, характеризующих общую нанопористость техногенного сырья показывает, что топливная зола Рефтинской ГРЭС является наиболее предпочтительной.

Физико-химические свойства являются не менее важным аспектом в установлении возможности и целесообразности применения минеральных материалов в составе битумных эмульсий. В работе был проведен анализ физико-химических свойств, включающих химический (таблица 3) и минерально-фазовый (рисунок 2) составы.

Таблица 3 – Химический состав топливных зол

Наименование производителя топливной золы	Содержание, %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п.	пр.
Троицкая ГРЭС	62,53	28,75	0,61	4,10	0,21	1,06	1,05	0,29	4,95	1,40
Рефтинская ГРЭС	60,20	30,92	1,28	3,35	0,15	0,58	0,53	0,75	1,90	2,24
Новотроицкая ТЭЦ	56,20	27,70	1,35	6,18	0,10	4,64	1,16	1,18	4,85	1,49
Назаровская ТЭС	31,55	8,84	37,80	8,99	4,40	6,31	0,76	0,20	3,15	1,15

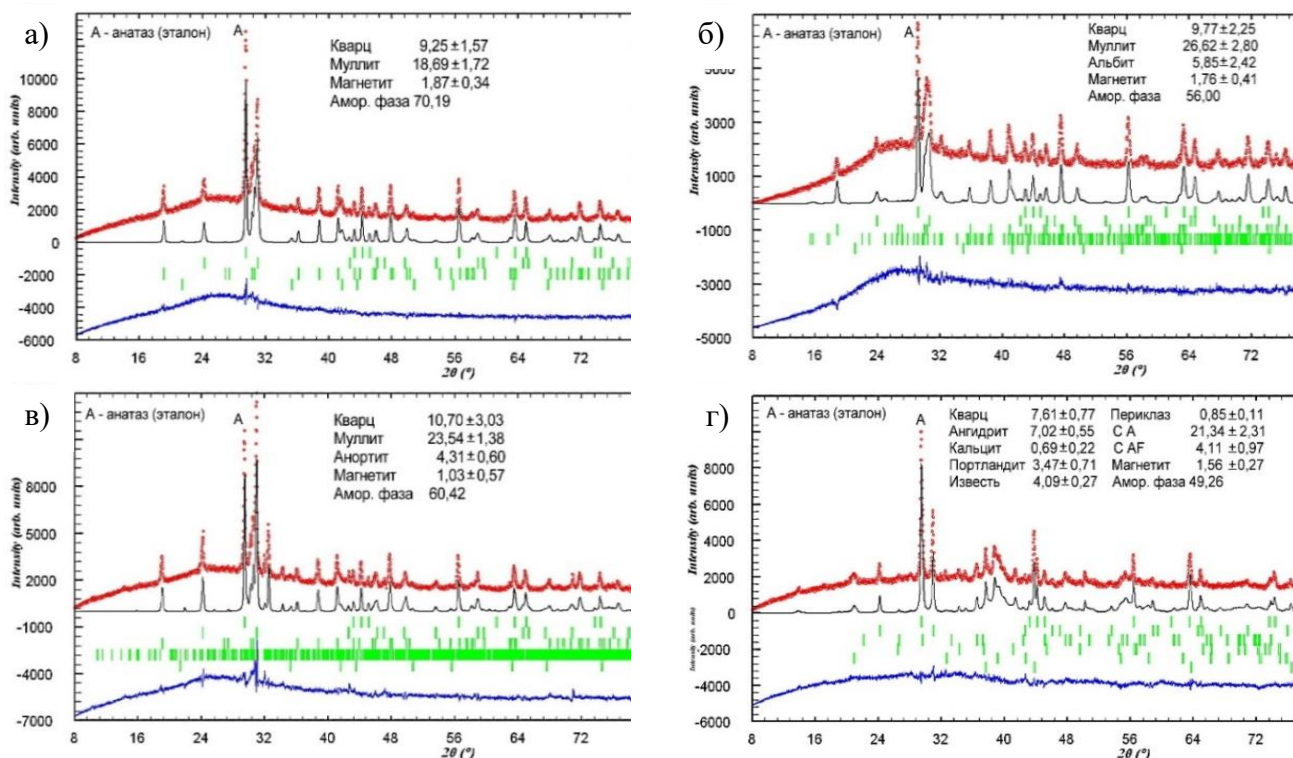


Рисунок 2 – Минерально-фазовый состав топливных зол:

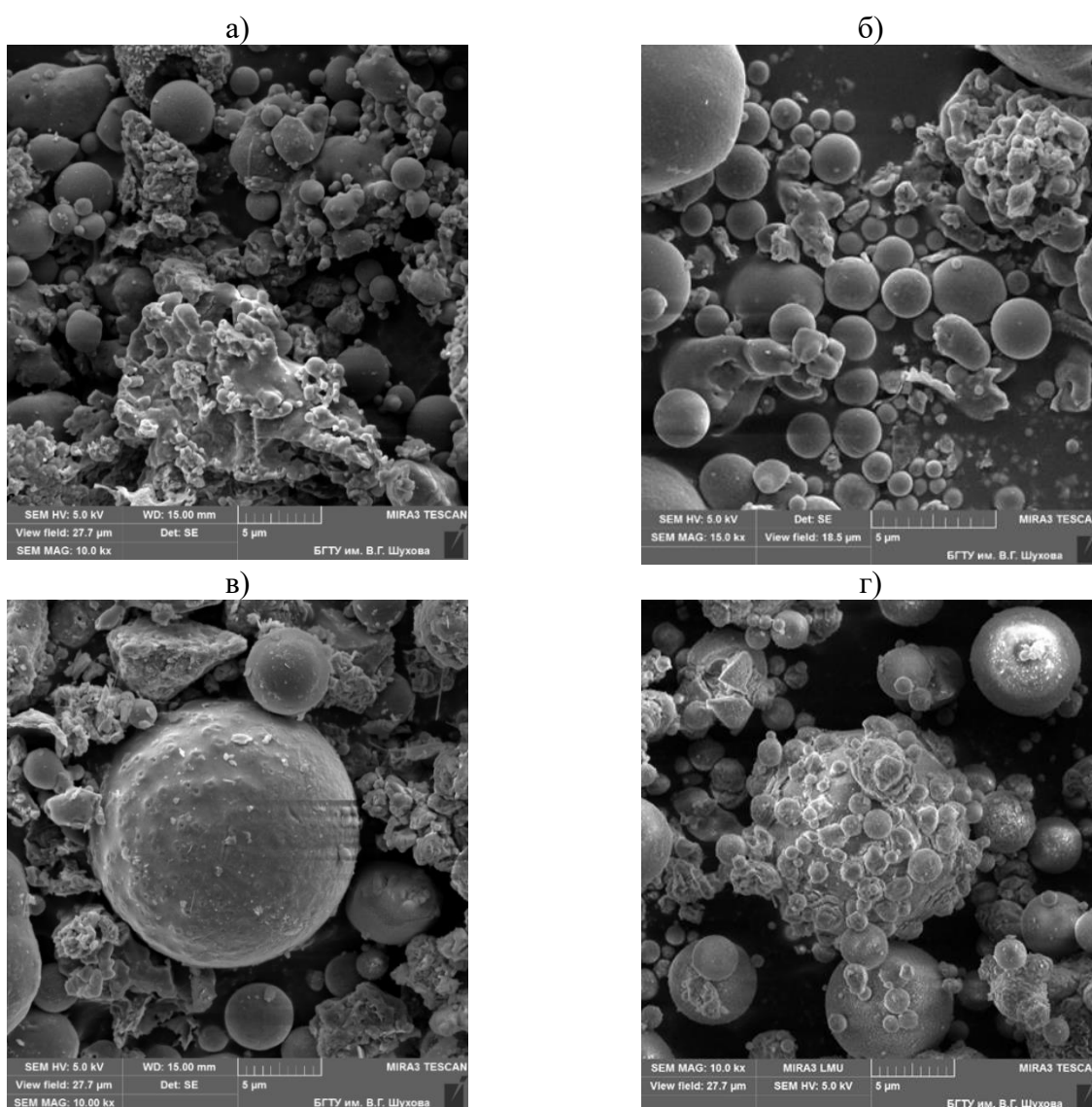
а) Троицкой ГРЭС; б) Рефтинской ГРЭС; в) Новотроицкой ТЭЦ; г) Назаровской ТЭС

Количественный полнопрофильный рентгенофазовый анализ с использованием расчетного метода Ритвельда позволил установить особенности минерально-фазового состава и сопоставить их с химическим. По содержанию оксида кальция (таблица 3) алюмосиликатные топливные золы делятся на 2 типа: низкокальциевые – кислые топливные золы Троицкой и Рефтинской ГРЭС и Новотроицкой ТЭЦ; высококальциевые – основная топливная Назаровской ТЭС. Данные о химическом и минерально-фазовом составе

напрямую взаимосвязаны: суммарное количество оксидов кремния, алюминия, железа и магния коррелирует с количеством аморфной фазы.

Предположительно в качестве добавок разбавителей битумных эмульсий наиболее предпочтительными будут являться максимально аморфизованные техногенные минеральные материалы. Соответственно, кислые топливные золы представляют наибольший интерес. При этом наибольшим количеством аморфной фазы характеризуется зола Троицкой ГРЭС. Использование высококальциевой топливной золы в составе битумной эмульсии попадает под сомнение в связи с высоким содержанием оксида кальция, из-за чего этот материал обладает высокой структурирующей способностью по отношению к битуму.

Таким образом, совокупность рассмотренных выше свойств топливных зол позволила установить, кислые топливные золы являются наиболее перспективным тонкодисперсным техногенным сырьем. Однако наравне с физико-механическими и физико-химическими свойствами решающее значение может иметь строение частиц. В работе изучение строения частиц проводилось с помощью растрового электронного микроскопа (рисунок 3).



**Рисунок 3 – Морфоструктурные особенности топливных зол:**  
**а) Троицкой ГРЭС; б) Рефтинской ГРЭС; в) Новотроицкой ТЭС; г) Назаровской ТЭС**

Представленные топливные золы (рисунок 3) имеют полидисперсное распределение частиц, различную форму и природу. Все рассматриваемые материалы характеризуются преимущественным содержанием в общей массе материала частиц, представляющих собой практически правильные сферы. Однако при переходе от одного типа золы к другому в структуре материалов наблюдаются некоторые отличия. Так, например, в составе кислых зол отмечается присутствие оплавленных частиц отличной от идеальной сферической формы. В составе техногенного сырья наблюдается большое количество обломочных частиц, которые, очевидно, являются реликтовыми образованиями исходных каменноугольных пород (рисунок 3). Следует обратить внимание на то, что среди частиц кислой топливной золы Рефтинской ГРЭС (рисунок 3, б) в отличие от двух других практически отсутствуют примеси в виде обломочных частиц, кроме того поверхность частиц выглядит практически идеально гладкой. Поверхность же сферических частиц других материалов, в том числе и основной топливной золы Назаровской ТЭС, имеет шероховатости и поры (рисунок 3 а, в, г).

Присутствие обломочных частиц с высокоразвитой поверхностью, а также наличие шероховатости и пор на поверхности сферических частиц, скорее всего спровоцируют хорошее сцепление частиц минеральных материалов с частицами битума в составе эмульсии, и, очевидно, адсорбируют на своей поверхности большее количество битума. Следовательно, топливная зола Рефтинской ГРЭС потенциально является наиболее эффективным компонентом битумной эмульсии.

#### 4 Заключение

В результате анализа совокупности физико-механических, физико-химических и структурных особенностей установлено, что кислая топливная зола Рефтинской ГРЭС представляет собой наиболее оптимальный вариант добавки-разбавителя на этапе ведения ее в состав эмульсии для сохранения свойств вяжущего до взаимодействия с крупным заполнителем конечного композита. Учитывая строение указанной золы с большой долей вероятности можно предположить, что в результате образования пленки на поверхности щебня в составе цементаасфальтобетона ее присутствие позволит обеспечить «подшипниковый» эффект, т.е. несколько снизит жесткость материала и повысит его способность рассеивать нагрузки от движущегося транспорта, а также снизит хрупкость битумных прослоек при эксплуатации в зимний период.

#### 5 Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента для научных школ НШ-2584.2020.8 с использованием оборудования Центра Высоких Технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Измаилова Г.Г., Сивохина Е.С., Елшибаев А.О. К вопросу применения битумной эмульсии в составе ресайклированного слоя // Вестник Казахской академии транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева. 2018. № 2 (105). С. 182–188.
2. Шахарбаев К.А., Измаилова Г.Г., Сивохина Е.С. Опыт применения шероховатой поверхностной обработки с битумной эмульсией // Вестник Казахской академии транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева. 2018. № 2 (105). С. 244–251.
3. Vaitkus A., Gražulytė J., Juknevičiūtė-Žilinskienė, L. Andrejevas V. Review of Lithuanian experience in asphalt pavements cold recycling // 10th International Conference on Environmental Engineering, ICEE 2017. Enviro.2017.153. DOI: 10.3846/enviro.2017.153
4. Iwański, M., Chomicz-Kowalska, A. Application of the foamed bitumen and bitumen emulsion to the road base mixes in the deep cold recycling technology | [Vahtbituumeni ja emulsiooni kasutamine aluse segudes sügaval külmtaastamisel] // Baltic Journal of Road and Bridge Engineering. Voll. 11(4). Pp. 291-301. DOI: 10.3846/bjrbe.2016.34.
5. Булдаков С.И., Сарафанов К.В. К вопросу применения битумной эмульсии в дорожном хозяйстве // Актуальные вопросы проектирования автомобильных дорог. Сборник научных трудов ОАО ГИПРОДОРНИИ. 2014. № 5 (64). С. 72–75.

6. Духовный Г.С., Мирошниченко С.И. Исследование свойств асфальтоцементного композита с применением битумной эмульсии // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2003. №5. С. 333 - 336.
7. Колосов А.А., Гридчин А.М., Мартыненко Л.С. Исследование свойств цементасфальтобетона, применяемого для ремонта асфальтобетонных покрытий, в условиях повышенной влажности // Архитектурно-строительное материаловедение на рубеже веков: Материалы международной интернет-конференции. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. – С.92-94.
8. Балабанов В.Б., Николаенко В.Л. Укатываемый дорожный золасф бетон // Архитектура и строительство России. 2012. №1. С. 19–24.
9. Kukielka J., Bankowski, W. The experimental study of mineral-cement-emulsion mixtures with rubber powder addition // Construction and building materials. 2019. Vol. 226. Pp.759–766. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.276.
10. Mignini C., Cardone F., Graziani A. Experimental study of bitumen emulsion-cement mortars: mechanical behaviour and relation to mixtures // Materials and structures. 2018. Vol. 5. No. 6. 149. DOI: 10.1617/s11527-018-1276-y.
11. Строкова В.В., Маркова И.Ю., Дмитриева Т.В. Исследование вариативности физико-механических свойств техногенного сырья в виде зол-уноса ТЭС различных генотипов с точки зрения использования для модификации битума // Сборник трудов Всероссийского совещания заведующих кафедрами материаловедения и технологии материалов «Междисциплинарные подходы в материаловедении и технологии. Теория и практика». Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2015. С. 224–229.
12. Маркова И.Ю., Строкова В.В., Дмитриева Т.В. Влияние зол-уноса на вязкоупругие характеристики дорожного битума // Строительные материалы. 2015. №11. С. 28–31.
13. Strokova V.V., Markova I.Y., Dmitrieva T.V., Shiman A.A. The influence of fly ashes from power plants on rheological properties of bitumen binder // Journal of Fundamental and Applied Sciences. 2016. Vol. 8(2S). P. 1487–1498. doi:http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v8i2s.293.
14. Лебедев М.С., Чулкова И.Л. Исследование реологических свойств битумных композиций, наполненных золами-уноса различного состава // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. №11. С. 45–52.
15. Sobolev K., Ismael F., Saha R., Wasiuddin N., Saltibus N. The effect of fly ash on the rheological properties of bituminous material // Fuel. 2014. Vol. 116. P. 471–477.
16. Sobolev K., Florens I., Bohler J., Faheem A., Application of fly ash in ASHphalt concrete: from Challenges to Opportunities // Covi [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.flyash.info/2013/012-Sobolev-2013.pdf>
17. Лиштван И.И., Ляхевич Г.Д., Ляхевич А.Г., Дударчик В.М., Крайко В.М., Звонник С.А. Экспериментальные исследования и эффективность использования золы бурых углей и горючих сланцев в асфальто-бетонных смесях // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. 2016. № 3. С. 118–124.

## REFERENCES

1. Izmailova G.G., Sivokhina E.S., Yelshibaev A.O. K voprosu primeneniya bitumnoj emul'sii v sostave resajklirovannogo sloya [On the matter of application of bituminous emulsion in content of recycled of layer]. *Vestnik Kazahskoj akademii transporta i kommunikacij im. M. Tynyshpaeva*. 2018. No 2 (105). Pp. 182–188. (rus)
2. Shakhrarybayev K.A., Izmailova G.G., Sivokhina E.S. Opyt primeneniya sherohovatoj poverhnostnoj obrabotki s bitumnoj emul'siej [Experience for the use of rough surface treatment with bitumen emulsion]. *Vestnik Kazahskoj akademii transporta i kommunikacij im. M. Tynyshpaeva..* 2018. No 2 (105). Pp. 244–251. (rus)
3. Vaitkus A., Gražulytė J., Juknevičiūtė-Žilinskienė, L. Andrejevas V. Review of Lithuanian experience in asphalt pavements cold recycling. *10th International Conference on Environmental Engineering, ICEE 2017*. Enviro 2017.153. DOI: 10.3846 / enviro.2017.153
4. Iwański, M., Chomicz-Kowalska, A. Application of the foamed bitumen and bitumen emulsion to the road base mixes in the deep cold recycling technology [Vahtbituumeni ja emulsiooni kasutamine aluse segudes sügaval külmtaastamisel]. *Baltic Journal of Road and Bridge Engineering*. Voll. 11 (4). Pp. 291-301. DOI: 10.3846 / bjrbe.2016.34.
5. Buldakov S.I., Sarafanov K.V. K voprosu primeneniya bitumnoj emul'sii v dorozhnom hozyajstve [The question of bitumen emulsion in road construction]. Aktual'nye voprosy proektirovaniya avtomobil'nyh dorog. Sbornik nauchnyh trudov OAO GIPRODORNII [Actual problems of road design. Collection of scientific papers of OJSC GIPRODORNII]. 2014. No. 5 (64). Pp. 72–75. (rus)
6. Dukhovnyy G.S., Miroshnichenko S.I. Issledovaniye svoystv asfal'totsementnogo kompozita s primeneniym bitumnoj emul'sii [Investigation of the properties of an asphalt-cement composite with the use of bitumen emulsion]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2003. No 5. Pp. 333 - 336. (rus)

7. Kolosov A.A., Gridchin A.M., Martynenko L.S. Issledovaniye svoystv tsementoasfal'tobetona, primenyayemogo dlya remonta asfal'tobetonnykh pokrytiy, v usloviyakh povyshennoy vlazhnosti [Investigation of the properties of cement-asphalt concrete used for the repair of asphalt concrete pavements in conditions of high humidity]. *Arkhitekturno-stroitel'noye materialovedeniye na rubezhe vekov: Proc. Int. Conf.* – Belgorod: Izd-vo BelGTASM, 2002. – Pp.92-94. (rus)
8. Balabanov V.B., Nikolaenko V.L. Ukatyvaemyj dorozhnyj zolasf beton [Rolled road ash concrete]. *Arhitektura i stroitel'stvo Rossii*. 2012. No 1. Pp. 19-24. (rus)
9. Kukielka J., Bankowski, W. The experimental study of mineral-cement-emulsion mixtures with rubber powder addition. *Construction and building materials*. 2019. Vol. 226. Pp. 759-766. DOI: 10.1016 / j.conbuildmat.2019.07.276.
10. Mignini C., Cardone F., Graziani A. Experimental study of bitumen emulsion-cement mortars: mechanical behavior and relation to mixtures. *Materials and structures*. 2018. Vol. 5. No. 6. 149. DOI: 10.1617 / s11527-018-1276-y.
11. Strokova V.V., Markova I.Yu., Dmitrieva T.V. Issledovanie variativnosti fiziko-mekhanicheskikh svoystv tekhnogenogo syr'ya v vide zol-unosa TES razlichnykh genotipov s točki zreniya ispol'zovaniya dlya modifikacii bituma [Investigation of the variability of the physico-mechanical properties of technogenic raw materials in the form of fly ashes of heat and power stations of various genotypes from the point of view of application for bitumen modification]. *Sbornik trudov Vserossijskogo soveshchaniya zaveduyushchih kafedrami materialovedeniya i tekhnologii materialov «Mezhdisciplinarnye podhody v materialovedenii i tekhnologii. Teoriya i praktika»* [Proceedings of the All-Russian meeting of the heads of the departments of materials science and materials technology "Interdisciplinary approaches in materials science and technology. Theory and practice"]. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2015. Pp. 224–229. (rus)
12. Markova I.Yu., Strokova V.V., Dmitrieva T.V. Vliyanie zol-unosa na vyazkouprugie harakteristiki dorozhnogo bituma [The influence of fly ash on the viscoelastic characteristics of road bitumen]. *Stroitel'nye Materialy*. 2015. No.11. Pp. 28–31. (rus)
13. Strokova V.V., Markova I.Y., Dmitrieva T.V., Shiman A.A. The influence of fly ashes from power plants on rheological properties of bitumen binder. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*. 2016. Vol. 8 (2S). P. 1487–1498. doi: <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v8i2s.293>.
14. Lebedev M.S., Chulkova I.L. Issledovanie reologicheskikh svoystv bitumnykh kompozitsiy, napolnennykh zolami-unosa razlichnogo sostava [Study of rheological characteristics of bitumen composites filled with different fly ashes]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnolo-gicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova*. 2016. No. 11. Pp. 45-52. (rus)
15. Sobolev K., Ismael F., Saha R., Wasiuddin N., Saltibus N. The effect of fly ash on the rheological properties of bituminous material. *Fuel*. 2014. Vol. 116. Pp. 471-477.
16. Sobolev K., Florens I., Bohler J., Faheem A., Application of fly ash in ASHphalt concrete: from Challenges to Opportunities. *Covi* [Electronic resource]. Access mode: <http://www.flyash.info/2013/012-Sobolev-2013.pdf>
17. Lishtvan I.I., Lyakhevich G.D., Lyakhevich A.G., Dudarchik V.M., Kraiko V.M., Zvonnik S.A. Eksperimental'nye issledovaniya i effektivnost' ispol'zovaniya zoly buryh uglej i goryuchih slancev v asfal'to-betonnykh smesyah [Experimental research and efficiency of use brown coal ash and oil shale in asphalt mixes] *Izvestiya Nacional'noj akademii nauk Belarusi. Seriya fiziko-tekhnicheskikh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Physical-Technical Serie]. 2016. No. 3. Pp. 118–124. (rus)

#### Информация об авторах

##### **Марков Андрей Юрьевич**

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия, аспирант кафедры материаловедения и технологий материалов.

E-mail: [markovandrey11@gmail.com](mailto:markovandrey11@gmail.com)

##### **Строкова Валерия Валерьевна**

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия, доктор технических наук, профессор.

E-mail: [vvstrokova@gmail.com](mailto:vvstrokova@gmail.com)

##### **Безродных Андрей Александрович**

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия, аспирант кафедры материаловедения и технологий материалов.

E-mail: [andron93@list.ru](mailto:andron93@list.ru)

**Степаненко Маргарита Андреевна**

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия, магистрант кафедры материаловедения и технологий материалов.

E-mail: [stepanencko.rita2017@yandex.ru](mailto:stepanencko.rita2017@yandex.ru)

**Information about the authors**

**Markov, Andrew Y.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, postgraduate student.

E-mail: [markovandrey11@gmail.com](mailto:markovandrey11@gmail.com)

**Strokova, Valeria V.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov., Belgorod, Russia, dsc, Professor.

E-mail: [vvstrokova@gmail.com](mailto:vvstrokova@gmail.com)

**Bezrodnykh, Andrew A.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, postgraduate student.

E-mail: [andron93@list.ru](mailto:andron93@list.ru)

**Stepanenko, Margarita A.**

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, bachelor student.

E-mail: [stepanencko.rita2017@yandex.ru](mailto:stepanencko.rita2017@yandex.ru)

Т.А. НИЗИНА<sup>1</sup>, В.П. СЕЛЯЕВ<sup>1</sup>, Д.Р. НИЗИН<sup>1</sup>, Н.С. КАНАЕВА<sup>1</sup><sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕНИЙ В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

**Аннотация.** Изложен подход для исследования механизма деформирования композиционных материалов при растяжении, основанный на использовании методов анализа кривых « $\sigma - \varepsilon$ », фиксируемых с помощью современного испытательного оборудования с высокой частотой снятия показаний (0,01 сек.). Проанализировано изменение временных рядов прироста напряжений эпоксидного полимера в зависимости от шага фиксации показаний. Выявлено, что с увеличением шага от 0,01 до 0,16 сек. наблюдается структуризация временной кривой, что позволяет выделить зоны с различным характером накопления дефектов структуры.

Исходя из анализа разрушения твердого тела как дискретно-непрерывного процесса, определены координаты наиболее «критических» точек кривых деформирования, характеризующихся наименьшими отрицательными показателями прироста напряжений на предшествующем временном интервале длиной 0,16 сек., содержащем 2<sup>4</sup> экспериментальных точек. Предложен алгоритм оценки скорости накопления повреждений в структуре полимерных материалов на основе анализа прироста напряжений при увеличении относительного удлинения при растяжении. Показано, что число отказов, определяемых из анализа кривых деформирования, фиксируемых с высокой частотой, позволяет количественно определить критический уровень дефектов, приводящих к разрушению композитов.

**Ключевые слова:** накопление повреждений, кривые деформирования, эпоксидные полимеры, временные ряды, прирост напряжений.

T.A. NIZINA<sup>1</sup>, V.P. SELYAEV<sup>1</sup>, D.R. NIZIN<sup>1</sup>, N.S. KANAIEVA<sup>1</sup><sup>1</sup> National Research Mordovia State University, Saransk, Russia

## QUANTITATIVE ANALYSIS OF KINETICS ACCUMULATION OF DAMAGE IN THE STRUCTURE POLYMER MATERIALS AT A STRETCHING

**Abstract.** An approach to the study of the mechanism of deformation of composite materials in tension, based on the use of methods for analyzing curves " $\sigma - \varepsilon$ ", fixed with modern test equipment with a high frequency of reading (0,01 sec.). The change in time series of stress increase of the epoxy polymer depending on the step of fixing the readings is analyzed. It was found that with an increase in the step from 0,01 to 0,16 seconds, there is a structuring of the time curve, which allows us to identify zones with different patterns of accumulation of structural defects.

Based on the analysis of the destruction of a solid body as a discrete-continuous process, the coordinates of the most "critical" points of the deformation curves are determined, which are characterized by the smallest negative indicators of stress increase over the previous time interval of 0,16 seconds, containing 2<sup>4</sup> experimental points. An algorithm for estimating the rate of damage accumulation in the structure of polymer materials is proposed based on the analysis of stress increase with an increase in the elongation under tension. It is shown that the number of failures determined from the analysis of deformation curves recorded with high frequency allows us to quantify the critical level of defects that lead to the destruction of composites.

**Keywords:** damage accumulation, deformation curves, epoxy polymers, time series, stress increase.

## 1 Введение

Активное внедрение в последние годы в практику научных исследований современного испытательного оборудования, оснащенного программным обеспечением, представляющим собой высокоточную систему сбора и регистрации результатов, приводит к получению новых данных, недоступных для получения еще 10-15 лет тому назад. Как справедливо отмечал Ю.М. Баженов [1], методы компьютерного управления технологией и качеством материалов с каждым годом все активнее используются как при проведении научных исследований, так и в практике реального производства новых видов строительных композиционных материалов, а также изделий и конструкций на их основе. При этом современные методы исследования структуры и свойств композитов уже просто немыслимы без использования специализированных программных комплексов.

Использование современного программного обеспечения, позволяющего проводить фиксацию исследуемых показателей с высокой частотой в автоматическом режиме, приводит к накоплению больших объемов экспериментальных данных, для обработки и анализа которых требуется применение специально разработанных методик. В частности, при использовании авторским коллективом при испытании композиционных материалов как на сжатие [2, 3], так и на растяжение [4, 5]) идет фиксация данных с частотой в 0,01 сек., что позволяет получать для каждого образца в зависимости от скорости нагружения и его прочностных показателей объемы данных, содержащих, в среднем, от 1,5 до 150 тыс. строк. Обработка полученных массивов данных, в том числе с привлечением методов фрактального исчисления, позволяет получить новую ценную информацию о процессе деформирования, а также разработать методики оценки количественных значений «критических» точек процесса нагружения композиционных материалов под действием механических нагрузок, что, без сомнения, является важной материаловедческой задачей.

Известно, что разрушение композиционных строительных материалов представляет собой процесс множественного зарождения, развития и агрегации различного рода дефектов и микротрещин вплоть до появления макротрещин [6-9]. Неоднородность структуры строительных материалов приводит к формированию ослабленных зон, с которых впоследствии и начинается разрыхление и разрушение композитов. Достижение микротрещиной включения (поры или заполнителя) приводит к сбросу критической плотности энергии в устье трещины и переходу системы к нестабильному состоянию (точке бифуркации). В точке бифуркации возможно ветвление, изменение механизма и направления развития трещины разрушения. Установлено [10, 11], что разрушение композитов при нагружении является дискретно-непрерывным (квантовым) процессом, который суммируется из множества отдельных, частных актов разрушения фрактальных кластеров.

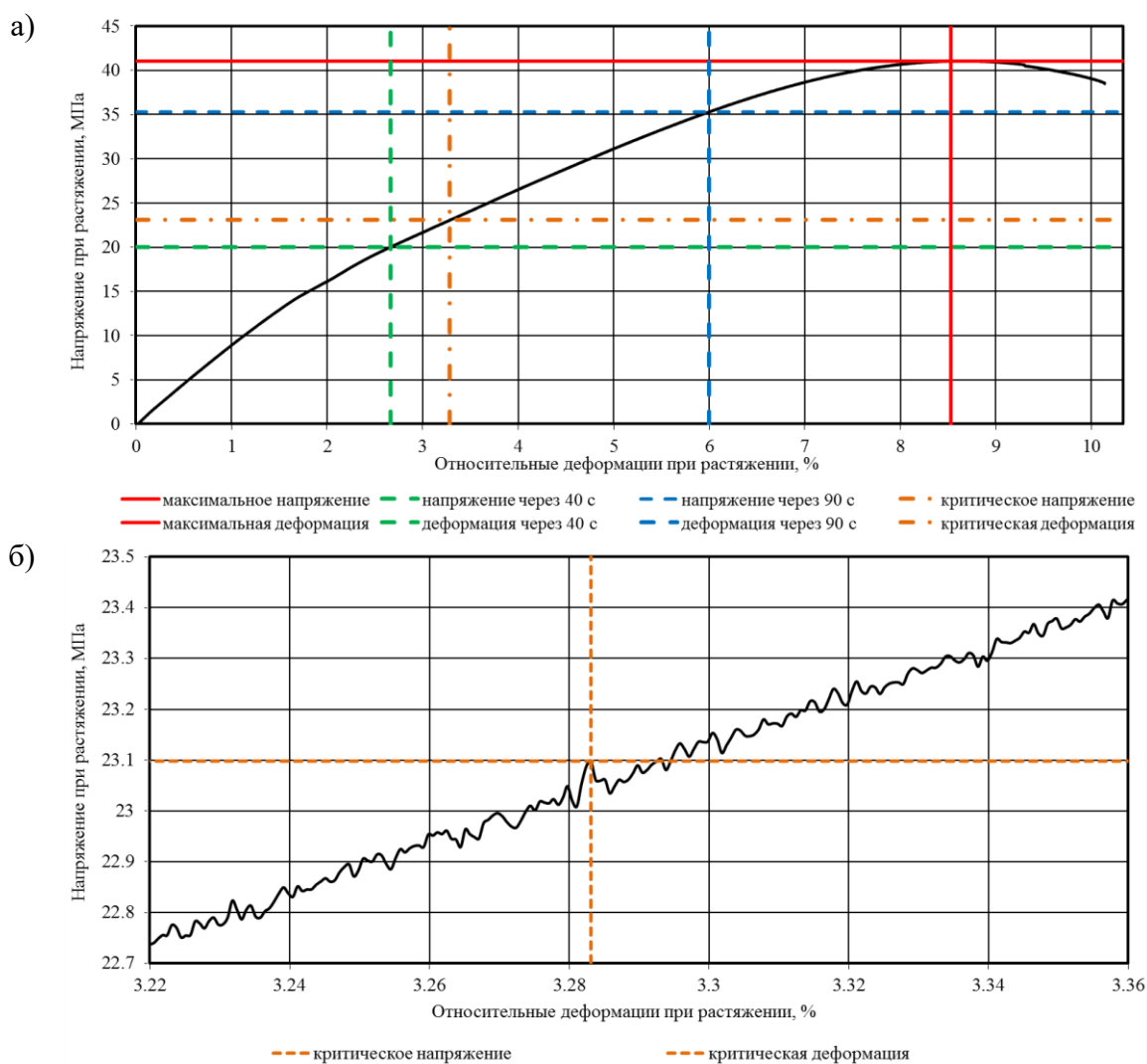
Неоднородность структуры, как одного из важнейших показателей строительных композитов, активно исследуется в работах Е.М. Чернышова [12, 13]. При этом предлагается рассматривать строительные композиты с позиции конструируемой и синтезируемой однородно-неоднородной структуры. Отмечается, что обеспечение условий наиболее эффективной работы силовых связей в структуре однородно/неоднородного конгломератного строительного композита в условиях его нагружения в строительной конструкции достигается оптимизацией кинетики процессов аккумуляции, диссипации, локализации, концентрации напряжений по объёму материала. Выявленные принципы и разработанные технологические приемы успешно использованы при разработке составов современных бетонов [14].

Таким образом, разработка алгоритма количественной оценки уровня накопления повреждений в структуре композиционных материалов под действием механических нагрузок, базирующегося на использовании данных, получаемых из анализа кривых деформирования, фиксируемых с высокой частотой снятия показаний, позволит получить ценную информацию об исследуемых объектах. В данной работе разработанный авторский подход для количественной оценки скорости накопления повреждений применен для анализа

поведения образцов эпоксидных полимерных материалов под действием растягивающих нагрузок.

## 2 Модели и методы

Детализация кривой деформирования (рисунок 1 б), построенной с помощью современного испытательного оборудования с высокой частотой снятия показаний (0,01 сек.), свидетельствует, что процесс нагружения (рисунок 1 а) сопровождается дискретными актами повышения и падения напряжений. Подобные скачки прироста напряжений свидетельствуют, что разрушение полимерных материалов при растяжении является дискретно-непрерывным процессом, который суммируется из множества отдельных, частных актов разрушения отдельных элементов структуры [4, 15].



**Рисунок 1 – Общий вид (а) и фрагмент (б) кривой деформирования образцов эпоксидных полимеров при растяжении**

(сплошной линией красного цвета на рисунке «а» обозначен уровень максимальных напряжений и соответствующих им деформаций; штриховыми линиями зеленого и синего цвета – границы выделяемых зон, красной штриховой – положение «критического» состояния)

В качестве объекта исследования в данной работе использовался полимер, получаемый на основе модифицированной эпоксидной смолы Этал-247 (ТУ 2257-247-18826195-07), отверждаемой отвердителем Этал-1440Н (ТУ 2257-3570-18826195-03), представляющим собой смесь ароматических и алифатических ди- или полиаминов, модифицированную салициловой кислотой. Технические характеристики смолы Этал-247: массовая доля эпоксидных групп – не менее 21,4-22,8%; вязкость по Брукфильду при 25°С – 650-750 СПз.

Для проведения механических испытаний составов полимерных композитов на растяжение использовалась разрывная машина серии AGS–X с программным обеспечением TRAPEZIUM X. Частота фиксации значений напряжений и деформаций составляла 0,01 сек. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» при температуре  $23\pm 2$  °C и относительной влажности воздуха  $50\pm 5\%$ . Скорость перемещения зажимов испытательной разрывной машины составляла 2 мм/мин. Параллельно испытывали не менее 6 образцов, имеющих форму «восьмерок» (тип 2 согласно ГОСТ 11262-2017).

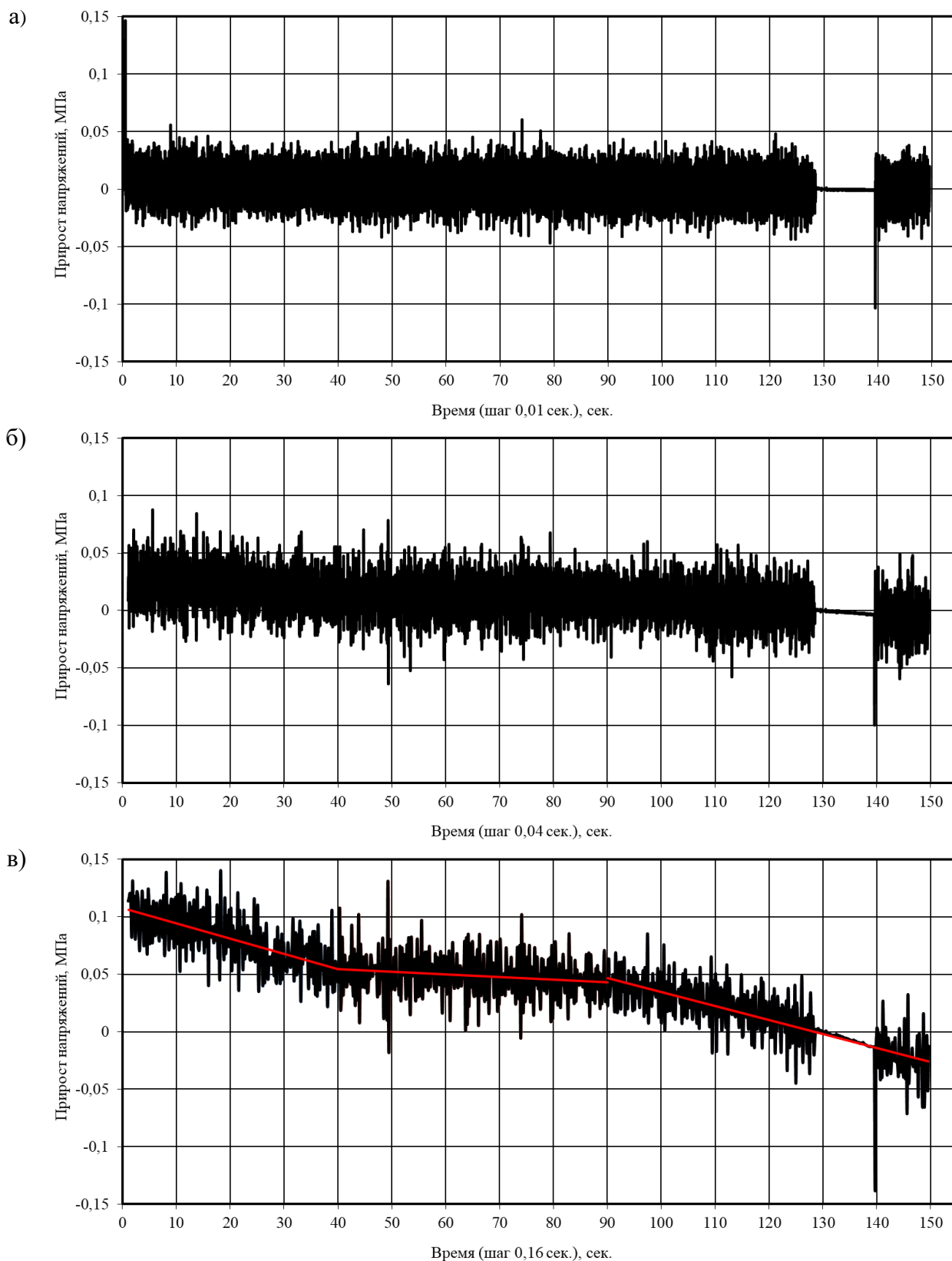
Проведен анализ изменения прироста напряжений в исследуемом полимере при приложении растягивающих усилий в зависимости от шага фиксации показаний (от 0,01 до 0,16 с). Из анализа построенных временных зависимостей видно (рисунок 2), что с увеличением шага наблюдается все большая структуризация кривой. В частности, если при шаге снятия показаний 0,01 с (рисунок 2 а) варьирование прироста напряжений больше напоминает шум без определенной тенденции (за исключением участка, соответствующего максимальным разрушающим нагрузкам), то при шаге 0,16 с (рисунок 2 в) можно наглядно проследить формирование трех зон с различным характером изменения значений, описываемых прямыми линиями (красного цвета) с различными углами наклона.

Очевидно, что подобная структуризация прироста напряжений в образцах при растяжении свидетельствует о различных состояниях его структуры, что, в первую очередь, связано с увеличением числа «отказавших» участков в процессе деформирования и возможностью перераспределения напряжений по «рабочим» зонам. При этом граничные значения формирующихся участков на анализируемых зависимостях можно отнести к характеристическим точкам, фиксирующим уровни «критических» напряжений и деформаций при приложении растягивающих нагрузок.

### 3 Результаты исследования и их анализ

Анализ представленных на рисунке 2 (в) результатов показал, что для исследуемого состава временной интервал от начала деформирования до 40 секунд нагружения характеризуется снижением среднего прироста напряжений с  $0,10\div 0,11$  до  $0,6\div 0,7$  МПа за каждые 0,16 секунды; при этом варьирование исследуемой характеристики на данном участке происходит от 0,03 до 0,14 МПа. Второй выделяемый временной интервал (от 40 до 90 с) для исследуемого образца характеризуется минимальным изменением средних значений прироста напряжений, составляющим  $0,045\div 0,057$  МПа (рисунок 2 в). При этом на данном временном участке наблюдается значительный перепад исследуемого показателя (от -0,02 до 0,13 МПа), зафиксированный во временном интервале  $49,28\div 44,94$  сек., сопоставимый с падением напряжений в момент достижения максимального растягивающего усилия. Для образца исследуемого полимера (красная штриховая линия на рисунке 1) данный временной интервал соответствует уровню относительных деформаций  $3,28\div 3,29\%$ , что составляет  $38,5\div 38,6\%$  от деформации при максимальной нагрузке, и напряжению  $23,08\div 23,10$  МПа ( $56,2\div 56,3\%$  от предела прочности при растяжении). Подобное резкое изменение прироста напряжений, предположительно, может быть объяснено возникновением «критического» состояния, связанного с формированием в структуре полимера под действием растягивающих нагрузок дефектов и трещин.

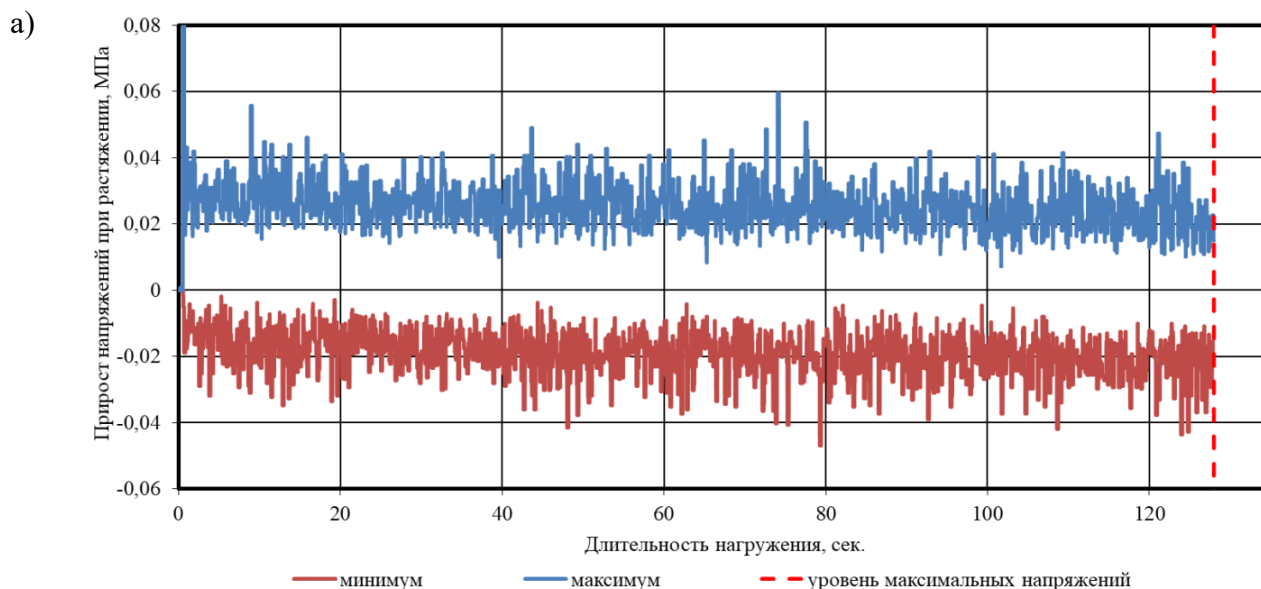
Третий временной интервал связан со снижением среднего уровня прироста напряжений, принимающего на этапе, близком к достижению предельных нагрузок, отрицательных значений. При этом общая тенденция снижения данного показателя на временном участке с 90 с и далее описывается одной линейной моделью (рисунок 2 в). Момент формирования магистральной трещины, приводящей к разрушению образца под действием растягивающих нагрузок, зафиксирован через  $139,56\div 139,68$  секунд от начала нагружения и соответствует напряжению  $40,48\div 40,52$  МПа и относительной деформации  $9,30\div 9,31\%$ .



*Рисунок 2 – Временные ряды прироста напряжений при растяжении в образце эпоксидного полимера в зависимости от шага фиксации показаний:  
а – 0,01; б – 0,04; в – 0,16 сек.*

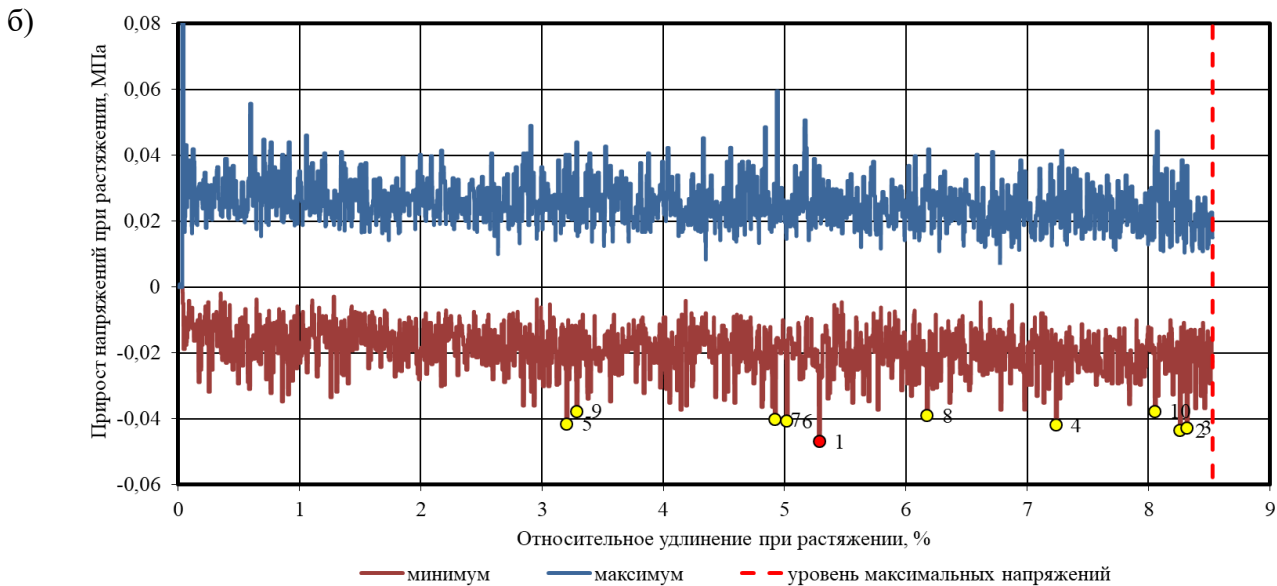
Рассматривая разрушение твердого тела как дискретно-непрерывный процесс, связанный с выходом из рабочего состояния в процессе нагружения части элементов системы и перераспределением нагрузки на элементы, способные воспринимать данный уровень нагрузки, проведем анализ экспериментальных точек кривых деформирования, прирост напряжений в которых имеет минимальные отрицательные значения. Для большей структуризации получаемых зависимостей построим графики типа «японские свечи», которые активно применяются для анализа временных рядов, в том числе для графического отображения колебаний котировок ценных бумаг, валют, энергоносителей, сырьевых и прочих товаров [16]. Каждая свеча соответствует анализируемому временному интервалу, для которого происходит изменение исследуемого показателя. При этом, в отличие от стандартных линейных зависимостей, при использовании подобных графиков появляется возможность проанализировать не один, а сразу четыре исследуемых показателя. Обычно подобные графики применяют для анализа колебания цены, используя 4 вида данных: цена открытия, максимальная и минимальная цены, цена закрытия [16]. Применительно к анализу кривых деформирования эти 4 вида данных будут представлять собой: прирост напряжений в начальной точке исследуемого временного интервала, максимальное и минимальное значения анализируемой величины на исследуемом участке, прирост напряжений в последней точке интервала. Тело свечи, имеющее форму прямоугольника, показывает колебания исследуемой характеристики в течение изучаемого интервала; верхняя точка тени – максимум; нижняя – минимум в изучаемом временном промежутке. Если тело свечи окрашено в черный цвет, то наблюдается снижение характеристики; если в светлое – повышение.

При проведении анализа кривых деформирования исследовался предшествующий временной интервал, соответствующий 16 ( $2^4$ ) экспериментальных точек, т.е. 0,16 сек. Анализ проводился для участка кривой до достижения образцом максимального уровня растягивающих напряжений. Для более наглядного анализа всего исследуемого участка с целью выявления минимальных отрицательных значений прироста напряжений были дополнительно построены графические зависимости, представленные на рисунке 3 (а).



**Рисунок 3 – Графические зависимости изменения минимальных и максимальный уровней прироста напряжений при растяжении, рассчитанных для предшествующих временных интервалов длительностью 0,16 сек., в зависимости от:**

а) длительности нагружения; б) относительного удлинения при растяжении



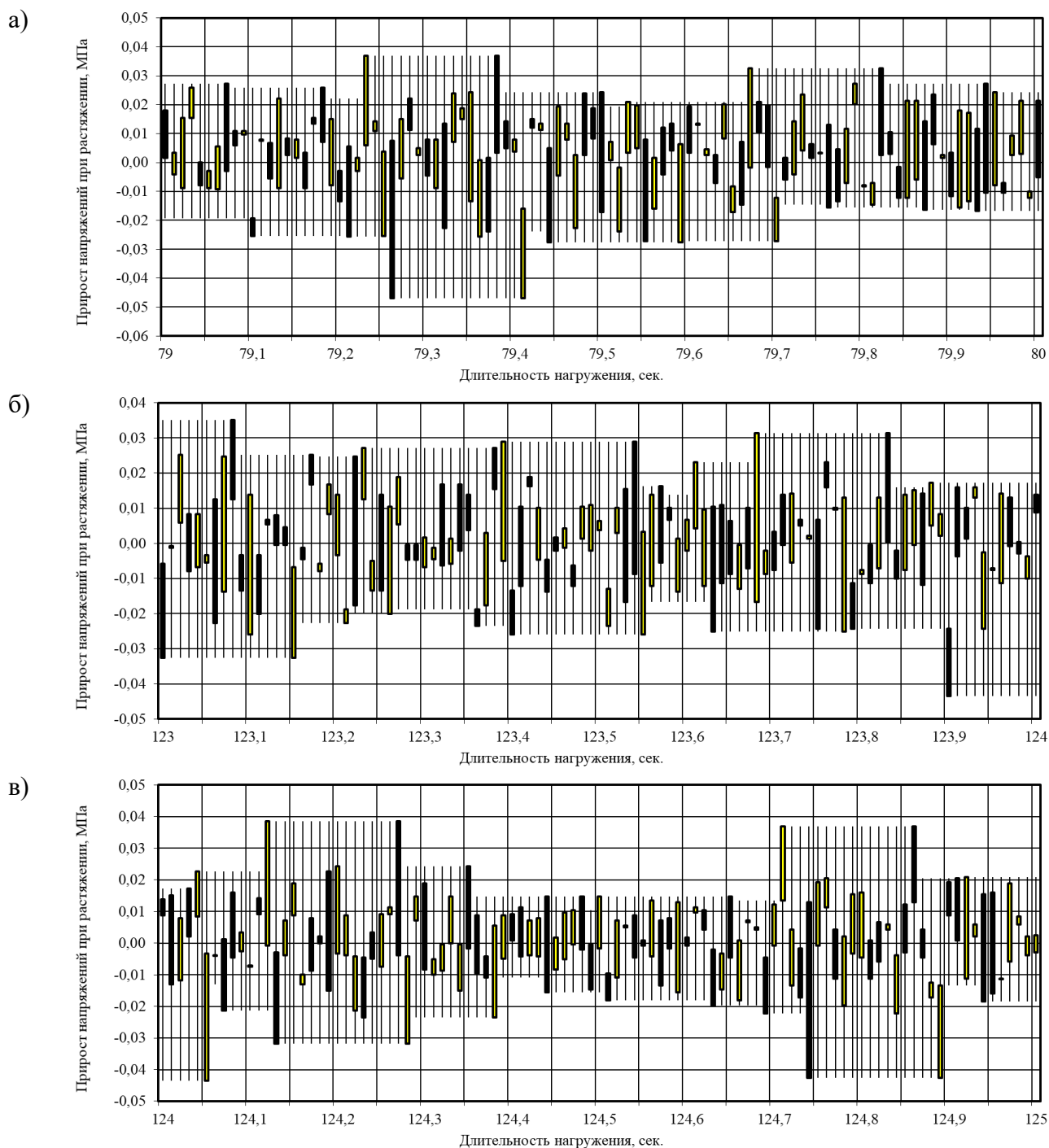
Продолжение рисунка 3

Учитывая, что в процессе механических испытаний нагрузка прикладывалась с постоянным шагом (2 мм/мин), для дальнейшего анализа использовались графические зависимости в осях «относительные деформации – прирост напряжений» (рисунок 3 б). Координаты первых десяти «критических» точек, характеризующихся наименьшими отрицательными показателями прироста напряжений при растяжении для исследуемого состава приведены в таблице 1. Данные «критические» точки показаны на рисунке 3 (б) кружочками желтого (№№ 2 – 10) и красного (№ 1) цветов. Дальнейший анализ проводился на основе временных графических зависимостей в виде «японских свечей», построенных отдельно для каждого участка, на котором находилась «критическая» точка (рисунок 4). Протяженность исследуемого участка составляла 1 секунду.

Из анализа представленных на рисунке 4 графических зависимостей видно, что все выявленные на кривой деформирования «критические» точки характеризуются наличием длинной черной свечи, для которой нижний уровень совпадает с минимумом тени (минимальный уровень прироста напряжений). Представим себе, что каждый шаг на кривой деформирования связан с нахождением каждого из множества всех структурных элементов системы в одном из двух состояний – отказ или рабочее состояние. Тогда, задаваясь числом ( $n$ ) структурных элементов, можно сказать, что система в определенный момент времени может находиться в одном из  $N = 2^n$  различных состояниях. При этом в каждый момент времени работоспособность системы может обеспечиваться различным числом работоспособных элементов, число которых будет снижаться по мере увеличения уровня нагружения и деформирования. В данном случае предполагается, что отказавшие структурные элементы не восстанавливаются, а переходы в системе возможны только из предыдущего состояния в последующее (условие необратимости процесса) [10].

Зададимся дискретностью оценки работоспособности исследуемого материала ( $\Delta$ ) с той же частотой, с которой происходила фиксация экспериментальных данных (0,01 сек.). Определим число актов перехода, объединив их для различных уровней относительных деформаций, для которых прирост напряжений принимал одно из трех возможных состояний: 1 – снижался относительно предыдущего значения; 2 – повышался относительно предыдущего значения; 3 – оставался без изменений. Кривые изменения частоты появления трех вышеперечисленных событий (при условии, что сумма частот появления событий для каждого анализируемого участка равна 100%) в зависимости от уровня относительных удлинений при растяжении  $\varepsilon_i / \varepsilon_{\sigma_{max}}$ , варьирующихся от 0 до 1,0 с шагом 0,1, представлены

на рисунке 5. Из анализа кривых, описывающих изменение 1 и 2 вариантов возможных состояний также хорошо видны три участка, характеризующиеся различным углом наклона. Первый и третий участки характеризуются значительным приростом числа отказов ( $\Delta\sigma_i < 0$ ) с увеличением относительного удлинения полимерного образца при растяжении. При этом на уровне относительных деформаций  $\varepsilon_i / \varepsilon_{\sigma_{max}}$  от 0,3 до 0,7 число отказавших элементов практически не меняется (рисунок 5).



**Рисунок 4 – Графические зависимости вида «японские свечи» для «критических» точек кривой деформирования эпоксидного полимера Этал-247+Этал-1440Н: а – точка 1 (79,26 сек.); б – точка 2 (123,90 сек.); в – точка 3 (124,74 сек.)**

Таблица 1 – Координаты «критических» точек кривой деформирования образца эпоксидного полимера состава Этал-247+Этал-1440Н, определяемые по минимальным отрицательным значениям прироста напряжений при растяжении

№ точки	Уровень снижения прироста напряжений, МПа	Относительные деформации при растяжении, %	Напряжения при растяжении, МПа	Время от начала испытания, сек.
1	-0,047	5,282	32,333	79,26
2	-0,044	8,258	40,899	123,90
3	-0,043	8,314	40,915	124,74
4	-0,042	7,236	39,254	108,57
5	-0,041	3,200	22,616	48,04
6	-0,041	5,016	31,168	75,27
7	-0,040	4,919	30,725	73,81
8	-0,039	6,172	35,915	92,61
9	-0,038	3,284	23,060	49,29
10	-0,038	8,051	40,729	120,80

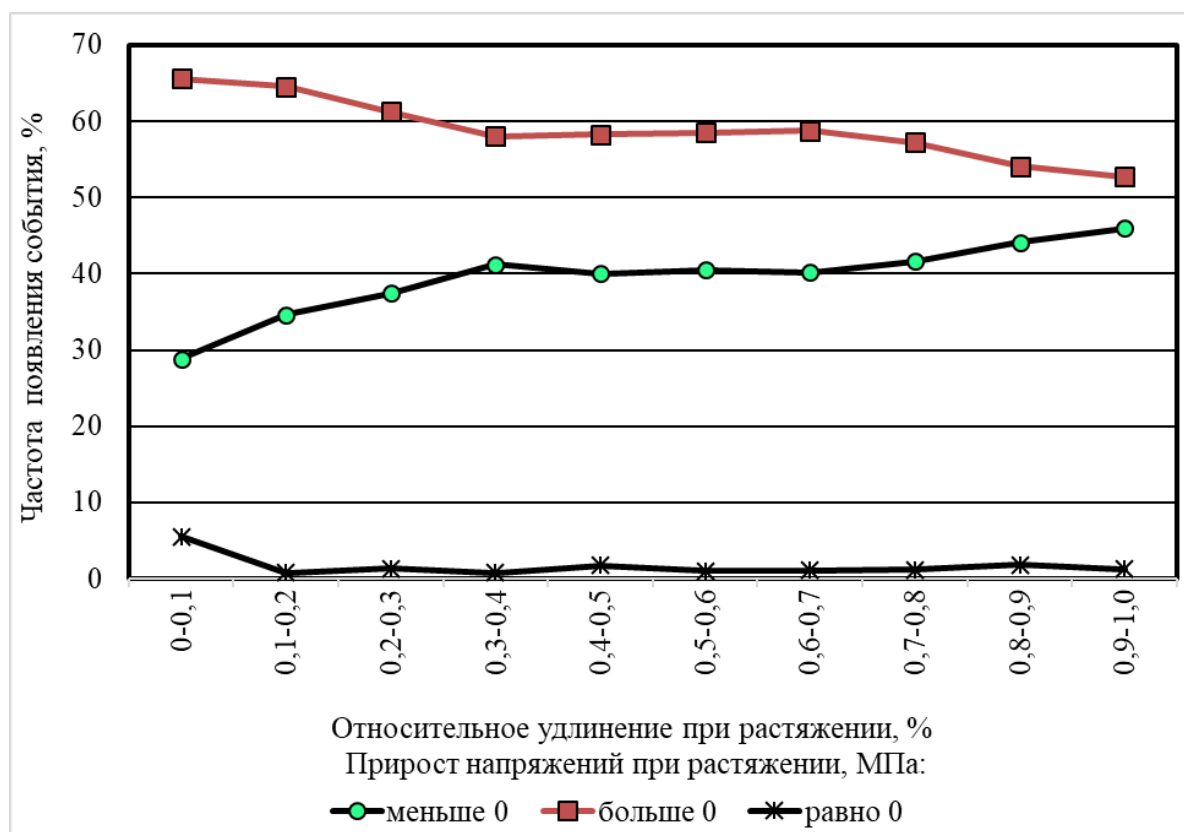
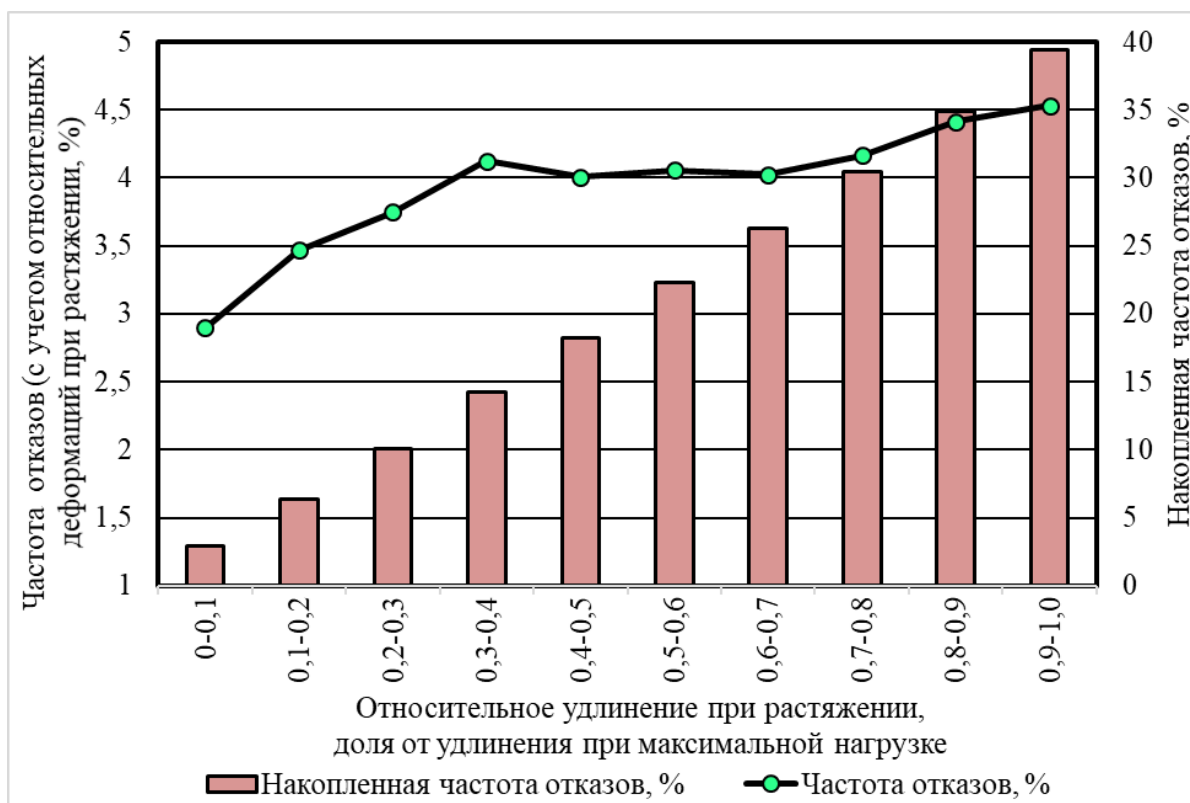


Рисунок 5 – Изменение частоты возникновения событий при оценке изменения прироста напряжений в зависимости от уровня относительного удлинения при растяжении



*Рисунок 6 – Изменение частоты отказов при оценке изменения прироста напряжений в зависимости от уровня относительного удлинения при растяжении*

Анализ графических зависимостей частот отказа в зависимости от общего числа протекающих при нагружении полимерного образца состава Этал-247+Этал-1440Н актов перехода показал (рисунок 6), что данный показатель с ростом интервалов деформирования повышается с 2,9 до 4,5%. Процесс разрушения в данном случае соответствует накоплению отказов, суммарное значение которых достигает 39,4 %.

#### 4 Выводы

Проведенный анализ прироста напряжений при растяжении свидетельствует о дискретном характере накопления повреждений при приложении к полимерным образцам растягивающих нагрузок, что также подтверждает целесообразность использования для анализа кривых деформирования, построенных с высоким шагом снятия показаний, методов анализа временных рядов. Предложен алгоритм оценки скорости накопления повреждений в структуре полимерных материалов на основе анализа прироста напряжений при увеличении относительного удлинения при растяжении, позволяющий количественно определить критический уровень накопленных дефектов, приводящих к разрушению полимерных композитов.

#### 5 Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-08-01050 А «Исследование влияния интенсивности воздействия климатических факторов на характер разрушения полимерных композитов и прогнозирование их долговечности в условиях натурального воздействия».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов Ю.М. Пути развития строительного материаловедения: новые бетоны // Технологии бетонов. 2012. №3-4. С. 39-42.

2. Селяев В.П., Низина Т.А., Бальков А.С., Низин Д.Р., Блабагин А.В. Фрактальный анализ кривых деформирования дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов при сжатии // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2016. №1. С. 129-146. doi: 10.15593/perm.mech/2016.1.09.
3. Nizina T.A., Balykov A.S., Nizin D.R., Korovkin D.I. Using fractal analysis methods in studying mechanisms of deformation and destruction of nano-modified cement concretes. *International journal of nanotechnology*. 2019. Vol. 16. Nos. 6/7/9/10. P. 484-495.
4. Nizina T. A., Selyaev V. P., Nizin D. R., Balykov A. S., Korovkin D. I., Kanaeva N. S. Application of fractal analysis methods in the study of mechanisms of deformation and fracture of composite building materials. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 456 (2018) 012058 doi:10.1088/1757-899X/456/1/012058.
5. Nizina T.A., Nizin D.R., Kanaeva N.S., Kuznetsov N.M., Artamonov D.A. Applying the Fractal Anaysis Methods for the Study of the Mechanisms of Deformation and Destruction of Polymeric Material Samples Affected by Tensile Stresses. *Key engineering materials*. 2019. Vol. 799. Pp. 217-223. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.799.217.
6. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 384 с.
7. Зайцев Ю.В. Моделирование деформации и прочности бетона методами механики разрушения. М.: Стройиздат, 1982. 196 с.
8. Карпенко Н.И. Общие модели механики железобетона. М.: Стройиздат, 1996. 416 с.
9. Селяев В.П., Куприяшкина Л.И., Неверов В.А., Селяев П.В. Фрактальные модели разрушения бетона // Региональная архитектура и строительство. 2015. №1. С. 11-22.
10. Селяев В.П., Безрукова Е.С., Кечуткина Е.Л., Селяев В.В. Статистическая модель дискретно-непрерывного (квантового) механизма разрушения фрактальной структуры цементных композитов // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всерос. науч.-техн. конф., посвящ. 75-летию засл. деятеля науки РФ, акад. РААСН, д-ра техн. наук, проф. Селяева В.П. (3-5 дек. 2019 г.). Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2019. С. 308-317.
11. Травуш В.И., Селяев В.П., Селяев П.В., Кечуткина Е.Л. О возможном квантовом характере деформации и разрушения композитов // Промышленное и гражданское строительство. 2016. №9. С. 94-100.
12. Чернышов Е.М., Дьяченко Е.И., Макеев А.И. Неоднородность строения как фундаментальная материаловедческая характеристика строительных композитов // Вестник отделения строительных наук РААСН. Вып. 2. Воронеж, 1999. С. 390-402.
13. Чернышов Е.М., Дьяченко Е.И., Макеев А.И. Неоднородность структуры и сопротивление разрушению конгломератных строительных композитов: вопросы материаловедческого обобщения и развития теории. Воронеж, 2012. 98 с.
14. Баженов Ю.М., Чернышов Е.М., Коротких Д.Н. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы // Строительные материалы. 2014. №3. С. 6-15.
15. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Артамонов Д.А., Канаева Н.С. Фрактальный анализ кривых деформирования эпоксидных полимеров при растяжении // Полимеры в строительстве. 2019. №1(7). С. 48-57.
16. Нисон С. Японские свечи: графический анализ финансовых рынков. Перевод с англ. Дозорова Т., Волкова М. М.: Изд-во «Диаграмма», 1998. 336 с.

## REFERENCES

1. Bazhenov Yu.M. Puti razvitiya stroitel'nogo materialovedeniya: novye betony [Ways of development of building materials science: new concretes] *Tekhnologii betonov*. 2012. Nos. 3-4. Pp. 39-42. (rus)
2. Selyaev V.P., Nizina T.A., Balykov A.S., Nizin D.R., Balbalin A.V. Fractal analysis of deformation curves of fiberreinforced fine-grained concretes under compression. *PNRPU Mechanics Bulletin*. 2016. No. 1. Pp. 129-146. DOI: 10.15593/perm.mech/2016.1.09.
3. Nizina T.A., Balykov A.S., Nizin D.R., Korovkin D.I. Using fractal analysis methods in studying mechanisms of deformation and destruction of nano-modified cement concretes. *International journal of nanotechnology*. 2019. Vol. 16. Nos. 6/7/9/10. Pp. 484-495.
4. Nizina T. A., Selyaev V. P., Nizin D. R., Balykov A. S., Korovkin D. I., Kanaeva N. S. Application of fractal analysis methods in the study of mechanisms of deformation and fracture of composite building materials. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 456 (2018) 012058 doi:10.1088/1757-899X/456/1/012058.
5. Nizina T.A., Nizin D.R., Kanaeva N.S., Kuznetsov N.M., Artamonov D.A. Applying the Fractal Anaysis Methods for the Study of the Mechanisms of Deformation and Destruction of Polymeric Material Samples Affected by Tensile Stresses. *Key engineering materials*. 2019. Vol. 799. Pp. 217-223. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.799.217.
6. Ivanova V.S., Balankin A.S., Bunin I.J., Oksogoev A.A. Синергетика и фракталы в материаловедении [Synergetics and fractals in science of materials]. Moscow: Nauka, 1994. 384 p. (rus)

7. Zaitsev Y.V. Modelirovanie deformatsii i prochnosti betona metodami mekhaniki razrusheniia [Modelling of deformation and strength of the concrete by methods fracture mechanics]. Moscow: Stroiizdat, 1982. 196 p. (rus)
8. Karpenko N.I. Obshchie modeli mekhaniki zhelezobetona [General models of mechanics of reinforced concrete]. Moscow: Stroiizdat, 1996. 416 p. (rus)
9. Selyaev V.P., Kupriyashkina L.I., Neverov V.A., Selyaev P.V. Fraktal'nye modeli razrusheniia betonov [Fractal models of destruction of concretes]. *Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo*, 2015, No. 1, Pp. 11-22. (rus)
10. Selyaev V.P., Bezrukova E.S., Kechutkina E.L., Selyaev V.V. Statisticheskaya model' diskretno-nepreryvnogo (kvantovogo) mekhanizma razrusheniya fraktal'noy struktury tsementnykh kompozitov [Statistical model of discrete-continuous (quantum) mechanism of fractal structure destruction of cement composites] *Dolgovechnost' stroitel'nykh materialov, izdeliy i konstruktsiy: materialy Vseros. nauch.-tekhn. konf., posvyashch. 75-letiyu zasl. deyatelya nauki RF, akad. RAASN, d-ra tekhn. nauk, prof. Selyaeva V.P. (3-5 dek. 2019 g.)* [Durability of building materials, products and structures: materials of the all-Russian scientific and technical conference, vol, 75th ann. of the honored scientist of the RF, acad. RAACS, dr. in tech. sc., prof. Selyaev V.P. (3-5 dec. 2019 y.)]. Saransk: Izd-vo Mordov. un-ta, 2019. Pp. 308-317. (rus)
11. Travush V.I., Selyaev V.P., Selyaev P.V., Kechutkina E.L. O vozmozhnom kvantovom kharaktere deformatsii i razrusheniya kompozitov [On the possible quantum nature of the deformation and fracture of composites]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2016. No. 9, Pp. 94–101. (rus)
12. Chernyshov E.M., D'yachenko E.I., Makeev A.I. Neodnorodnost' stroeniya kak fundamental'naya materialovedcheskaya harakteristika stroitel'nykh kompozitov [Heterogeneity of structure as a fundamental material science characteristic of building composites] *Vestnik otdeleniya stroitel'nykh nauk RAASN*. Vyp. 2. Voronezh, 1999. Pp. 390–402. (rus)
13. Chernyshov E.M., D'yachenko E.I., Makeev A.I. Neodnorodnost' struktury i soprotivlenie razrusheniyu konglomeratnykh stroitel'nykh kompozitov: voprosy materialo-vedcheskogo obobshheniya i razvitiya teorii [Heterogeneity of structure and resistance to destruction of conglomerate building composites: issues of material science generalization and theory development]. Voronezh, 2012. 98 p. (rus)
14. Bazhenov Yu.M., Chernyshov E.M., Korotkih D.N. Konstruirovaniye struktur sovremennykh betonov: opredelyayushhie printsipy i tehnologicheskie platformy [Designing structures of modern concrete: defining principles and technological platforms]. *Stroitel'nye materialy*. 2014. No. 3. Pp. 6–14. (rus)
15. Nizina T.A., Selyaev V.P., Nizin D.R., Artamonov D.A., Kanaeva N.S. Fraktal'nyy analiz krivykh deformirovaniya epoksidnykh polimerov pri rastyazhenii [Fractal analysis of deformation curves of epoxy polymers under tension]. *Polimery v stroitel'stve*. 2019. No. 1(7). Pp. 48-57. (rus)
16. Nison S. Iaponskie svechi: graficheskii analiz finansovykh rynkov [Japanese candlesticks: graphical analysis of financial markets]. Moscow: Diagram, 1998. 336 p. (rus)

### Информация об авторах

#### **Низина Татьяна Анатольевна**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия,

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных конструкций.

E-mail: [nizinata@yandex.ru](mailto:nizinata@yandex.ru)

#### **Селяев Владимир Павлович**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия,

академик РААСН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительных конструкций.

E-mail: [ntorm80@mail.ru](mailto:ntorm80@mail.ru)

#### **Низин Дмитрий Рудольфович**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия,

кандидат технических наук, инженер лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз.

E-mail: [nizindi@yandex.ru](mailto:nizindi@yandex.ru)

#### **Канаева Надежда Сергеевна**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, Россия,

аспирант кафедры строительных конструкций.

E-mail: [aniknadya@yandex.ru](mailto:aniknadya@yandex.ru)

**Information about authors**

**Nizina Tatyana A.**

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "National Research Ogarev Mordovia State University", Saransk, Russia,  
doctor in tech. sc., prof., prof. of the dep. of building structures.  
E-mail: [nizinata@yandex.ru](mailto:nizinata@yandex.ru)

**Selyaev Vladimir P.**

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "National Research Ogarev Mordovia State University", Saransk, Russia,  
acad. of the RAACS, doctor in tech. sc., prof., head of the dep. of building structures.  
E-mail: [ntorm80@mail.ru](mailto:ntorm80@mail.ru)

**Nizin Dmitriy R.**

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "National Research Ogarev Mordovia State University", Saransk, Russia,  
candidate in tech. sc., engineer of the laboratory of ecological and meteorological monitoring, construction technologies and expertise.  
E-mail: [nizindi@yandex.ru](mailto:nizindi@yandex.ru)

**Kanaeva Nadezhda S.**

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "National Research Ogarev Mordovia State University", Saransk, Russia,  
postgraduate student of the dep. of building structures.  
E-mail: [aniknadya@yandex.ru](mailto:aniknadya@yandex.ru)

В.Б. ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ<sup>1</sup>, М.Ю. ЗАВАДЬКО<sup>1</sup><sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь, Россия

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕНОКЕРАМИКИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

*Аннотация.* В работе отмечается актуальность разработки гипсовых материалов, модифицированных пенокерамическими гранулами. Обзор литературы показал, что на данный момент пенокерамика применяется преимущественно в бетонах и смесях на основе цемента. Ближайший аналог пенокерамических гранул – пеностекло, уже широко используется в производстве штукатурных смесей и стяжек на гипсовой основе, поэтому авторы не видят препятствий для применения и пенокерамики в их составе. Такой подход мог бы позволить сократить расходы на производство и сырье, ввиду того, что пенокерамика требует более низких температур при пучении и производится преимущественно из отходов горнодобывающей промышленности.

*Ключевые слова:* пенокерамика, пенокерамические микросферы, гипсовое вяжущее, плотность.

V.B. PETROPAVLOVSKAYA<sup>1</sup>, M.Y. ZAVADKO<sup>1</sup><sup>1</sup>Federal state budgetary educational institution of higher education "Tver state technical University", Tver, Russia

## PROSPECTS FOR THE USE OF WASTE-BASED FOAM CERAMICS IN THE MODIFICATION OF GYPSUM BINDER

*Abstract.* The paper notes the relevance of the development of gypsum materials modified with foam-ceramic granules. A review of the literature has shown that currently foam ceramics are used mainly in concrete and cement-based mixtures. The closest analog of foam-ceramic granules is foam glass, which is already widely used in the production of plaster mixes and gypsum-based screeds, so the authors do not see any obstacles to the use of foam-ceramic in their composition. Such an approach could reduce production and raw material costs, since foam ceramics require lower temperatures when they are heated and are produced primarily from mining waste.

*Keywords:* foam ceramics, foam microspheres, gypsum binder, density.

### 1 Введение

Предметом данного исследования являлась разработка гипсового композита, модифицированного пенокерамическими микросферами, применение которых в последнее время значительно возросло не только в секторе автомобильной промышленности, но и в секторе производства строительных материалов. Повышенное внимание к ним, безусловно, вызвано не только положительным влиянием на характеристики получаемых с их применением материалов, но и их экологической безопасностью, гигиеничностью, стойкостью к влаге и агрессивным средам и, что немаловажно, большой сырьевой базой для их производства [1-5]. Процесс производства пенокерамики, как и пеностекла, заключается в сушке сырья, очистке от грязи, измельчении, прогревании совместно со вспенивателями во вращающихся печах. Значительно сократить себестоимость получаемого таким образом продукта позволяет преимущественное использование в составе отходов. Например, производители пеностекла предпочитают использовать в качестве сырьевого источника – отходы в виде стеклобоя [1, 2, 3, 6].

Теплоизоляция и шумоизоляция стен и перекрытий в многоэтажных зданиях сейчас, как никогда, является актуальной темой, а стеклянные и керамические гранулы, как наиболее передовые материалы, начинают вытеснять менее эффективные в этой сфере, такие как минеральная вата и керамзит [4]. Многими авторами на данный момент уже разработаны не

просто стеновые материалы с повышенными показателями по теплоизоляции с применением пеностекла, а также и такие материалы, в составе которых используется пеностекло, полученное исключительно из отходов стеклянного боя [5].

Авторы работы [7] рассматривают экономическую эффективность применения в составе пеностекла силикатосодержащих добавок – отходов горнодобывающей промышленности вместо песка. В качестве такой добавки может использоваться диатомит – осадочная горная порода высокой пористости. Введение диатомита позволяет также снизить температуру плавления сырья. Таким образом экономический эффект в этом случае будет обусловлен снижением энергозатрат на производство.

Многие работы посвящены исследованию влияния пеностекла и пенокерамики на свойства бетонов [8-10]. Например, И. Л. Чулковой с соавторами был разработан и представлен в работе [8] пенокерамобетон – бетон с гранулированной керамикой в его составе. Такое решение позволило исследователям получить экологически чистый, тепло- и шумоизоляционный конструкционный материал. Кроме того, авторами был отмечен ряд закономерностей: прочность получаемого материала находится в прямой зависимости от размера гранул (чем меньше размер самих гранул, тем больше прочность бетона), прочность пенобетона ниже прочности пенокерамобетона в среднем в 2 раза (при условии их одинаковой плотности). Последнее связано, прежде всего, с тем, что физико-механические показатели бетонов тесно связаны с характером взаимодействия цементного камня и заполнителя, срастания контактов между ними [11]. Пеностекло, вступая в контакт с цементным тестом, образует гелеобразную фазу, значительно упрочняющую зону контакта между ними.

Также, в работе [9] представлены исследования химической активности пенокерамики по отношению к щелочам в цементе, где авторы, как и в предыдущей работе, приводят данные об особенностях взаимодействия жидкой фазы твердеющего цемента при контакте с пенокерамикой, однако отмечают также и факт капсулирования поверхности керамики Са-, Na-алюмосиликатами, и скорейшее его прекращения.

В 2018 году компания «Фаворит» по производству сухих строительных смесей выпустила серию стяжек с пенокерамическим наполнителем «Кервуд», а также штукатурную смесь «Теплолюкс» на цементном вяжущем. Положительный опыт производства, а также вышеперечисленные результаты исследований позволяют говорить о доказанной эффективности применения таких микросфер в бетонах и смесях на цементной основе [12].

Известно, что механизмы воздействия пенокерамики не одинаковы для всех видов вяжущего. Менее изученной на данный момент остается тема применения пенокерамики в гипсовых материалах, хотя она и является актуальной. О чем можно судить по широкому использованию гипсового вяжущего в производстве отделочных материалов. Вопросы тепло- и шумоизоляции для таких систем имеют не последнее значение. Авторами работ [13-16] отмечаются такие преимущества полых микросфер, как легкость и белый цвет – что делает их привлекательными для разработки реставрационных составов. Е.В. Ткач с соавторами отмечают, что полые стеклянные микросферы совместно с добавками пластификатора и релаксанта позволяют добиться снижения плотности за счет изменения в структуре кристаллов гипса и еще при этом повысить прочность получаемого модифицированного гипсового камня.

Таким образом, применение пеностекла изучено как в бетонах [1-7], так и в гипсовых строительных смесях [13-17]. Представлены также разработки в области применения пенокерамики в бетонах и смесях на цементном вяжущем [8-11]. Стоит отметить, что возможность применения пенокерамики в составе гипсового вяжущего недостаточно освещена на данный момент, технология не реализована в реальном производстве. Однако именно такой подход мог бы позволить добиться значительной экономии ресурсов при одновременном повышении свойств получаемого материала – прочности и легкости. Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния гранулированной пенокерамики на свойства высокопрочной гипсовой композиции.

## 2 Модели и методы

В качестве основного компонента в исследованиях применялось гипсовое вяжущее  $\alpha$ - модификации марки Г-16, которое характеризовалось по ГОСТ 125 – 2018 следующими показателями: пределом прочности при сжатии – 16 МПа, пределом прочности при изгибе – 6 МПа, началом схватывания не ранее 4,5 мин, концом схватывания – не позднее 20 мин, остатком на сите 0,2 мм – не более 1 %.

В качестве добавки в композит вводили гранулированную пенокерамику (рисунок 1), представляющую собой микросферы диаметром 0,1 - 0,3 мм с пористой структурой внутри и плотной оболочкой снаружи. Плотность микросфер составляла 160-250 кг/м<sup>3</sup>. Теплопроводность гранул, по данным производителя, находилась в пределах 0,05-0,09 Вт/м·К, предел прочности микросфер при сжатии в цилиндре – 0,6-12 МПа, а водопоглощение 4-7 % по массе. Химический состав добавки представлен ниже, в таблице 1.

Экспериментальные исследования проводились в лабораториях кафедры производства строительных изделий и конструкций Тверского государственного технического университета.

Для исследования свойств гипсового камня, модифицированного гранулированной пенокерамикой, был проведен двухфакторный эксперимент, в котором в качестве варьируемых параметров были приняты: количество содержания гранул (в диапазоне от 0 до 12 %, с шагом 6 %) и водогипсовое отношение (от 0,34 до 0,38 с шагом 0,02).

Таблица 1 – Химический состав пенокерамических гранул

Компонент	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Остальные
%	69,8	8,1	14,5	3,9	1,1	2,7



Рисунок 1 – Пенокерамические гранулы



Рисунок 2 – Образец после испытания на сжатие

Для получения готовой сырьевой смеси необходимые массы гипсового вяжущего и пенокерамических гранул предварительно отмерялись и перемешивались в течение 20 секунд ручной мешалкой в сухом состоянии, далее, полученная таким образом смесь, засыпалась в чашу с дистиллированной водой и интенсивно перемешивалась в течение 60 с до получения однородного теста, которым затем заливалась заранее подготовленная форма. Через (15 ± 5) мин после конца схватывания образцы извлекались из формы и маркировались. Гипсовый камень испытывался на прочность на гидравлическом прессе (машине испытательной на сжатие) (рисунок 2) в соответствии с требованиями ГОСТ 23789-2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний». В течение 7 суток перед этим образцы выдерживались в стандартных условиях.

## 3 Результаты исследования и их анализ

Анализ полученных результатов показал, что введение в состав гипсового вяжущего пенокерамических гранул позволяет снизить плотность получаемого камня в среднем на 10 % (рисунок 3), при этом повысить прочность в среднем на 12 % (рисунок 4). Влияние водотвердого отношения на прочность материала незначительно.

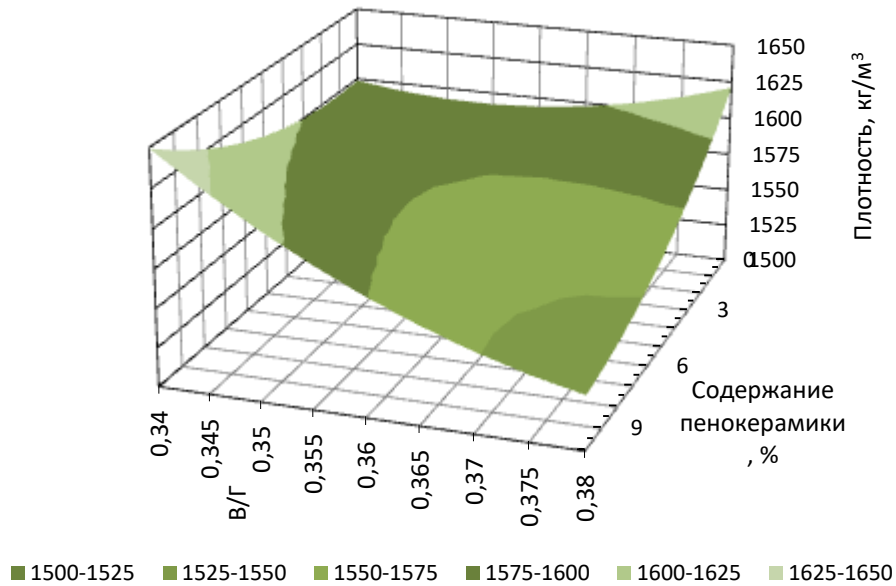


Рисунок 3 – Влияние добавки пенокерамических гранул на плотность гипсового композита

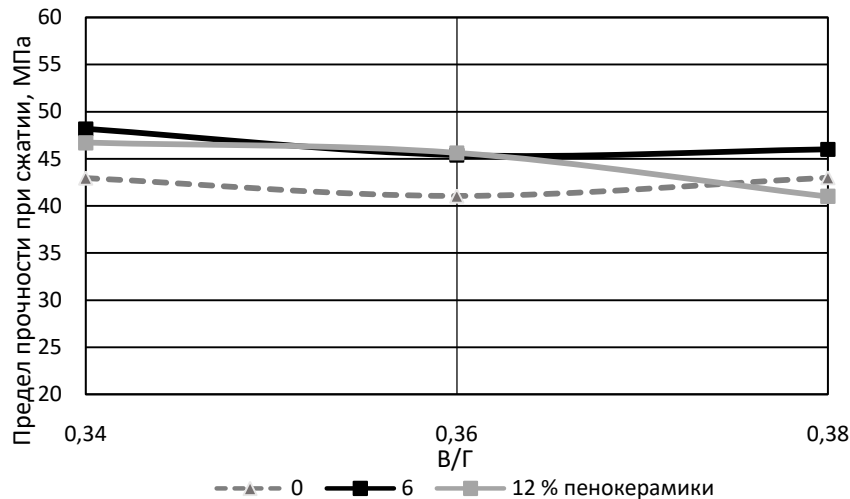


Рисунок 4 – Влияние водопотребности на прочность гипсового композита

Средняя плотность с увеличением содержания добавки снижается при повышении водотвердого отношения. Минимальная плотность составляет  $1530 \text{ кг/м}^3$  при В/Т = 038, прочность композита при этом снизилась до 41 МПа.

#### 4 Выводы

1. Применение в составе гипсовых вяжущих добавки пенокерамики, ее влияние на свойства и структуру получаемого камня недостаточно изучено на данный момент и представляет большой интерес;
2. Введение в состав гипсового вяжущего пенокерамических гранул диаметром 0,1 - 0,3 мм в количестве 12 % от массы гипсового вяжущего позволяет снизить пористость получаемого камня без потери прочности на 10 %;
3. Целесообразно исследовать диапазон изменения содержания пеногранул, превышающий значение 12 %, совместно с введением пластифицирующих добавок в целях улучшения структуры гипсовой матрицы и повышения физико-механических свойств гипсового композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вареник К.А., Вареник А.С. Пироженко П.В. Пеностекло - строительный материал из стеклянного боя и промышленных отходов // Научное обозрение. 2017. № 19. С. 18-21.
2. Сапачева Л.В., Горегляд С.Ю. Пеностекло для экологичного строительства в России // Строительные материалы. 2015. № 1. С. 30-31.
3. Белова В.Ю. Применение пеностекла в строительстве // Фундаментальные и прикладные исследования молодых учёных материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Министерство образования и науки Российской Федерации; Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (СибАДИ). 2017. С. 88-91.
4. Анощенко Н.П., Грехов П.И. Пеностекло - эффективный теплоизоляционный материал в строительстве // Проблемы и перспективы развития инженерно-строительной науки и образования Сборник статей по материалам II Всероссийской научно-практической конференции. Под общей редакцией С.Ф. Сухановой. 2018. С. 52-55.
5. Кетов П.А. Разработка экологически безопасного энергоэффективного строительного ячеистого материала, соответствующего принципам зеленого строительства // Вестник МГСУ. 2018. Т. 13. № 3 (114). С. 368-377.
6. Кудрявцев П.Г. Свойства пористых термостойких композиционных материалов. Часть 2 // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2020. Т. 12. № 1. С. 15-20.
7. Мизюряев С.А., Жигулина А.Ю., Ганечкина К.В. Перспективные теплоизоляционные материалы для повышения эффективности изоляции ограждающих конструкций // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительные технологии сборник статей. Самарский государственный технический университет. Самара, 2017. С. 111-114.
8. Чулкова И.Л., Кадцын Р.А., Кадцына А.Р. Пеностекло и пенокерамика как заполнители для ячеистых бетонов // Архитектурно-строительный и дорожно-транспортный комплекс: проблемы, перспективы, инновации Сборник материалов IV Международной научно-практической конференции. 2019. С. 469-472.
9. Серова Р.Ф., Хаев Т.Э., Ткач Е.В. Изучение свойств гипсовых систем с полыми стеклянными микросферами для реставрационных работ // Фундаментальные исследования. 2017. № 6. С. 80-85.
10. Береговой В.А., Королев Е.В., Прошина Н.А., Береговой А.М. Методика подбора и обоснование компонентного состава сырьевых смесей для изготовления теплоизоляционных пенокерамобетонов // Строительные материалы. 2011. № 6. С. 66-69.
11. Kukina O.B., Zolotukhin S.N., Byndyukova E.A. Design and construction of a low-rise residential building on a landslide slope // IOP Conf. Series: MSE. 2020. Vol. 753. 042016. DOI: 10.1088/1757-899X/753/4/042016
12. Козлов А.В., Балахонкина С.Ю. Сухие строительные смеси "теплой" серии компании "фаворит" на основе легкого пористого наполнителя пенокерамики kerwood // Сухие строительные смеси. 2018. № 1. С. 8-9.
13. Хаев Т.Э., Ткач Е.В., Орешкин Д.В. Научно-технические предпосылки разработки облегченных гипсовых систем с полыми стеклянными микросферами для реставрационных работ // Научное обозрение. 2017. № 7. С. 28-31.
14. Хаев Т.Э., Ткач Е.В., Орешкин Д.В. Модифицированный облегченный гипсовый материал с полыми стеклянными микросферами для реставрационных работ // Строительные материалы. 2017. № 10. С. 45-50.
15. Ибраимбаева Г.Б., Байсариева А.М., Шойбекова А.М., Оразимбетова М.Б. Строительные блоки из пенокерамики // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2019. № 9-10 (248-249). С. 16-18.
16. Петропавловский К.С., Бурьянов А.Ф., Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б. Облегченные самоармированные гипсовые композиты // Строительные материалы. 2019. № 10. С. 40-45.
17. Petropavlovskaya V., Buryanov A., Novichencova T., Petropavlovskii K. Gypsum composites reinforcement // IOP Conf. Series: MSE. 2018. Vol. 365. 032060. DOI: 10.1088/1757-899X/365/3/032060

REFERENCES

1. Varenik K.A., Varenik A.S. Pirozhenko P.V. Penosteklo - stroitel'nyj material iz stek-lyannogo boya i promyshlennyh othodov [Foam glass - building material from glass combat and industrial waste]. *Nauchnoe obozrenie*. 2017. No 19. Pp. 18-21. (rus)
2. Sapacheva L.V., Goreglyad S.YU. Penosteklo dlya ekologichnogo stroitel'stva v Rossii [Foam glass for green building in Russia]. *Stroitel'nye materialy*. 2015. No 1. Pp. 30-31. (rus)
3. Belova V.Yu. Primenenie penostekla v stroitel'stve [The use of foam glass in construction]. *Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya molodyh uchyonih* [Fundamental and applied research of young scientists] Proc.Int. Scientific and practical Conf. Siberian State Automobile and Road University (SibADI). 2017. Pp. 88-91
4. Anoshchenko N.P., Grekhov P.I. Penosteklo - effektivnyj teploizolyacionnyj material v stroitel'stve [Foam glass is an effective heat-insulating material in construction]. II Allrussian scientific and practical Conf. "Problemy i perspektivy razvitiya inzhenerno-stroitel'noj nauki i obrazovaniya" under ed. S.F. Suhanova. 2018. Pp. 52-55. (rus)
5. Ketov P.A. Razrabotka ekologicheski bezopasnogo energoeffektivnogo stroitel'nogo yacheistogo materiala, sootvetstvuyushchego principam zelenogo stroitel'stva [Development of environmentally friendly energy-efficient building cellular material that complies with the principles of green construction]. *Vestnik MGSU*. 2018. T. 13. No 3 (114). Pp. 368-377. (rus)

6. Kudryavcev P.G. Svoystva poristyh termostojkikh kompozitsionnykh materialov. CHast' 2 [Properties of porous heat-resistant composite materials. Part 2]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyj internet-zhurnal*. 2020. T. 12. No 1. Pp. 15-20. (rus)
7. Mizyuryayev S.A., Zhigulina A.YU., Ganechkina K.V. Perspektivnyye teploizolyatsionnyye materialy dlya povysheniya effektivnosti izolyatsii ograzhdayushchikh konstruksiy [Promising heat-insulating materials to improve the insulation efficiency of building envelopes]. *Traditsii i innovatsii v stroitel'stve i arkhitekture. Stroitel'nyye tekhnologii* [Traditions and innovations in construction and architecture. Building Technologies]. Samara: Samara State Technical Univ., 2017. Pp. 111-114.
8. Chulkova I.L., Kadcyn R.A., Kadcyna A.R. Penosteklo i penokeramika kak zapolniteli dlya yachei-styh betonov [Foam glass and ceramic foam as aggregates for cellular concrete]. IV Int. Sci. and Practic. Conf. "Arhitekturno-stroitel'nyj i dorozhno-transportnyj kompleksy: problemy, perspektivy, innovacii". 2019. Pp. 469-472. (rus)
9. Serova R.F., Haev T.E., Tkach E.V. Izuchenie svoystv gipsovyykh sistem s polymi steklyannymi mik-rosferami dlya restavratsionnykh rabot [Studying the properties of gypsum systems with hollow glass micro-spheres for restoration work]. *Fundamental'nye issledovaniya*. 2017. No 6. Pp. 80-85. (rus)
10. Beregovoj V.A., Korolev E.V., Proshina N.A., Beregovoj A.M. Metodika podbora i obosnovanie komponentnogo sostava syr'evykh smesey dlya izgotovleniya teploizolyatsionnykh penokeramobetonov [The selection methodology and justification of the component composition of raw mixes for the manufacture of heat-insulating foam concrete]. *Stroitel'nye materialy*. 2011. № 6. Pp. 66-69. (rus)
11. Kukina O.B., Zolotukhin S.N., Byndyukova E.A. Design and construction of a low-rise residential building on a landslide slope. *IOP Conf. Series: MSE*. 2020. Vol. 753. 042016. DOI: 10.1088/1757-899X/753/4/042016
- 12.
13. Kozlov A.V., Balahonkina S.YU. Suhie stroitel'nye smesi "Teploj" serii kompanii "Favorit" na osnove legkogo poristogo napolnitelya penokeramiki kerwood [Dry building mixes of the "warm" favorite company based on the lightweight porous filler of ceramic foam kerwood]. *Suhie stroitel'nye smesi*. 2018. No 1. Pp. 8-9. (rus)
14. Haev T.E., Tkach E.V., Oreshkin D.V. Nauchno-tekhnicheskie predposylki razrabotki oblegchennykh gipsovyykh sistem s polymi steklyannymi mikrosferami dlya restavratsionnykh rabot [Scientific and technical prerequisites for the development of lightweight gypsum systems with hollow glass microspheres for restoration work]. *Nauchnoe obozrenie*. 2017. № 7. Pp. 28-31. (rus)
15. Haev T.E., Tkach E.V., Oreshkin D.V. Modificirovannyj oblegchennyj gipsovyy material s po-lymi steklyannymi mikrosferami dlya restavratsionnykh rabot [Modified lightweight gypsum material with hollow glass microspheres for restoration works]. *Stroitel'nye materialy*. 2017. № 10. Pp. 45-50. (rus)
16. Ibraimbaeva G.B., Bajsarieva A.M., SHojbekova A.M., Orazimbetova M.B. Stroitel'nye bloki iz penokeramiki [Building blocks made of foam ceramics]. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka*. 2019. № 9-10 (248-249). Pp. 16-18. (rus)
17. Petropavlovskij K.S., Bur'yanov A.F., Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B. Oblegchennyye samoarmirovannyye gipsovyje kompozity [Lightweight self-reinforced gypsum composites]. *Stroitel'nye materialy*. 2019. № 10. Pp. 40-45. (rus)
18. Petropavlovskaya V., Buryanov A., Novichenkova T., Petropavlovskii K. Gypsum composites reinforcement. *IOP Conf. Series: MSE*. 2018. Vol. 365. 032060. DOI: 10.1088/1757-899X/365/3/032060

#### Информация об авторах

##### **Петропавловская Виктория Борисовна**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», Россия, г. Тверь, кандидат технических наук, профессор, профессор кафедры ПСК.  
E-mail: [victoriapetrop@gmail.com](mailto:victoriapetrop@gmail.com)

##### **Завадько Мария Юрьевна**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», Россия, г. Тверь, ассистент кафедры АДОФ.  
E-mail: [79043517876@yandex.ru](mailto:79043517876@yandex.ru)

#### Information about authors

##### **Petropavlovskaya Viktoriya Borisovna**

Federal state budgetary educational institution of higher education "Tver state technical University", Tver, Russia, candidate of technical sciences, professor of department of PSK.  
E-mail: [victoriapetrop@gmail.com](mailto:victoriapetrop@gmail.com)

##### **Zavadko Maria Yurievna**

Federal state budgetary educational institution of higher education "Tver state technical University", Tver, Russia, assistant of department of ADOF.  
E-mail: [79043517876@yandex.ru](mailto:79043517876@yandex.ru)

Ю.В. ПУХАРЕНКО<sup>1</sup>, М.П. КОСТРИКИН<sup>1</sup><sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» (СПбГАСУ), г. Санкт-Петербург, Россия

## СТОЙКОСТЬ ФИБРОБЕТОНА К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

**Аннотация.** В статье приводятся результаты исследования изменений структуры и свойств бетона, армированного низко модульными синтетическими микро волокнами, после воздействия на него высоких температур. Осуществлен анализ причин возникновения в бетоне феномена взрывного разрушения при нагревании. Выполнен обзор современных методов повышения огнестойкости строительных конструкций, включая возможные способы предотвращения их взрывного разрушения при возникновении пожара. Показано, что синтетическая микрофибра выгорает при температуре, близкой к 400°C, образуя дополнительную пористость для выхода воды в виде пара из бетона. При дальнейшем повышении температуры до 600°C образуется значительное число трещин, повышающих дефектность структуры и снижающих прочность фибробетона. Проведено сравнение водонепроницаемости бетонных и фибробетонных образцов после температурного воздействия по коэффициенту фильтрации. Уточнен механизм повышения стойкости бетонов к воздействию высоких температур и взрывному разрушению при нагревании в результате армирования низко модульными микро волокнами.

**Ключевые слова:** фибробетон, синтетическое микро волокно, огнестойкость, высокие температуры, взрывное разрушение, структура, прочность, водонепроницаемость.

Yu.V. PUKHARENKO<sup>1</sup>, M.P. KOSTRIKIN<sup>1</sup><sup>1</sup>Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPbGASU), Saint-Petersburg, Russia

## RESISTANCE OF FIBER-REINFORCED CONCRETE TO HIGH-TEMPERATURES

**Abstract.** The article presents the results of a study of changes in the structure and properties of concrete reinforced with low-modulus synthetic microfibres after exposure to high temperatures. The analysis of the causes of the phenomenon of explosive destruction in concrete during heating is carried out. A review of modern methods of increasing the fire resistance of building structures, including possible ways to prevent their explosive destruction in the event of a fire, is performed. It is shown that synthetic microfiber burns out at a temperature close to 400 °C, forming additional porosity for water to escape in the form of steam from concrete. With a further increase in temperature to 600 °C, a significant number of cracks are formed that increases the defectiveness of the structure and reduces the strength of fiber concrete. Comparison of the water resistance of concrete and fiber-reinforced concrete samples after temperature exposure by the filtration coefficient is carried out. The mechanism of increasing the resistance of concrete to high temperatures and explosive destruction upon heating as a result of reinforcing with low-modulus microfibers has been clarified.

**Keywords:** Fiber-reinforced concrete, synthetic microfiber, fire resistance, high temperatures, explosive destruction, structure, strength, water impermeability.

### 1 Введение

Бетон и железобетон остаются основными конструкционными материалами в строительстве на протяжении длительного времени. При этом, наука о бетоне не стоит на месте, и достижения последних десятилетий, такие как высокопрочные высококачественные бетоны, в том числе дисперсно армированные и наномодифицированные, успешно применяются при возведении зданий и сооружений. Сочетание различных инновационных

решений позволяет получать композиты с уникальными свойствами, ранее недостижимыми. Следует отметить, что при проектировании различных строительных объектов определяющим качеством для выбора конструкционных материалов практически всегда являются его прочностные характеристики, которые задаются классами по прочности на сжатие и растяжение при изгибе. Для отдельных видов конструкций помимо прочности к бетону предъявляются требования по показателям долговечности, таким как водонепроницаемость, морозостойкость или истираемость. При современном уровне развития бетоноведения даже значительное улучшение требуемых характеристик прочности и долговечности уже не кажется невыполнимой задачей. Вместе с тем уместно заметить, что ежегодно в мире происходит огромное количество пожаров, в том числе на объектах, относящихся к уникальным зданиям и сооружениям: тоннели под горой Монблан (1999) и под проливом Ла-Манш (2008), мосты на о. Русский (2012) и на центральном участке Западного скоростного диаметра в Санкт-Петербурге (2016)], Останкинская телебашня (2000), небоскрёбы ВТЦ в Нью-Йорке (2001), Grenfell Tower в Лондоне (2017)] и другие. При пожаре высокая огнестойкость строительных конструкций является залогом не только структурной целостности здания, но и безопасности людей, находящихся внутри помещений. На этом фоне малоизученным остаётся вопрос о процессах, происходящих в структуре бетона при его нагревании до высоких температур, и о том, какое влияние оказывают на неё всевозможные органические или минеральные добавки, а также армирование волокнами различной природы. Учитывая это, актуальность темы данного исследования не вызывает сомнений.

Работа выполнена в соответствии с Планом фундаментальных исследований Минстроя России и РААСН на 2020 год.

## 2 Современное состояние вопроса

Вопросами огнестойкости строительных конструкций в разное время занимались М.Я. Ройтман, Н.А. Стрельчук, В.П. Бушев, В.А. Пчелинцев, В.М. Ройтман и др. Для конструкций, изготовленных из различных материалов, установлены возможные условия развития пожара, произведена классификация зданий и сооружений по пожарной опасности, определены критерии нормирования и разработаны методики расчёта огнестойкости конструкций в зависимости от их вида.

Наиболее частым способом повышения огнестойкости строительных конструкций является устройство барьерной изоляции из негорючих материалов, например, керамических, минераловатных или хризотилцементных экранов, а также нанесение вспучивающихся покрытий на основе вермикулита или перлита, создающих на обогреваемой поверхности воздушный зазор [1, 5, 6]. Однако подобные варианты изоляции не всегда возможны, и в этих случаях уместна модификация основного конструкционного материала – бетона с целью повышения его собственной огнестойкости.

В.П. Бушевым отмечаются особенности поведения бетона в условиях пожара, в том числе склонность к взрывному разрушению. "Во время пожаров или при испытаниях на огнестойкость через 10–15 мин после начала воздействия огня на конструкцию бетон может взрывообразно разрушаться, откалываясь от обогреваемой поверхности пластинами... <...> Куски отслаивающегося бетона отлетают при этом с хлопками на расстояние до 10–15 м. Такое разрушение происходит непрерывно на всей поверхности, которая подвергается воздействию огня, и приводит к быстрому уменьшению сечения конструктивного элемента" [1]. Причиной такого разрушения является переход воды, содержащейся в порах и капиллярах, в газообразное состояние с увеличением в объёме до 1700 раз [2] и, соответственно, с резким повышением давления водяного пара до 7...12 атм, вызывающего в бетоне растягивающие напряжения, значительно превышающие предел его прочности [3]. Отмечается, что склонность к взрывному разрушению практически не зависит от класса бетона по прочности или вида заполнителей и в большей степени определяется его средней плотностью и влажностью: "При влажности бетона выше 5% он разрушался почти во всех

случаях, при влажности 3,5–5% разрушение не было характерным или оно было местным (поверхностным), и лишь при влажности менее 3% взрывы не наблюдались" [1]. Такой вид разрушения является характерным для конструкций, возраст которых составляет 1 – 2 года, поскольку часто примерно к этому сроку эксплуатации в естественно-воздушных условиях влажность бетона приближается к равновесной в пределах 2% [4]. Однако, встречаются ситуации, требующие особого внимания. Например, подземные сооружения Санкт-Петербурга, построенные на обводнённых грунтах, имеют влажность, которая зачастую превышает относительно безопасные с точки зрения взрывного разрушения 3%.

Одним из способов противодействия взрывному разрушению бетона вследствие резкого испарения из него воды и повышения огнестойкости в целом отечественные и зарубежные учёные считают применение фибрового армирования.

В рамках исследований фибробетонов, в том числе проводимых в СПбГАСУ на протяжении многих лет, накоплен значительный массив данных о влиянии различных видов дисперсной арматуры на многие важнейшие характеристики бетонов [13, 15–20]. В частности, установлено, что армирование бетона стальными волокнами способствует повышению прочности, трещиностойкости и вязкости разрушения [15, 16]. Значительного увеличения прочности на изгиб, модуля упругости и ударостойкости удалось достичь применением аморфнометаллической фибры. [17] Низкомодульные синтетические макроволокна также способствуют некоторому повышению прочности на изгиб и вязкости разрушения, одновременно оказывая положительное влияние на структурные характеристики композита [15, 17, 18]. Микроволокна, являясь элементами микроструктуры, приводят к образованию огромного количества контактных зон на границах раздела между волокном и матрицей, представленных цементным камнем повышенной плотности и прочности, что в конечном итоге благоприятно сказывается на долговечности композитов [18]. В данной работе представлены результаты испытаний температуростойкости образцов фибробетона, армированного низкомодульными синтетическими микроволокнами. Согласно существующему мнению, синтетическая микрофибра, выгорая при сравнительно низких температурах, образует систему открытых пор и капилляров, через которые вода свободно выходит в виде пара, не создавая давления, приводящего к взрывному разрушению [4, 7–12].

### 3 Используемые материалы и методы исследования

Исследование проводилось на образцах из мелкозернистого наномодифицированного бетона, состав которого оставался неизменным, что позволило произвести сравнительный анализ различных вариантов армирования без учёта влияния матрицы. Расход компонентов на 1 м<sup>3</sup> мелкозернистой бетонной смеси был принят следующим: портландцемент (Цем I 42,5 Н производства ОАО «Цесла») – 663 кг/м<sup>3</sup>; мелкий заполнитель (песок, М<sub>к</sub> = 2,28) – 1326 кг/м<sup>3</sup>; добавка (наномодифицированный суперпластификатор Макромер П-163) – 2,65 кг/м<sup>3</sup> (0,4% от массы цемента); вода – 235 л. Армирование производилось низкомодульными синтетическими микроволокнами Fibrin XT, длиной 13 мм и диаметром 0,022 мм (рисунок 1). Для приготовления бетонных смесей использовался лабораторный двухвальный смеситель принудительного перемешивания ЛС-ЦБ-10.



Рисунок 1 – Синтетическое микроволокно Fibrin XT

Из смеси каждого состава изготавливались образцы – призмы размером 7x7x28 см, кубы с ребром 10 см и плитки размером 15x15x7 см. Образцы твердели в течение 28 суток в лабораторном шкафу, автоматически поддерживающем влажность 95±5% и температуру 20±2 °С. После набора прочности образцы извлекались из шкафа и хранились в естественно-воздушных условиях для достижения ими равновесной влажности в течение 7 суток. На образцах-призмах перед испытанием были выполнены начальные надрезы глубиной 25 мм в соответствии с требованиями ГОСТ 29167 "Бетоны. Методы определения

характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении". В процессе испытаний образцы подвергались высокотемпературному воздействию в лабораторной муфельной печи по следующему режиму:

- подъем температуры до заданных значений, составляющих 200°C и 400°C, осуществлялся с максимально возможной для печи скоростью. При условии нагрева образцов до 600°C применялся ступенчатый подъем температуры с промежуточной выдержкой при 350°C с целью снижения внутренних напряжений и предотвращения быстрого испарения свободной и большей части физически связанной воды;
- изотермическая выдержка бетонных и фибробетонных образцов при максимальных температурах составляла 4 часа;
- охлаждение образцов до температуры 200–250 °C происходило в печи после ее отключения, и далее на металлическом поддоне в естественно-воздушных условиях до комнатной температуры.

Определение прочности образцов осуществлялось по ГОСТ 10180 "Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам", характеристики трещиностойкости и вязкости разрушения определялись в соответствии с методикой ГОСТ 29167 "Бетоны. Методы определения характеристики трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении" с использованием специально сконструированной установки [19, 20].

Для косвенной оценки стойкости против взрывного разрушения и степени повышения огнестойкости материала в целом использовались результаты сравнительных испытаний проницаемости бетонных и фибробетонных образцов, прошедших высокотемпературную обработку. Предполагалось, что изменение проницаемости в данном случае может служить характеристикой структуры фибробетонов после выгорания волокон и образования системы сообщающихся пор, через которые при пожаре будет выходить вода в виде пара. Проницаемость образцов оценивалась величиной коэффициента фильтрации, показывающего количество воды, прошедшей через образец за определённое время при фиксированном давлении. Испытания образцов-плиток на водопроницаемость, после предварительной герметизации боковых граней двухкомпонентной эпоксидной краской, проводились с использованием лабораторной установки Matest C430.

#### 4 Результаты испытаний

В экспериментальной части исследования изготовлены и испытаны несколько серий образцов фибробетона, армированных синтетическими микроволокнами в количестве 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,7% и 0,9% по объему. Прежде чем приступить к анализу полученных результатов, целесообразно привести данные из технической литературы о процессах, последовательно протекающих в бетоне при нагревании [3, 13, 14].

Вода в бетоне находится в трёх состояниях: свободном, физически и химически связанном. При температуре около 60°C сила взаимодействия между молекулами свободной воды в порах и капиллярах цементного камня и заполнителей становится настолько малой, что не препятствует её переходу в газообразное состояние. Дальнейшее нагревание до температуры кипения приводит к постепенному удалению свободной воды из приповерхностного слоя, одновременно отмечается некоторое снижение прочности материала. Дальнейшее нагревание до 150 – 200°C сопровождается расширением цементного камня и уплотнением структуры, что приводит к некоторому увеличению прочности бетона на сжатие и изгиб относительно первоначального состояния [14]. При нагревании бетона до температуры 200-250°C может наблюдаться более значительное увеличение прочности бетона, что связано с так называемым явлением "самозапаривания", при котором при повышенной влажности и давлении внутри материала происходят реакции, характерные для автоклавной обработки: кремнезём заполнителя взаимодействует с гидратом окиси кальция с образованием тобермаритоподобных соединений. Дальнейшее нагревание до температур 300°C и выше сопровождается появлением дефектов на границах раздела между цементным

камнем и заполнителем, что обусловлено испарением физически связанной воды из пор геля, размер которых составляет 10 - 20 Å, и из которых очень трудно удалить воду при меньших температурах. Прочность бетона начинает снижаться. Третья категория воды – химически связанная с клинкерными минералами – начинает испаряться при температурах 500°C и выше в результате реакции дегидратации. При этом прочность бетона уменьшается в среднем на 20%. Дальнейшее нагревание до 600 – 800°C приводит к декарбонизации соединений кальция и значительному снижению прочности материала. При температуре выше 800°C происходит практически полное разрушение структуры (до уровня 15 – 20% от первоначальной величины) вследствие разложения минералов, слагающих зёрна заполнителей [3].

Исследователи огнестойкости бетона отмечают, что «взрыв бетона происходил при влажности более 5% и температуре 160-260°C, что соответствует максимальному давлению пара внутри бетона 7–20 атм» [1]. Согласно данным производителей синтетических волокон, температура плавления полипропиленовой фибры составляет 165°C. Таким образом, идея применения выгорающей дисперсной арматуры представляется весьма плодотворной. Именно в указанном интервале температур должна возникать система сообщающихся пор и капилляров, благодаря которой расширяющаяся вода испаряется из бетона, не встречая сопротивления. Однако в результате настоящих исследований установлено, что при 200°C волокна не выгорают даже после выдержки образцов в течение 4 часов (рисунок 2 а). В связи с этим проведено дополнительное исследование, в ходе которого образцы синтетических волокон нагревались в муфельной печи в керамических чашах в интервале температур от 150 °C до 400°C с выдержкой на отдельных ступенях через каждые 50°C в течение 10 минут. Установлено, что при 200°C началось оплавление концов волокон, при 250°C волокна стали спекаться, а при 300°C склеились между собой, при 350°C волокна полностью расплавились и перешли в жидкое состояние, после чего началось обугливание с интенсивным выделением дымовых газов. Дальнейший нагрев привёл к воспламенению полимера. Таким образом, можно заключить, что свободный выход пара из бетона, благодаря выгоранию волокон, может начинаться при температуре, превышающей 350°C.

Осмотр бетонных и фиброармированных образцов после извлечения из печи и охлаждения показал, что на всех их гранях образовались нитевидные трещины, количество и размер которых увеличивался с повышением температуры обработки. При содержании микрофибры до 0,5% по объёму размер трещин оказался меньшим, чем у контрольного образца, внутри образцов остались капиллярные поры на месте выгоревших волокон (рисунок 2 б). Дальнейшее насыщение матрицы волокнами привело к определенной неравномерности распределения их по объёму вплоть до появления комков, на месте которых после выгорания при высокой температуре образовались пустоты, увеличивающие проницаемость образцов и снижающие их прочность в процессе испытаний.

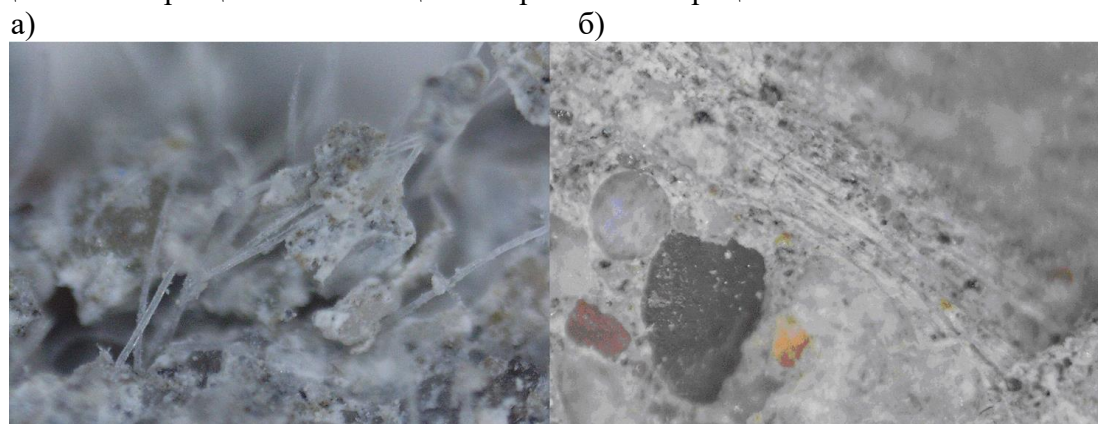


Рисунок 2 – Микрофотографии структуры фибробетона: а) после нагрева и выдержки при 200°C, б) после нагрева и выдержки при 400°C

Анализ данных, представленных на рисунках 3 и 4, подтверждает информацию [3] о том, что после нагрева образцов до 200°C имеет место некоторое повышение их прочности на сжатие, что объясняется конструктивным влиянием армирующих волокон, которое проявляется в сдерживании процесса образования и развития трещин в бетонной матрице. Дальнейшее повышение температуры в печи приводит к понижению прочности композита, и после обработке при 600°C её значение при испытании образцов на сжатие составляет половину от первоначальной при том же проценте армирования, а прочность на изгиб снижается в 7-10 раз.

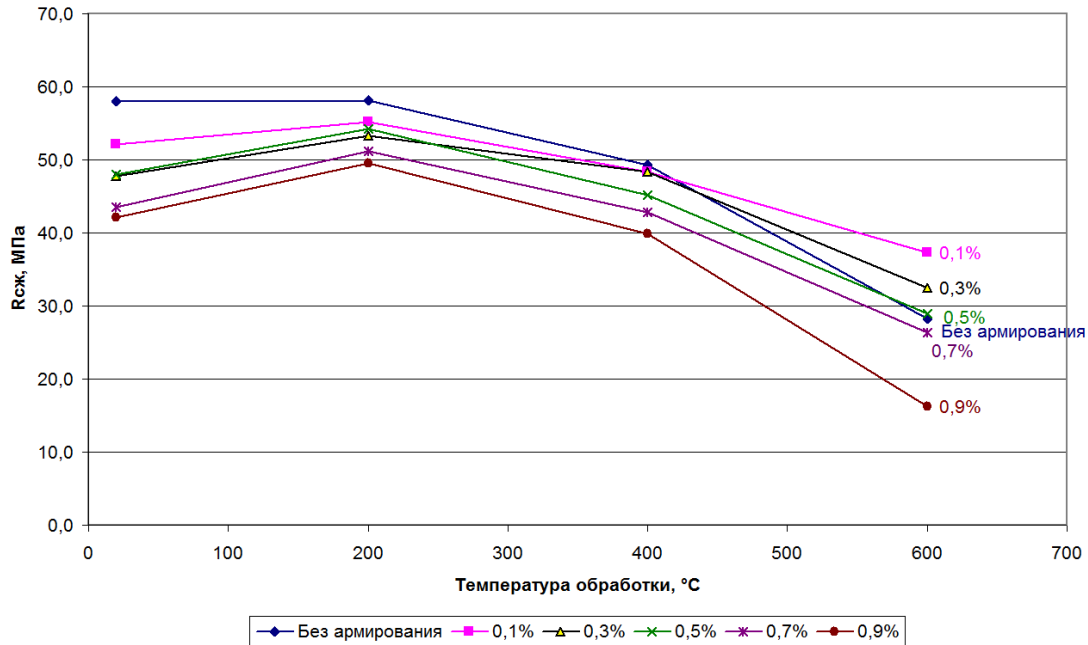


Рисунок 3 – Зависимость прочности на сжатие от процента армирования и температуры обработки

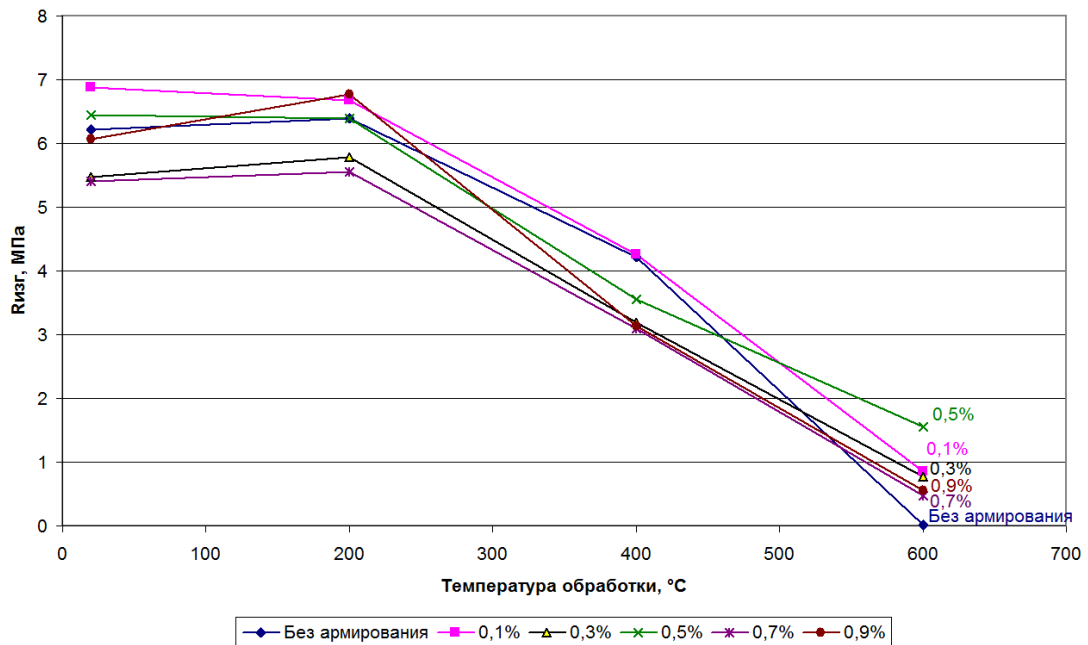


Рисунок 4 – Зависимость прочности на изгиб от процента армирования и температуры обработки

В таблице 1 и на рисунках 5 и 6 представлены результаты испытания водопроницаемости бетонных и фибробетонных образцов по коэффициенту фильтрации.

Таблица 1 – Результаты определения коэффициента фильтрации

Объемный процент армирования	Коэффициент фильтрации $K_f$ , см/с			
	20°C	200°C	400°C	600°C
Без армирования	$1,80 \cdot 10^{-13}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$	$5,49 \cdot 10^{-8}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$
0,1%	$1,96 \cdot 10^{-14}$	$5,84 \cdot 10^{-9}$	$5,19 \cdot 10^{-7}$	$1,83 \cdot 10^{-6}$
0,3%	$1,50 \cdot 10^{-12}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$2,46 \cdot 10^{-6}$	$5,70 \cdot 10^{-6}$
0,5%	$1,80 \cdot 10^{-12}$	$5,87 \cdot 10^{-8}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$8,32 \cdot 10^{-6}$
0,7%	$3,65 \cdot 10^{-12}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$1,94 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$
0,9%	$1,36 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$

Анализ полученных данных показывает, что изначально (до температурного воздействия) мелкозернистая наномодифицированная бетонная матрица демонстрирует высокую водонепроницаемость ( $K_f=1,8 \cdot 10^{-13}$  см/с, что соответствует марке по водонепроницаемости W20). При добавлении 0,1% фибры в результате модификации структуры исходного бетона, его уплотнения и упрочнения имеет место дальнейшее уменьшение проницаемости образцов ( $K_f=1,96 \cdot 10^{-14}$  см/с). При дальнейшем насыщении матрицы волокнами проницаемость бетона повышается, и при максимальном проценте армирования (0,9% по объёму) коэффициент фильтрации достигает значений  $1,36 \cdot 10^{-7}$  см/с (марка менее W2), что свидетельствует о неоднородности структуры бетона вследствие его «переармирования».

Анализ значений коэффициентов фильтрации образцов, полученных после нагревания до 200°C, показывает, что, несмотря на уменьшение их водонепроницаемости в целом, составы с 0,1% и 0,3% волокон сохраняют способность сопротивляться проникновению воды, практически, наравне с неармированным бетоном (рисунок 5), и в этом случае следует ожидать значительного сопротивления выходу воды из толщи конструкции при пожаре. Однако, ни один из образцов, армированный синтетической микрофиброй, не показал признаков взрывного разрушения в процессе термической обработки, что свидетельствует о положительной роли дисперсного армирования для снижения вероятности взрывного разрушения композита. Упрочняющее действие волокон при нагревании в указанном интервале температур усиливается по мере накопления в бетонной матрице микротрещин и других дефектов, в результате чего ее модуль деформации значительно понижается и в какой-то момент может оказаться даже ниже модуля упругости синтетической фибры.

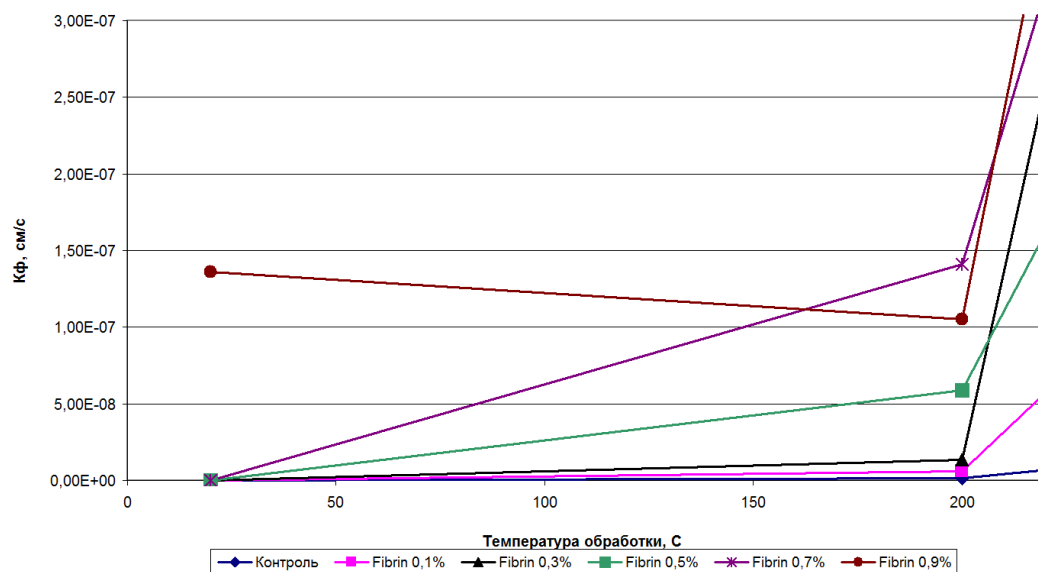


Рисунок 5 – Изменение коэффициента фильтрации в зависимости расхода фибры при температурах нагрева в интервале 20 - 200°C

По рисунку 6 видно, что после выдержки при температуре 400°C имеет место дальнейшее повышение проницаемости всех без исключения образцов, которое можно объяснить следующим образом.

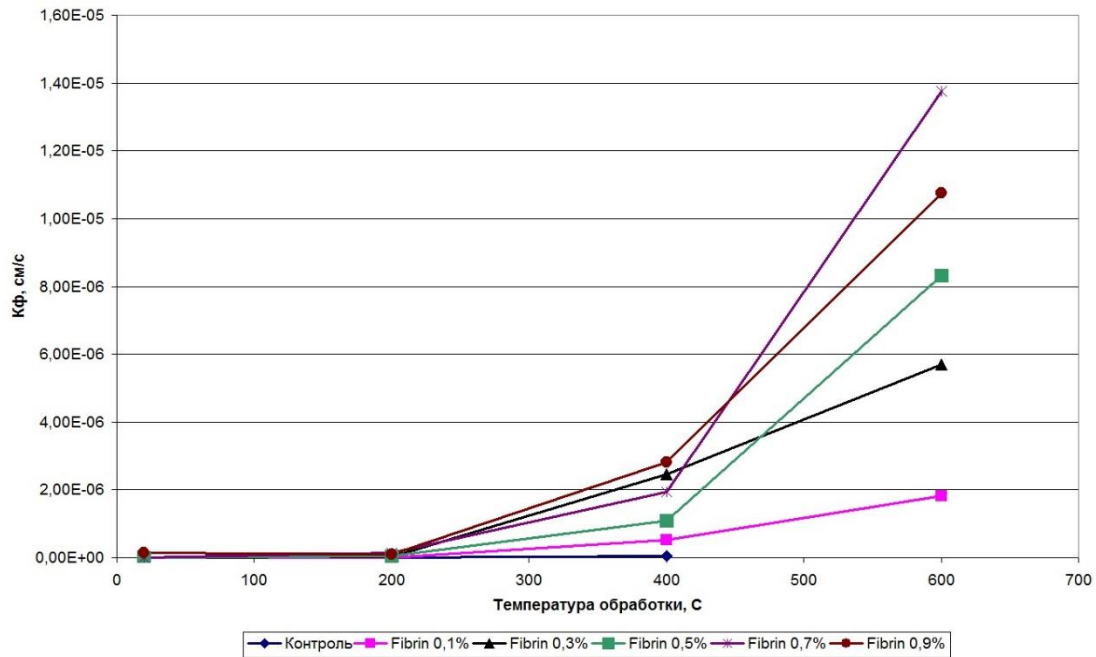


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента фильтрации от процента армирования и температуры обработки

При указанной температуре происходит полное выгорание полимерных волокон, они уже не состояниии сдерживать процесс трещинообразования в бетоне, и вода получает возможность свободного выхода из него в виде пара. При этом в фибробетонах испарение воды усиливается благодаря появлению сетки сквозных пор, капилляров и других дефектов, образованных на месте выгоревших волокон и пронизывающих образец по всему объёму. Таким образом, при дисперсном армировании значительно снижается риск взрывного разрушения конструкций при пожаре.

Согласно полученным данным, выдержка образцов при 600°C приводит к практически полному разупрочнению композита вне зависимости от вида и расхода волокон. График на рис. 6 наглядно иллюстрирует, что образцы не способны сопротивляться фильтрации воды даже при минимальном давлении (2-3 bar) как через сетку пор, оставшихся на месте выгоревших волокон, так и через огромное количество образовавшихся сквозных трещин. В качестве положительного момента, связанного с дисперсным армированием, следует отметить некоторую «наследственность» влияния волокон, которая, при определенном насыщении, выражается в большей сохранности структуры бетонной матрицы, остаточной прочности, что, в свою очередь, способствует сохранению целостности строительных конструкций и повышению их безопасности при пожаре.

## 5 Заключение

Армирование синтетическими микроволокнами позволяет повысить стойкость бетонов к действию высоких температур и снижает риск взрывного разрушения конструкций, что повышает их эксплуатационную надежность и безопасность при ликвидации пожара. Вместе с тем, установлено, что при выгорании при температурах выше 350°C такие волокна образуют токсичные дымовые газы, и это следует учитывать, особенно, при строительстве тоннелей и других подземных сооружений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушев В.П., Пчелинцев В.А., Федоренко В.С., Яковлев А.И. Огнестойкость зданий. М.: Стройиздат, 1970.
2. Вукалович, М.П. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Машиностроение, 1967. 160 с.
3. Леонович С.Н., Литвиновский Д.А. Трещиностойкость высокопрочного бетона после воздействия высоких температур // Сборник научных трудов РААСН. Т.2. 2018. № 2 (5). С. 301-310.
4. Кузнецова И.С., Рябченкова В.Г., Корнюшина М.П., Саврасов И.П., Востров М.С. Полипропиленовая фибра – эффективный способ борьбы со взрывообразным разрушением бетона при пожаре // Строительные материалы. 2018. № 11. С. 15–20.
5. Ройтман В.М. Инженерные решения по оценке огнестойкости проектируемых и реконструируемых зданий. М., Ассоциация «Пожнаука», 2001.
6. Ройтман В. М., Габдулин Р. Ш. Обеспечение стойкости железобетонных конструкций против взрывообразного разрушения при пожаре с помощью тонкослойных огнезащитных вспучивающихся покрытий // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2013. № 2. С. 11–16.
7. Novak J., Kohoutkova A. Fibre reinforced concrete exposed to elevated temperature // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 246
8. Mitchell M. Using fibres in concrete for fire resistance // Concrete Engineering. 2007. Vol. 1. Pp. 6-8
9. Park J-J, Yoo D-Y, Kim S. Kim S-W. Benefits of synthetic fibers on the residual mechanical performance of UHPFRC after exposure to ISO standard fire // Construction and Building Materials. 2019. Vol. 104.
10. Serrano R., Cobo A., Prieto M.I., Gonzales M. Analysis of fire resistance of concrete with polypropylene or steel fibers // Construction and Building Materials. 2016. Vol. 122, Pp. 302-309.
11. Shihada S. Effect of polypropylene fibers on concrete fire resistance // Journal of Civil Engineering and Management. 2011. Vol. 17 (2), Pp. 259-264.
12. Голованов В.И., Новиков Н.С., Павлов В.В., Антонов С.П. Прочностные характеристики фибробетона для тоннельных сооружений в условиях высоких температур // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2017. № 2. С. 63–67.
13. Кострикин М.П. К вопросу о влиянии высоких температур на прочностные характеристики фибробетона // Архитектура – Строительство – Транспорт: 74-ая научная конференция профессорско-преподавательского состава и аспирантов университета / Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет. – СПб., Ч. 1. 2018. С. 128-132.
14. Леонович С.Н., Литвиновский Д.А. Вязкость разрушения высокопрочного бетона после воздействия высокой температуре // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 12-17.
15. Пухаренко Ю.В., Пантелеев Д.А., Жаворонков М.И. Определение вклада фибры в формирование прочности сталефибробетона // Вестник гражданских инженеров. 2017. №1 (60). С. 172-176.
16. Пантелеев Д.А. Деформативные и прочностные характеристики полиармированного фибробетона // Известия КГАСУ. 2015. № 3 (33). С. 133-139
17. Пухаренко Ю.В., Пантелеев Д.А., Морозов В.И., Магдеев У.Х. Прочность и деформативность полиармированного фибробетона с применением аморфной металлической фибры // Academia. Архитектура и строительство. 2016. № 1. С. 107-111
18. Кострикин М. П. Влияние дисперсного армирования на долговечность цементных бетонов для дорожного строительства // Актуальные проблемы строительства: 70-я Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых и докторантов / Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет. СПб., 2017. С. 102 – 106.
19. Жаворонков М.И. Определение характеристик разрушения и модуля упругости фибробетона // Известия казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №3. С. 114-120.
20. Пухаренко Ю.В., Пантелеев Д.А., Жаворонков М.И. Методы определения характеристик трещиностойкости фибробетона // Сборник научных трудов РААСН. Том 2. 2019. С. 448-457.

REFERENCES

1. Bushev V.P., Pchelincev V.A., Fedorenko V.S., Yakovlev A.I. Ognestojkost' zdanij [Fire resistance of buildings]. Moscow: Strojizdat, 1970. (rus)
2. Vukalovich, M.P. Teplofizicheskie svojstva vody i vodyanogo para [Thermophysical properties of water and water vapor]. Moscow: Mashinostroenie, 1967. 160 p. (rus)
3. Leonovich S.N., Litvinovskij D.A. Treshchinostojkost' vysokoprochnogo betona posle vozdejstviya vysokih temperatur [Fracture resistance of high-strength concrete after exposure to high temperatures]. *Sbornik nauchnyh trudov RAASN*. T.2. 2018. No 2 (5). Pp. 301-310. (rus)
4. Kuznecova I.S., Ryabchenkova V.G., Kornjushina M.P., Savrasov I.P., Vostrov M.S. Polipropilenovaya fibra – effektivnyj sposob bor'by so vzryvoobraznym razrusheniem betona pri pozhare [Polypropylene fiber - an

- effective way to deal with explosive destruction of concrete in a fire]. *Stroitel'nye materialy*. 2018. No 11. Pp. 15–20. (rus)
5. Rojzman V.M. Inzhenernye resheniya po ocenke ognestojkosti proektiruemyh i rekonstruirovannyh zdaniy [Engineering solutions for assessing the fire resistance of designed and reconstructed buildings]. Moscow: Associaciya "Pozhnauka", 2001. (rus)
  6. Rojzman V.M., Gabdulin R. SH. Obespechenie stojkosti zhelezobetonnyh konstrukcij protiv vzryvoobraznogo razrusheniya pri pozhare s pomoshch'yu tonkoslojnyh ogneshchitnyh vspuchivayushchih pokrytij [Ensuring the resistance of reinforced concrete structures against explosive destruction in case of fire using thin-layer fire-retardant intumescent coatings]. *Pozhary i chrezvychajnye situacii: predotvrashchenie, likvidaciya*. 2013. No 2. Pp. 11–16. (rus)
  7. Novak J., Kohoutkova A. Fibre reinforced concrete exposed to elevated temperature. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 246
  8. Mitchell M. Using fibres in concrete for fire resistance. *Concrete Engineering*. 2007. Vol. 1. Pp. 6-8
  9. Park J-J, Yoo D-Y, Kim S. Kim S-W. Benefits of synthetic fibers on the residual mechanical performance of UHPFRC after exposure to ISO standard fire. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 104.
  10. Serrano R., Cobo A., Prieto M.I., Gonzales M. Analysis of fire resistance of concrete with polypropylene or steel fibers. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 122. Pp. 302-309.
  11. Shihada S. Effect of polypropylene fibers on concrete fire resistance. *Journal of Civil Engineering and Management*. 2011. Vol. 17 (2). Pp. 259-264.
  12. Golovanov V.I., Novikov N.S., Pavlov V.V., Antonov S.P. Prochnostnye karakteristiki fibrobetona dlya tonnel'nyh sooruzhenij v usloviyah vysokih temperatur [Strength characteristics of fiber-reinforced concrete for tunnel structures under high temperature conditions]. *Pozhary i chrezvychajnye situacii: predotvrashchenie, likvidaciya*. 2017. No 2. Pp. 63–67. (rus)
  13. Kostrikin M.P. K voprosu o vliyanii vysokih temperatur na prochnostnye karakteristiki fibrobetona / M.P. Kostrikin [To the question of the influence of high temperatures on the strength characteristics of fiber-reinforced concrete]. *Arhitektura – Stroitel'stvo – Transport: 74-aya nauchnaya konferenciya professorsko-prepodavatel'skogo sostava i aspirantov universiteta [Architecture - Construction - Transport: 74th Scientific Conference of the Faculty and Graduate Students of the University]*. St. Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering. SPb., Part 1. 2018. Pp. 128-132. (rus)
  14. Leonovich S.N., Litvinovskij D.A. Vyazkost' razrusheniya vysokoprochnogo betona posle vozdejstviya vysokoj temperature [The fracture toughness of high-strength concrete after exposure to high temperature]. *Stroitel'nye materialy*. 2017. No 11. Pp. 12-17. (rus)
  15. Pukharenko Yu.V., Pantelev D.A., Zhavoronkov M.I. Opredelenie vklada fibry v formirovanie prochnosti stalefibrobetona [Determining the contribution of fiber to the formation of strength of steel fiber concrete]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*. 2017. No 1 (60). Pp. 172-176. (rus)
  16. Pantelev D.A. Deformativnye i prochnostnye karakteristiki poliarmirovannogo fibrobetona [Deformative and strength characteristics of poly-reinforced fiber-reinforced concrete]. *Izvestiya KGASU*. 2015. No 3 (33). Pp. 133-139. (rus)
  17. Pukharenko Yu.V., Pantelev D.A., Morozov V.I., Magdeev U.H. Prochnost' i deformativnost' poliarmirovannogo fibrobetona s primeneniem amorfnoj metallicheskoj fibry [Strength and deformability of poly-reinforced fiber-reinforced concrete using amorphous metal fibers]. *Academia. Arhitektura i stroitel'stvo*. 2016. No 1. Pp. 107-111. (rus)
  18. Kostrikin M. P. Vliyanie dispersnogo armirovaniya na dolgovechnost' cementnyh betonov dlya dorozhnogo stroitel'stva [Influence of dispersed reinforcement on the durability of cement concrete for road construction]. *Aktual'nye problemy stroitel'stva: 70-ya Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya studentov, aspirantov, molodyh uchenyh i doktorantov [Actual problems of construction: 70th International Scientific and Practical Conference of students, graduate students, young scientists and doctoral students]*. St. Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering. SPb., 2017. Pp 102 – 106. (rus)
  19. Zhavoronkov M.I. Opredelenie karakteristik razrusheniya i modulya uprugosti fibrobetona [Determination of fracture characteristics and elastic modulus of fiber-reinforced concrete]. *Izvestiya kazanskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2015. No 3. Pp.114-120. (rus)
  20. Pukharenko Yu.V., Pantelev D.A., Zhavoronkov M.I. Metody opredeleniya karakteristik treshchinostojkosti fibrobetona [Methods for determining the characteristics of crack resistance of fiber-reinforced concrete]. *Sbornik nauchnyh trudov RAASN. T. 2*. 2019. Pp. 448-457. (rus)

#### **Информация об авторах**

**Пухаренко Юрий Владимирович**

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» (СПбГАСУ), г. Санкт-Петербург, Россия,

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии строительных материалов и метрологии.

E-mail: [tsik@spbgasu.ru](mailto:tsik@spbgasu.ru)

**Кострикин Максим Павлович**

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» (СПбГАСУ),  
г. Санкт-Петербург, Россия,  
аспирант.

E-mail: [kostrikm@mail.ru](mailto:kostrikm@mail.ru)

**Information about authors**

**Pukhareno Yury V.**

Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPbGASU), Saint-Petersburg, Russia,  
doctor in tech. sc., prof., head. of the dep. of Technology of building materials and metrology.

E-mail: [tsik@spbgasu.ru](mailto:tsik@spbgasu.ru)

**Kostrikin Maxim P.**

Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering (SPbGASU), Saint-Petersburg, Russia,  
post-graduate student.

E-mail: [kostrikm@mail.ru](mailto:kostrikm@mail.ru)

Н.Г. СТЕНИНА<sup>1</sup><sup>1</sup>Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), г. Новосибирск, Россия

## ИННОВАЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В КОНТЕКСТЕ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ГИДРАТАЦИИ В СИСТЕМЕ С – S – H

**Аннотация.** *Инновационное развитие технологий строительных композиционных материалов непосредственно зависит от понимания механизма связывания воды в минеральной системе. Аква-комплекс  $[2\text{TO}_3\text{--OH}_2\text{--M}^{n+}2\text{M}^{m+}\text{O}^{\cdot}4]$  (где T – Si и др. 4-х валентные катионы,  $\text{M}^n$  – одно- и двух- валентные катионы: Na, K,  $\text{Fe}^{2+}$  и др.,  $\text{M}^{m+}$  – многовалентные катионы:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.,  $\text{O}^{\cdot}$  – летучие: O, Cl, S и др.) является решением этой проблемы. Аква-комплекс впервые был установлен в результате исследования взаимодействия воды с природным минеральным веществом. В дальнейшем, роль аква-комплекса как закона эволюции Земной материи была обоснована всем комплексом геолого-минералогических и экспериментальных данных. Верификация концепции аква-комплекса, кроме геологии, осуществлена на базе разных областей естествознания (почвоведения и др.), а также на примере прикладных наук.*

*Концепция аква-комплекса раскрывает природу вяжущих свойств цемента и дает ответ на ключевую проблему строительного материаловедения: почему в процессе затворения водой системы тонкодисперсных минеральных компонентов (система С – S) происходит их консолидация с образованием монолита, искусственного аналога скальной породы. Знание природы твердения в системе С–S–H позволяет максимально оптимизировать технологии создания строительных материалов с заданными свойствами. Это показано на примере конструирования строительного композита на основе бетона.*

**Ключевые слова:** *строительное материаловедение, инновационное развитие, аква-комплекс, композит.*

N.G. STENINA<sup>1</sup><sup>1</sup>Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, Russia

## INNOVATIVE DEVELOPMENT OF CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE IN THE CONTEXT OF SOLVING THE PROBLEM OF HYDRATION IN THE C – S – H SYSTEM

**Abstract.** *Innovative development of technologies of construction composite materials directly depends on understanding a mechanism of water binding in the mineral system. Aqua-complex  $[2\text{TO}_3\text{--H}_2\text{O--M}^{n+}\text{M}^{m+}\text{O}^{\cdot}4]$  (where T is, mostly, Si and other four-valent cations: C, Ti, etc.,  $\text{M}^{n+}$  is uni- and bivalent cations: Na,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc.,  $\text{M}^{m+}$  is multivalent cations: Al,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc.,  $\text{O}^{\cdot}$  is O and other volatile elements: Cl, S, etc.) is a solution to the problem. Aqua-complex was first found as a result of studying the problem of water–natural mineral matter binding. Further, the role of aqua-complex as a law of evolution of the terrestrial matter was justified by the complex of geological-mineralogical and experimental data. Verification of the concept of aqua-complex, besides geological sciences, was made based on various natural sciences (pedology and others), as well as practical applications.*

*The concept of aqua-complex unravels the nature of cement binding properties and gives an answer to the key problem of construction material science: why as a result of water sealing of a system of fine-dispersed mineral components (C - S system) their consolidation and formation of monolith, an artificial analogue of rock matter, occurs? The knowledge of the nature of solidification in the C – S – H system allows as much as possible optimizing the technologies of production of the building materials with the specified properties. This is shown in the case of the development of construction composites based on concrete.*

**Keywords:** *construction material science, innovative development, aqua-complex, composite.*

## 1 Введение

Создание композиционных материалов является самой древней отраслью строительной индустрии. По мере истощения легкодоступных ресурсов природного камня (мрамора и др.), глины, известняка, все более актуальной становилась необходимость искусственного создания монолитных материалов для строительства. Так, более 4-х тыс. лет назад, появился бетон, первый композиционный материал. В связи с этим возникла наука: строительное материаловедение. За несколько тысяч лет ее развития было разработано множество технологий, как самого бетона, так и более сложных композитов на его основе. Однако при этом сама наука не вышла за рамки эмпирического формата. Это обусловлено тем, что ключевой вопрос образования строительного монолита: почему гетерогенная смесь тонкодисперсных минеральных ингредиентов при взаимодействии с водой начинает консолидироваться, превращаясь в твердый монолит, не имела до н.в. точного ответа. Поэтому разработка технологий базируется на основе опытных данных (эмпирика), что обуславливает неоптимальный путь к получению материалов с необходимыми свойствами и, как результат, их высокую стоимость.

Такая ситуация сохраняется вплоть до наших дней, хотя современные реалии требуют разработки материалов с особыми свойствами, а техногенные вызовы необъяснимой природы делают остроактуальной проблему понимания процессов взаимодействия искусственных бетонных сооружений с природной средой.

## 2 Подходы к решению проблемы гидратации в системе С — S — Н

Главной методологической проблемой строительного материаловедения, как сказано, является выяснение механизма взаимодействия воды с минеральным веществом. Ведь именно в результате этого процесса начинается схватывание, твердение и упрочнение в водно-силикатной (алюмосиликатной)-известковой гетерогенной системе (С — S — Н).

В многолетнюю историю исследований процессов твердения водно-цементной системы наиболее заметный вклад внесли представления А. Ле-Шателье (теория кристаллизации) [1], В. Михаэлиса (коллоидная теория) [2] и теория твердения портландцемента А.А. Байкова [3]. В последней работе, обобщившей на новом уровне два предыдущих подхода, была впервые выдвинута идея «протоноирования» - внедрение положительно заряженных ионов водорода в твердые частицы клинкерных минералов цемента и миграция в их объеме. Однако, исчерпывающей теории, способной объяснить все особенности процессов схватывания твердения и упрочнения в данной системе пока не существовало.

Природа является источником и предтечей всех известных технологий, о чем свидетельствует опыт Леонардо да Винчи и других великих ученых. В связи с этим, в последнее время делается акцент на развитие «природоподобных технологий». В случае строительного материаловедения, параллель между природными и технологическими процессами имеет прямой и конкретный смысл. Твердение в водно-минеральной системе в природе известно, как геологический процесс литификации (окаменения). При литификации рыхлые осадочные породы (глина-песок-известняк) при активном участии воды консолидируются в сланцы, затем - в граниты, монолитные скальные породы (рисунок 1 а). То же происходит в искусственной С - S - Н системе. Разница лишь в том, что природная литификация имеет геологическую длительность в миллионы лет, а в искусственных системах - часы и дни, для чего используется цемент, искусственно полученные соединения кальция с кремнием (система С - S).

Природная литификация имеет модельное значение на всех этапах строительного процесса (рисунок 1 б): от выбора площадки под застройку (тестирование грунта) (1) до мониторинга готового сооружения (3). Создание строительных материалов (2) (кирпичи, бетонные блоки, панели и др.) занимает в этом ряду главное место.

Вода, в процессе преобразования рыхлых осадочных пород в монолитные скальные - (сланцы, граниты), имеет главное значение. Однако, как и в строительном материаловедении, решения вопроса о природе взаимодействия воды с минеральным алюмосиликатным веществом до недавнего времени не существовало.

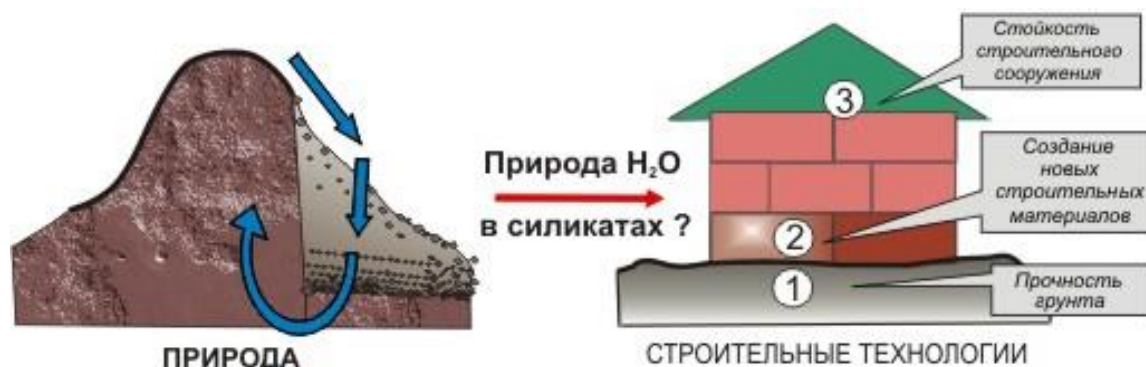


Рисунок 1 – Литификация (а) - природная модель строительных технологий (б)

Геологическое обоснование синергетической природы единой водно-минеральной системы было дано Шварцевым С.Л. [4]. Данный вывод имеет следующие кристаллохимические основания. Как вода, так и минералы породообразующих силикатов (полевые шпаты, глины, кремнезем и др.), строятся из подобных строительных единиц («кирпичиков»). Для молекулы воды это - заряженный тетраэдр  $[\text{O} - 2\text{H}^+]$  [5] (рисунок 2 а(1)). Алюмосиликаты также строятся из подобных, но -  $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$  тетраэдров (рисунок 2 а(2)). В их центре находится кремний (Si), который может замещаться многовалентными элементами, Al - в первую очередь.

Тетраэдрически заряженные молекулы воды связываются с кремне- и алюмоокислородными тетраэдрическими радикалами в среде минералообразования. Эти водно-алюмосиликатные частицы захватываются растущими кристаллами и оказываются в их объеме в виде дефектов кристаллической решетки. Прямым методом их наблюдения (кварц для этого является наилучшим объектом) являются методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 2 б). Данные водно-примесные дефекты имели сложную, ранее неизвестную природу. Для ее расшифровки, кроме ПЭМ, были использованы другие физико-химические методы (рентгеновские, рентгеноспектральные, хим. анализ, ИКС, ЭПР), результаты специальных экспериментов, известные из литературы данные по изучению природных и синтетических разновидностей кремнезема.

### 3 Аква-комплекс $[2\text{SiO}_3 - \text{OH}_2 - \text{M}^{n+}2\text{M}^{m+}\text{O}^4]$ – решение проблемы связывания воды в алюмосиликатных системах

В результате этих многолетних исследований механизма связывания компонентов в природной водно-минеральной системе было дано ее решение в виде **аква-комплекса**  $[2\text{SiO}_3 - \text{OH}_2 - \text{M}^{n+}2\text{M}^{m+}\text{O}^4]$  [6, 7] (рисунок 2 в). Название «аква-комплекс» обусловлено тем, что данная структура состоит из центральной молекулы воды координированной слева и справа положительно и отрицательно заряженными радикалами, что отвечает определению данной группировки атомов.

Позиции внутри кислородных тетраэдров в аква-комплексе могут быть заняты всеми химическими элементами (рисунок 1 в), кроме Ca. Из-за особенностей строения внешних (валентных) электронных оболочек Ca (также Sr, Ba, Ra) не могут войти в единую энергетическую структуру аква-комплекса.

Дальнейшие исследования механизма структурно-химического преобразования пород [8], анализ всей совокупности геологических данных позволили установить концептуальную роль аква-комплекса как **универсальной кристаллохимической ячейки**, ответственной за

эволюцию минерального вещества, неформального аналога ДНК для минеральной составляющей единой Земной материи [9].

Концепция аква-комплекса подтверждается всем геологическим материалом, в частности происхождением воды на Земле [10]. Это можно видеть на примерах кальциевых сталактитов и сталагмитов в озерах карстовых пещер (рисунок 3 а), а также Байкала в ожерелье мраморных берегов (рисунок 3 б). Другими обоснованиями теории являются ее практические приложения к строительной индустрии [11,12], почвоведению [13], объяснению аномального поведения климата [9].

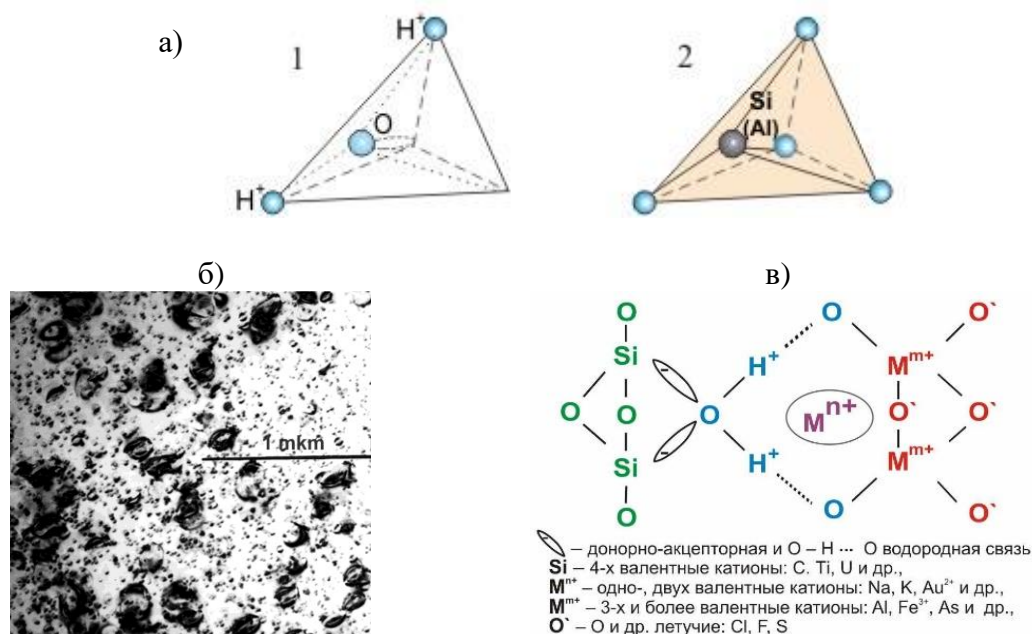


Рисунок 2 – водный тетраэдр [  $\bar{O} — 2H^+$  ] (1) и тетраэдры [Si(Al)O<sub>4</sub>] (2) (а) – основные строительные единицы минерального вещества; б – снимок ПЭМ водных дефектов в кварце, в – кристаллохимическая модель аква-комплекса

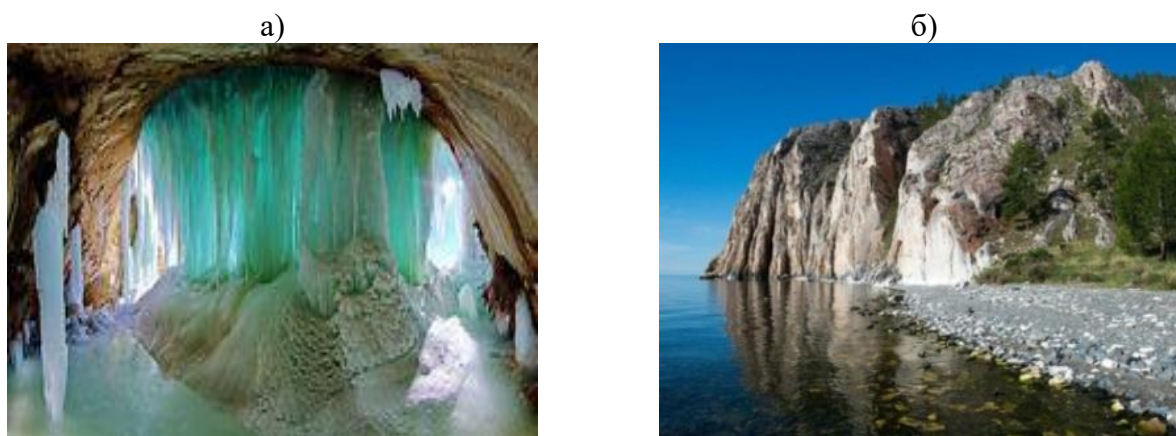


Рисунок 3 - Геологические доказательства невозможности вхождения Ca в аква-комплекс: карстовая пещера(а) и мраморные берега Байкала(б)

#### 4 Верификация теории на примере конструирования строительного композита

Концепция аква-комплекса объясняет природу вяжущих свойств и механизма твердения (цементации) в искусственной С – S – H системе [12]. Ca и Si являются антагонистами по отношению к связыванию с молекулой воды в единой структуре аква-комплекса. Искусственное соединение этих элементов происходит при высоких температурах ( $\geq 1300^\circ \text{C}$ ), в результате чего образуются клинкерные минералы цемента,

главного носителя вяжущих свойств при затворении гетерогенной минеральной системы водой. Происходящие при этом процессы иллюстрирует рисунок 4.

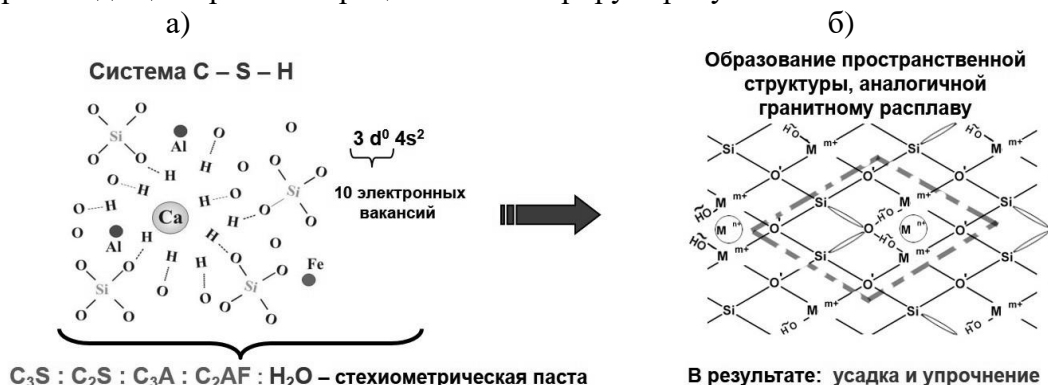


Рисунок 4 - Процессы в системе «C – S – H» с точки зрения аква-комплекса: гидратация алита (а); упорядочение в протонированной структуре алита и образование 3D структуры, подобной граниту (б)

При гидратации клинкерных минералов, согласно А.А. Байкову [3], происходит миграция атомов водорода в объем клинкерных минералов. Центрами их сосредоточения являются статистически равномерно распределенные атомы кальция, т.к. они имеют 10 электронных вакансий на  $3d^0$  оболочке, а водород является донором электронов. В результате вокруг каждого атома Ca образуется атмосфера из 10 положительно заряженных ионов водорода (протонов) (рисунок 4 а). При этом вокруг атомов Ca образуются водородные связи. Именно эти связи являются источником генерации энергии в C – S – H системе. Фундаментальной основой для такого вывода является совокупность геологических [9, 14] и физико-химических (теория растворов Д.И. Менделеева [15], теория гетерогенного катализа [16]) данных. Энергия водородных связей (энергия Redox'a), из-за невозможности вхождения Ca в аква-комплекс не может потратиться на структурно-химические преобразования в данной системе. Поэтому она расходуется на пространственное упорядочение и образование химических связей между ее тонкодисперсными минеральными компонентами. В результате они связываются между собой и образуют пространственный 3D-континуум (рисунок 4 б). При этом происходят усадка и упрочнение материала, в итоге чего образуется твердый монолит.

Концепция аква-комплекса, раскрывающая таким образом природу процессов в системе бетона, имеет перспективу целенаправленного управления свойствами более сложных композитов на его основе. Наглядно это может быть показано на примере бетона, армированного углеродным волокном [17].

Прочностные и эксплуатационные свойства такого композита заметно увеличиваются по сравнению с бетонной матрицей, что обусловлено процессами, происходящими в пограничной между бетоном и углеродным волокном зоне (реакционная зона) (рисунок 5 а). На это же указывает и сама форма армирующей добавки, т.к. фибра (волокно) имеет максимальную, из всей других, поверхность сцепления с матрицей.

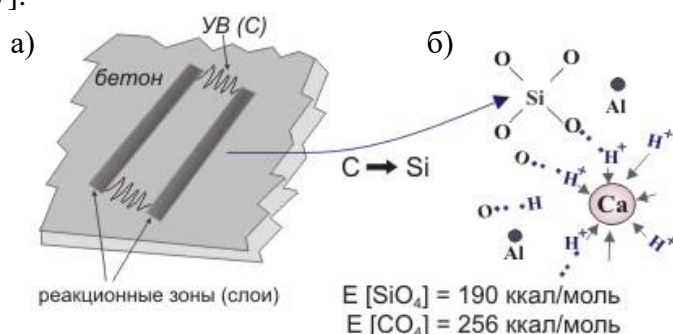


Рисунок 5 – Углерод - армированный фибробетон (а) и расшифровка процессов в пограничной УВ/бетон зоне с точки зрения концепции аква-комплекса (б)

Таким образом, на увеличение прочностных свойств композита работают процессы, происходящие в пограничных, бетон – УВ, слоях (реакционных зонах). В конкретном случае

углеродного фибробетона, в этих зонах имеет место замещение углеродом кремния в частицах портландцемента (рисунок 5 б).  $C \rightarrow Si$  замещение обусловлено единой энергетической структурой аква-комплекса, т.к. оба эти элемента имеют одинаковую структуру валентных электронных оболочек ( $2p^2$  и  $3p^2$  соответственно). Данное замещение является причиной повышения механических свойств композита, т.к. энергия связи углерода в кислородном тетраэдре существенно выше энергии связи кремния (рисунок 5 б).

## 5 Вывод

Таким образом, концепция аква-комплекса, являясь решением ключевой проблемы строительного материаловедения – физико-химической природы связывания воды в кальциево-алюмосиликатной матрице, служит основой для целенаправленных и, как следствие, принципиально более простых и экономичных, технологий создания композитов с заданными свойствами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Le Chatelier H. L. Recherches experimentales sur la Constitution des Morties hydrauliques. 2nd ed., Paris: Vve Ch. Dunod, 1904. 198 p.
2. Michaelis W. Uber Den Portland Cement // *J fur Prakt Chemie Chem Zeitung*. 1893, Vol. 17. 982.
3. Байков А.А.. Портландцемент и теория твердения гидравлических цементов // *Техн-экон. Вестник*. 1923. Т. 3. № 6-7. С. 206–215
4. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зон гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
5. Bernal J.D., Fowler R.H. A theory of water and ionic solutions with particular reference to hydrogen and hydrogen ions // *J. Chem. Phys.* 1933. №10 (8). P. 515-548
6. Stenina N.G., Bazarov L.S., Scherbakova M.Y., Mashlovtshev R.I. Structural state and diffusion of impurities in natural quartz of different genesis // *Phys. Chem. Miner.* 1984. №10. P. 180 -187.
7. Stenina N.G. Water-related defects in quartz // *Bull. of Geosciences*. 2004. V. 79. № 4. P. 251-268
8. Стенина Н.Г., Дистанова А.Н. Структурно-химические преобразования силикатных минералов как индикатор их генезиса (на примере пород Каахемского плутона, Тува). Новосибирск: Изд-во ОИГГиМ СОРАН, 1991. 75с.
9. Evolution of the Mineral Matter of the Earth: Theory and Implications. Energy paradigm of geological processes. Novosibirsk: Academic Publishing House "GEO", 2013. 414 p. <https://www.steninageo.com>
10. Стенина Н.Г. Происхождение минеральной воды. Новосибирск: Изд-во СОРАН, 2017. 129 с.
11. Стенина Н.Г. Строительная индустрия в свете решения проблемы связывания воды в силикатном веществе. Новосибирск: Изд-во НГАСУ (Сибстрин), 2014. 48 с.
12. Стенина Н.Г. Ca/Si «гид» в строительном материаловедении // Национальной научно-технической конференции с международным участием «Физико-химические процессы в строительном материаловедении»: сборник научных трудов. Новосибирск: НГАУ, 2018. С.11 – 16.
13. Стенина Н.Г. Практические следствия концепции органо-минерально-водного единства почвы // Международной научной конференции «Экологическое состояние природной среды и научно-практические аспекты современных мелиоративных технологий»: сборник научных трудов. Рязань: ФГБОУ ВПО РГТУ, 2014. С.4–8.
14. Stenina N.G. REDOX as a link between organic and inorganic matter: its role in mineralization // 7<sup>th</sup> SGA Biennial Meeting "Mineral Exploration and Sustainable Development": Proceedings. Rotterdam Netherlands: Millpress, 2003. V.2, P. 857-860.
15. Менделеев Д.И. Теория растворов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 1169 с.
16. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 30 2с.
17. Соловьев В.Г., Кухарь И.Д., Беликов С.С., Матюшин Е.В. Мелкозернистый бетон, дисперсно-армированный углеродным волокном // *Транспортное строительство*. 2018. №12. С. 3-6.

## REFERENCES

1. Le Chatelier H. L. Recherches experimentales sur la Constitution des Morties hydrauliques. 2nd ed., Paris: Vve Ch. Dunod, 1904. 198 p.
2. Michaelis W. Uber Den Portland Cement. *J fur Prakt Chemie Chem Zeitung*. 1893, Vol. 17. 982.
3. Baikov A. A. Portlandsement i teoriya tverdeniya gidravlicheskich tsementov [Portland cement and the theory of hardening of hydraulic cements]. *Tech-Ekon. Vestnik*. 1923. V. 3. No 6-7. Pp. 206–215 (rus)

4. Schvartsev S.L. Gidrogeochimiya zon gipergeneza [Hydrogeochemistry of hypergenesis zones]. Moscow: Nedra, 1998. 366 p. (rus)
5. Bernal J.D., Fowler R.H. A theory of water and ionic solutions with particular reference to hydrogen and hydrogen ions. *J. Chem. Phys.* 1933. No 10(8). Pp. 515-548
6. Stenina N.G., Bazarov L.S., Scherbakova M.Y., Mashlovtshev R.I. Structural state and diffusion of impurities in natural quartz of different genesis. *Phys. Chem. Miner.* 1984. No 10. Pp. 180 -187.
7. Stenina N.G. Water-related defects in quartz. *Bull. of Geosciences.* 2004. V. 79. No 4. Pp. 251-268
8. Stenina N.G., Distanova A.N. Strukturno-ckemicheskie preobrazovaniya silikatnykh mineralov kak indikator ikh genesis (na primere porod Kaakhemskogo plutona, Tuva) [Structural and chemical transformations of silicate minerals as an indicator of their genesis (for example, rocks of the Kaahema pluton, Tuva)]. Novosibirsk: Publishing OIGGiM SORAN, 1991. 75 p. (rus)
9. Evolution of the Mineral Matter of the Earth: Theory and Implications. Energy paradigm of geological processes. Novosibirsk: Academic Publishing House "GEO", 2013. 414 p. <https://www.steninageo.com>
10. Stenina N.G. Proiskhozhdenie mineral'noi vody [The origin of mineral water]. Novosibirsk: Publishing SORAN, 2017. 129p. (rus)
11. Stenina N.G. Stroitel'naya industriya v svete resheniya problemy svyazyvaniya vody v silikatnom veschestve [The construction industry in the light of solving the problem of water binding in a silicate substance]. Novosibirsk: Publishing NGASU (Sibstrin), 2014. 48p.(rus)
12. Stenina N.G. Ca/Si «gid» v stroitel'nom materialovedenii [Ca / Si "guide" in building materials science]. Natsional'naya nauchno-technicheskaya konferenziya s mezhdunarodnym uchastiem "Fiziko-chimicheskie prozessy v stroitel'nom materialovedenii" [National Scientific and Technical Conference with international participation "Physical and chemical processes in building materials science"]. Novosibirsk: NGAU, 2018. Pp.11 – 16. (rus)
13. Stenina N. G. Prakticheskie sledstviya kontseptsii organo-mineral'no-vodnogo edinstva pochvy [Practical consequences of the concept of organic-mineral-water soil unity]. Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya "Ekologicheskoe sostoyanie prirodnoy sredy I nauchno-prakticheskie aspekty sovremennykh meliorativnykh tekhnologii" [International scientific conference "Ecological state of the environment and scientific and practical aspects of modern reclamation technologies"]. Ryazan': FGBOU VPO RGATU, 2014. С.4–8. (rus)
14. Stenina N.G. REDOX as a link between organic and inorganic matter: its role in mineralization. 7<sup>th</sup> SGA Biennial Meeting "Mineral Exploration and Sustainable Development": Proceedings. Rotterdam Netherlands: Millpress, 2003. V.2., Pp.857-860.
15. Mendeleev D. I. Teoriya rastvorov [Theory of solutions]. Moscow: Publishing AN SSSR, 1959. 1169 p. (rus)
16. Borekov G. K. Geterogenyyi kataliz [Heterogeneous catalysis]. Moscow: Nauka, 1986. 302 p. (rus)
17. Solov'yev V.G., Kukhar' I.D., Belikov S.S., Matyushin Ye.V. Melkozemisty beton, dispersno-armirovannuyu uglerodnym voloknom [Fine-grained concrete dispersed reinforced with carbon fiber]. *Transportnoye stroitel'stvo.* 2018. No 12. Pp. 3-6. (rus)

#### Информация об авторах

##### Стенина Нина Георгиевна

Новосибирский Государственный Архитектурно-Строительный Университет (Сибстрин),

г. Новосибирск, Россия,

доктор геолого-минералогических наук, с.н.с., профессор кафедры строительных материалов, сертификации и стандартизации.

E-mail: [stenina@yandex.ru](mailto:stenina@yandex.ru)

#### Information about authors

##### Stenina Nina G.

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, Russia,

doctor in geol. - min. sc., senior scientist, prof. of the dep. of construction materials, standartization and srтификаtion.

E-mail: [stenina@yandex.ru](mailto:stenina@yandex.ru)

Л.Н. ТАЦКИ<sup>1</sup>, Л.В. ИЛЬИНА<sup>1</sup><sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)», г. Новосибирск, Россия

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ ИЗ НИЗКОКАЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА ОСВЕТВЛЕННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ЧЕРЕПКА

**Аннотация.** В связи с дефицитом высококачественного глинистого сырья, во многих регионах России актуальна задача получения кирпича, особенно лицевого, из пород с пониженным содержанием глинистых фракций. Проблема может быть решена за счет использования способа полусухого прессования. Осветление керамического черепка рекомендуется осуществлять введением в состав тонкомолотого мела в сочетании с упрочняющей добавкой волластонитом. Подбор состава шихты осуществлялся методом рационального планирования эксперимента. Введение добавок в оптимальной дозировке позволило получить: кремовый цвет черепка из красножгущегося глинистого сырья прочностью при сжатии 49,5 МПа, водопоглощением 10,5 мас. %. При этом необходимо строго контролировать дозировку мела, т.к. ее превышение сверх оптимума приводит к снижению предела прочности и росту водопоглощения. Таким образом на основе сырья с содержанием глинистых частиц всего 6,8 об. % возможно получение лицевого керамического кирпича с осветленным черепком.

**Ключевые слова:** низкокачественное глинистое сырье, полусухое прессование, осветление керамического черепка, добавки дисперсного мела и волластонита.

L.N. TACKY<sup>1</sup>, L.V. ILINA<sup>1</sup><sup>1</sup>Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia

## INFLUENCE OF MIXTURE COMPOSITION FROM LOW-QUALITY RAW MATERIALS ON THE PROPERTIES OF THE LIGHTED CERAMIC TILES

**Abstract.** Due to the shortage of high-quality clay raw materials, in many regions of Russia the urgent task of obtaining bricks, especially facing, from rocks with a low content of clay fractions. The problem can be solved by using the semi-dry pressing method. It is recommended to clarify the ceramic crock by introducing finely ground chalk in combination with a reinforcing additive wollastonite. The composition of the mixture was selected by the method of rational planning of the experiment. The introduction of additives in the optimal dosage made it possible to obtain: the cream color of the crock from red-baked clay raw materials with compressive strength of 49.5 MPa and water absorption of 10.5 wt.%. In this case, it is necessary to strictly control the dosage of chalk, as exceeding it above the optimum leads to a decrease in tensile strength and an increase in water absorption. Thus, based on raw materials with a clay particle content of only 6.8 vol. % it is possible to obtain a front ceramic brick with a clarified shard.

**Keywords:** low-quality clay raw materials, semi-dry pressing, clarification of ceramic shards, additives of dispersed chalk and wollastonite.

### 1 Введение

Вследствие высоких механических и эстетических показателей мелкоштучных стеновых керамических изделий, высокой комфортности жилья, построенного из них, кирпич остается одним из самых востребованных изделий на сегодняшнем рынке стеновых материалов [1-3].

Анализ географии заводов по выпуску керамических стеновых изделий показал, что в Центральном федеральном округе сосредоточено до трети всех производственных мощностей, в Приволжье - 23 %, в Сибири – около 18 %. [4, 5]. В Сибири объем производства керамических стеновых материалов увеличивается, при этом доля кирпича достигает 82 %, что больше, чем в других федеральных округах [6].

Однако для изготовления керамических стеновых изделий во многих регионах существует нехватка глинистого сырья с высоким содержанием глинистых частиц [7-9]. Так большая часть глинистых пород Сибири и Красноярского края содержит малое количество глинистых частиц и большое количество пылеватых частиц, что приводит к появлению трещин при сушке и снижает их спекаемость при низких температурах обжига изделий [10]. Вместе с тем А.Е. Бурученко с соавторами выполнена работа, показывающая, что при содержании в шихте на основе легкоплавкой глины более 20 мас. % карбоната кальция при обжиге инициируется образование волластонита. Игольчатые кристаллы волластонита армируют керамический черепок, придавая ему высокие физико-механические свойства [11].

Ивлева И.А. утверждает, что при добавлении в красножгущую глину волластонита уменьшается воздушная и огневая усадка путем создания условий для удаления газов из черепка в результате чего образуется структура микроармированная (см. рисунок 1) новообразованиями анортита, волластонита, диопсида,  $\alpha$ -тридимита, что улучшает физико-механические свойства керамики по сравнению с контрольными составами [12, 13].

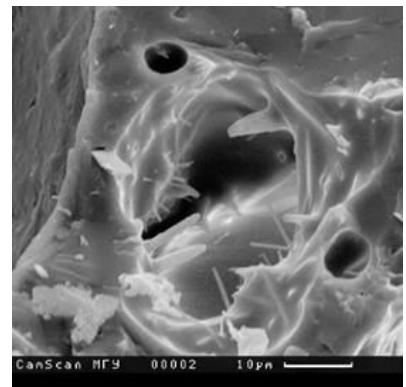


Рисунок 1 – Микрофотография образца композита

В условиях отсутствия высококачественного глинистого сырья для производства изделий пластического формования, предлагается создание новых и модернизация существующих заводов полусухого прессования кирпича [14, 15]. В технологическую схему предприятий Гуров Н.Г. [14] рекомендует включение измельчительно-сушильной установки (ИСУ), в которой происходит сушка, помол и механотермическая активация сырья. В результате за счет частичной дегидратации глинистой породы снижается ее чувствительность к сушке и устраняется вредное влияние карбонатных включений при их содержании до 20 мас. % [9, 16]. Сырье, активированное в ИСУ, гранулируется в турболопастных смесителях-грануляторах, что позволяет увеличить прочность керамического черепка, снизить водопоглощение и повысить морозостойкость [17]. В смесители-грануляторы можно при необходимости вводить дополнительные компоненты. Из смесителей-грануляторов отформованные гранулы поступают в расходные бункеры, установленные над прессами. После выталкивания из пресс-формы сырец подается на конвейер-накопитель. Робот-пакетировщик формирует пакеты с сырцом на обжиговых вагонетках, подсушка которых осуществляется в предпечи-накопителе, а обжиг – в туннельных печах [14].

Н.Г. Гуров утверждает, что завод III поколения позволит производить качественный лицевой кирпич, в том числе объемного окрашивания [14]. Последний, как известно более долговечен по сравнению с двухслойным, ангобированным, глазурированным [18].

Таким образом, целью работы явилось получение высококачественных стеновых керамических материалов полусухого прессования с осветленным черепком на основе низкокачественного красножгущего глинистого сырья.

## 2 Сырьевые материалы

В исследованиях использовалась глинистая порода Клешихинского месторождения, являющаяся сырьевой базой производства кирпича пластического формования на ОАО

«ЗСМ-7» г. Новосибирска. Предприятие является старейшим производителем этого вида изделий, введенным в строй в 50-е годы XX века. В таблице 1 приведено изменение химического состава сырья, определенное в различные годы.

Таблица 1 – Химический состав глинистого сырья

Содержание оксидов, % по сухой массе							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	п.п.п.
62,50-64,29	13,93-11,45	5,20-4,83	6,11-5,10	2,30-2,34	следы-1,01	3,00-0,62	6,90-9,85

Рентгенограммы глинистого сырья представлены на рисунке 2. Кривые комплексного термического анализа (см. рисунок 3) показали, что термоэффекты, полученные при нагревании сырья, соответствуют следующим процессам:

- удалению адсорбированной воды при температуре 95 °С;
- дегидратации гидрослюд - 275 °С;
- дегидратации вероятно каолинита, монтмориллонита и гидрослюд - 500 - 580 °С;
- превращение α-кварца в β-кварц - 580 °С;
- диссоциация карбонатов - 740 °С;
- вероятно, окисление FeO до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и переход γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 830-900 °С;
- разрушение решетки гидрослюд - 940 °С;
- кристаллизация аморфных продуктов разложения глинистых минералов – 1000 °С.

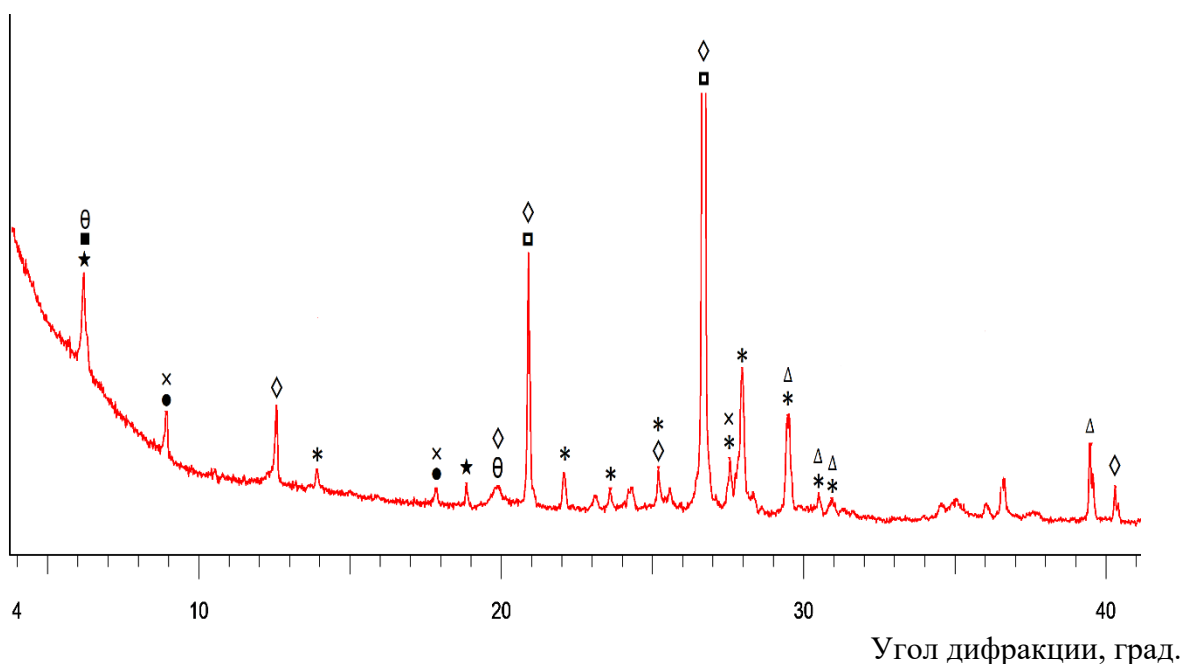


Рисунок 2 – Рентгенограмма глинистой породы:

Δ - карбонаты, \* - хлорит, ■ - смешанно-слоистые минералы, • - гидрослюды, ◆ - каолинит, ◻ - кварц, ◦ - кальцит, \* - альбит, θ - монтмориллонит, × - мусковит.

Таким образом, порода Клещихинского месторождения характеризуется как полиминеральное закарбонизованное сырье. Глинистые минералы представлены гидрослюдами с примесью каолинита, монтмориллонита, смешанно-слоистыми минералами, хлоритом; в качестве примесей присутствуют кварц, альбит, мусковит, карбонаты. При этом по усиленному удалению адсорбированной и межпакетной воды в ранний период подъема температуры можно судить о предрасположенности сырья к образованию трещин при сушке. В таблице 2 приведены состав и технологические свойства сырья в период с 1965 по 2010 годы.

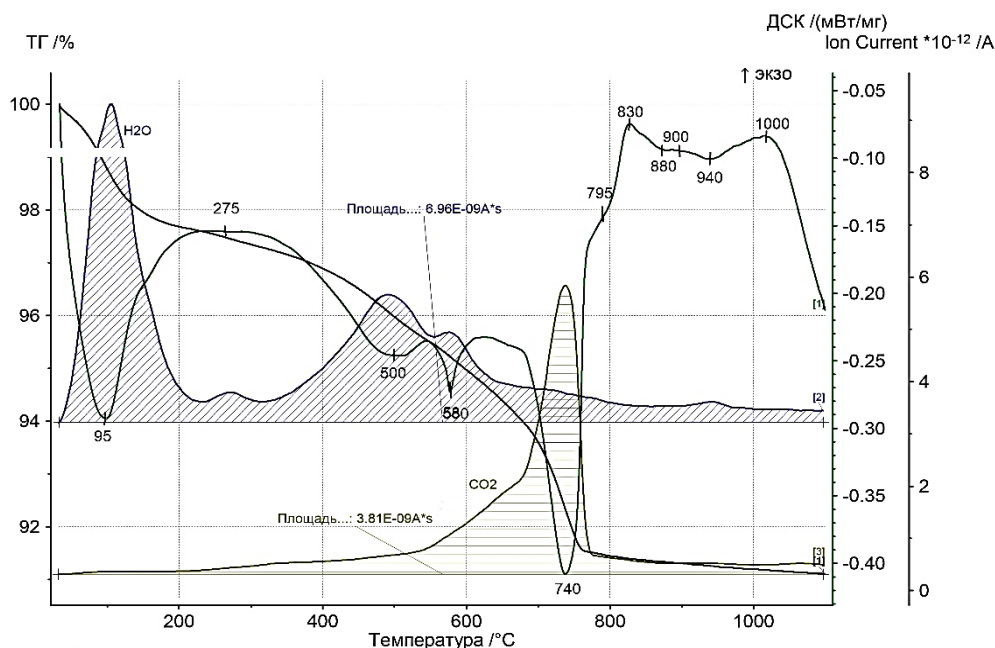


Рисунок 3 – Кривые комплексного термического анализа

Таблица 2 – Гранулометрический состав и дообжиговые свойства сырья

Год	Гранулометрический состав			Число пластичности			Линейная усадка, %	
	50 мкм – 1000 мкм	5 – 50 мкм	менее 5 мкм	φ <sub>1</sub> , %	φ <sub>2</sub> , %	Π	воздушная	общая
1965*	11,75	77,75	10,50	35,2	15,4	19,8	6,2	6,9
2008	19,45	74,32	6,23	28,0	12,1	15,9	6,8	7,4
2010	19,45	75,19	6,81	27,5	12,3	15,2	5,9	6,1

Примечание: результаты 1965 года взяты по литературным источникам [19].

Анализ данных, приведенных в таблице 2, показал, что в глинистом сырье в течение времени снижается максимальная молекулярная влагоемкость (ММВ, φ<sub>2</sub>) и содержание глинистых частиц. Высокая дисперсность пылеватых частиц при этом приводит к несоответствию между достаточной пластичностью (Π) и низкой ММВ. По мнению Книгиной Г.И. [19] все это объясняет высокую величину брака при сушке в заводских условиях (ОАО «ЗСМ-7»). В связи с указанными особенностями глинистого сырья предпочтительным способом формования является полусухое прессование.

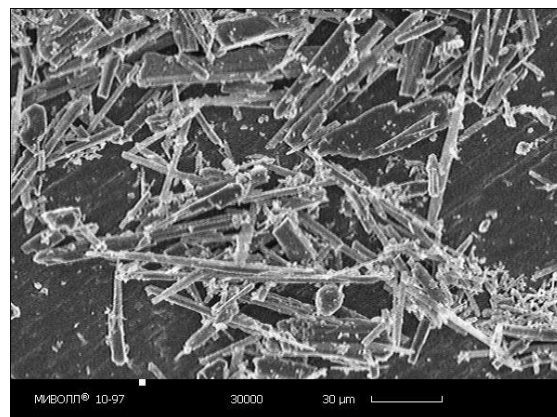


Рисунок 4 - Структура дисперсного волластонита

В качестве добавок использовались:

- осветляющая добавка – мел МТД-2 производства АО «МелСтром», изготавливаемый по ТУ 5743-008-05720542-96, содержащий 96,84 мас. % углекислого кальция;
- микроармирующая добавка – волластонит (однокальциевый силикат), рудник «Веселый» республика Алтай.

В таблицах 3 и 4 приведены химический состав волластонита и его физико-технические свойства. На рисунке 4 представлена игольчатая структура дисперсного волластонита.

Таблица 3- Химический состав волластонита

Содержание оксидов, % по массе					
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	п.п.п
47,1	3,9	2,4	45,2	0,3	0,90

Таблица 4 - Физико-технические свойства волластонита

Плотность, кг/м <sup>3</sup>		Твердость по Моосу	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Степень белизны, %
истинная	насыпная			
2870	1450	4,5	250	78,1

### 3 Методы исследования

Гранулометрический состав глинистого сырья определяли по методу Б.И. Рутковского. Пластичность устанавливали следующим образом: верхний предел (φ<sub>1</sub>, мас. %) при помощи балансира конуса, нижний предел – по значению ММВ (φ<sub>2</sub>, мас. %). Число пластичности – как разность между φ<sub>1</sub> и φ<sub>2</sub>.

Минеральный состав глинистого сырья установлен с помощью термогравиметрического и комплексного термического методов. Комплексный термический анализ проведен на термоанализаторе NETZSCH STA 449F1 в аргоне, скорость съёмки 10 °С/мин. Физико-технические свойства волластонита установлены по общепринятым методикам, степень белизны – на блескомере путем сравнения с эталоном.

Технология изготовления керамических образцов полусухого прессования заключалась в следующем. Высушенное глинистое сырье подвергалось механоактивации в шаровой мельнице. После чего в него вводились добавки и смесь перешивалась сначала в сухом состоянии, а затем во влажном. Полученный пресс-порошок гранулировался и расфасовывался на пробы по 80 г. Затем из проб изготавливались образцы диаметром 40 мм. При этом образцы прессовались в две стадии: первая стадия – давление прессования составляло 50 % от требуемого и на второй стадии оно поднималось до требуемого значения. Отформованные образцы подвергались сушке по общепринятой методике: трое суток – под влажной тканью, затем одни сутки без нее и затем в сушильном шкафу при температуре 100 – 105 °С. Обжиг производился в лабораторной электропечи в течение 8 часов с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

Для определения оптимальных технологических параметров использовался метод рационального планирования эксперимента. За факторы варьирования при этом приняты: количество осветляющей добавки (X<sub>1</sub>), температура обжига (X<sub>2</sub>), влажность пресс-порошка (X<sub>3</sub>) и давление прессования (X<sub>4</sub>). При этом содержание осветляющей добавки составляло 25, 30 и 35 мас. %; температура обжига – 950, 1000 и 1050 °С; влажность пресс-порошка – 8, 10, и 12 мас. %; давление прессования – 15, 20 и 25 МПа. За отклики принимались: средняя плотность, прочность при сжатии и водопоглощение керамического черепка. Методика рационального планирования была предложена М.М. Протогьяконовым и Р.И. Тедером [20] и развита А.Н. Атласовым. При этом предполагалось, что технологический процесс описывается уравнением:

$$y = F(X_1)i + F(X_2)j + F(X_3)k + F(X_4)n,$$

где F(X<sub>1</sub>)i, F(X<sub>2</sub>)j, F(X<sub>3</sub>)k, F(X<sub>4</sub>)n – вклад каждого фактора в значение отклика.

Для проверки соответствия принятой модели реальному процессу, осуществлялись контрольные замесы в отдельных точках матрицы и устанавливались фактические расчетные значения откликов.

#### 4 Результаты экспериментов

В таблице 5 приведены свойства обожженных образцов в точках матрицы планирования, которые математически обрабатывались для получения вкладов каждого фактора (см. таблицы 6 – 8) в значения отклика (свойства образцов). При этом для нивелирования отрицательного действия карбонатной осветляющей добавки (мела) на прочность и водопоглощение обожженных образцов в шихту дополнительно вводилось 10 % дисперсного волластонита.

Таблица 5 - Свойства обожженных образцов

№ состава	Состав по матрице				Свойства обожженных образцов		
	содержание осветляющей добавки, мас. %	температура обжига, °С	влажность пресс-порошка, %	давление прессования, МПа	средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	прочность при сжатии, МПа	водопоглощение, %
1	25	1000	12	15	1950	33,3	13,2
2	25	1050	8	20	1900	28,9	14,3
3	25	950	10	25	1980	40,8	12,9
4	30	950	8	15	1850	21,7	16,3
5	30	1000	10	20	1800	32,2	14,6
6	30	1050	12	25	1720	12,8	20,2
7	35	1050	10	15	1690	9,4	21,6
8	35	950	12	20	1650	10,6	22,2
9	35	1000	8	25	1880	12,8	16,3

Примечание: содержание волластонита во всех составах принято 10 мас. % сверх 100 %.

Таблица 6 - Влияние изменения технологических параметров на прочность обожженных образцов

Факторы	Уровни		
	1	2	3
Содержание осветляющей добавки, мас. %	34,333	22,233	17,603
Температура обжига, °С	3,070	2,740	-5,810
Влажность пресс-порошка, мас. %	-3,260	-0,810	4,070
Давление прессования, МПа	-0,343	8,037	-7,693

Таблица 7 - Влияние технологических параметров на водопоглощение обожженных образцов

Факторы	Уровни		
	1	2	3
Содержание осветляющей добавки, мас. %	13,467	17,033	20,023
Температура обжига, °С	-1,221	-0,474	1,696
Влажность пресс-порошка, мас. %	0,192	0,196	-0,388
Давление прессования, МПа	0,296	-2,154	1,859

Таблица 8 - Влияние изменений технологических параметров на среднюю плотность обожженных образцов

Факторы	Уровни		
	1	2	3
Содержание осветляющей добавки, мас. %	1943	1790	1740
Температура обжига, °С	52	-1	-51
Влажность пресс-порошка, мас. %	6	-41	36
Давление прессования, МПа	2	52	-54

Анализ данных позволил выявить оптимальное количество добавок в шихте (осветляющей добавки - 25 %, волластонита - 10 %) и оптимальные технологические параметры (давление прессования – 20 МПа, влажность пресс-порошка – 12 %, температура

обжига – 1000 °С) с точки зрения обеспечения наилучших эксплуатационных показателей керамического черепка. При этом получен керамический черепок кремового цвета со средней плотностью 2000 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии – 49,2 МПа и водопоглощением – 10,4 %. Увеличение содержания в шихте мела на 5 % по сухой массе при сохранении остальных технологических параметров на оптимальных значениях, снизило среднюю плотность на 10 %, прочность – на 30,3 %, повысило водопоглощение на 14,8 %. Эти результаты свидетельствуют о необходимости строгого соблюдения дозировки отбеливающей добавки.

## 5 Выводы

В связи с дефицитом высококачественного глинистого сырья для производства кирпича актуальной является задача получения керамических стеновых изделий, отвечающих по качеству потребностям современного рынка. На отдельных этапах переработки сырья в готовые стеновые изделия необходимо исследовать их морозостойкость и использовать прогрессивные технологические решения:

- экспериментально установленную возможность получения лицевого керамического изделия с осветленным черепком на основе легкоплавкого глинистого сырья с низким содержанием глинистых фракций;
- необходимость введения в состав шихты упрочняющей добавки – дисперсного волластонита для повышения прочности при осветлении черепка мелом;
- необходимость строгого контролирования содержания отбеливающей добавки (мела), так как увеличение его количества сверх оптимального на 5 мас. % понижает прочность более чем на 30 % и повышает водопоглощение на 14,8 %;
- необходимость апробирования на конкретных видах глинистого сырья возможности формирования при обжиге упрочняющего компонента в виде волластонита.

Таким образом, на основе глинистого сырья с низким содержанием глинистых частиц возможно получение лицевого керамического изделия с осветленным черепком.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pishchulina V., Kotlyar V., Argun A. Integrated Cross-disciplinary Approach to Dating the Architectural Heritage Objects. Based on Abkhazia and Chechnya Architectural Monuments Dating back from 2nd to 11th Centuries. 2nd International Conference on Art Studies: Science, Experience, Education (ICASSEE 2018) «Advances in Social Science, Education and Humanities Research». Vol. 284. Pp. 613–617. <https://doi.org/10.2991/icassee-18.2018.121>.
2. Pishchulina V., Kotlyar V., Argun A. Modern techniques of research of medieval lime mortars for carrying out dating of monuments (on the example of objects of Abkhazia of the 2-11th c.). Topical Problems of Architecture, Civil Engineering and Environmental Economics (TPA-CEE 2018). 2019. Vol. 91. Article Number 02006. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199102006>.
3. Vereshchagin V.I., Khabas T.A., Proskurdina O.A., Starosvetskiy S.I., Proskurdin D.V. Increase in strength of porous alumina ceramic by additives of aluminum oxide nanopowder // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Т. 7. No 1. Pp. 29-33. <https://doi.org/10.1134/S2075113316010275>.
4. Тематические новости: «Рынок керамики, керамогранита и кирпича РФ» [Электронный ресурс]. <http://infoline.spb.ru/shop/Tematicheskie-novosti/page.php?ID=151971> (Дата обращения: 28.10.2019).
5. Буйко О.В., Котенёва П.И. Анализ и тенденции развития рынка строительства и производства стеновых строительных материалов // Ползуновский альманах. 2017. № 4. Т. 2. С. 20-24.
6. Stolboushkin A., Fomina O., Fomin A. The investigation of the matrix structure of ceramic brick made from carbonaceous mudstone tailings. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 124. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/124/1/012143.2016/>
7. Тацки Л.Н., Ильина Л.В., Филин Н.С. Технологические принципы повышения качества керамического кирпича полусухого прессования из низкокачественного сырья // Известия вузов. Строительство. 2019. № 7. С. 35- 49. <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2019-727-7-35-48>.
8. Stolboushkin A., Akst D., Fomina O., Ivavov A. Structure and properties of ceramic brick colored by manganese-containing wastes. 4<sup>th</sup> international young researchers conference on youth, science solutions: ideas and prospects. 2017. P. 02009. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201714302009>.
9. Guryeva V.A., Doroshin A.V. Building Ceramics Based on Carbonate-Containing Raw Materials // Solid State Phenomena. 2018. Vol. 284. Pp. 910–915. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.284.910>.

10. Kazantseva L.K., Rashchenko S.V. Chemical processes during energy-saving preparation of lightweight ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2014. Vol. 97. No. 6. Pp. 1743–1749. <https://doi.org/10.1111/jace.12980>.
11. Бурученко А.Е., Харук Г.Н., Мушарапова С.И., Сергеев А.А. Влияние карбоната кальция на формирование фазового состава керамики на основе легкоплавких и тугоплавких глин при обжиге // *Известия вузов. Строительство*. 2018. №2. С. 21-29.
12. Ивлева И.А., Панова О.А. Технологические приемы получения теплоэффективных керамических материалов из некондиционного глинистого сырья // *Стекло и керамика*. 2018. № 3. С. 19-22.
13. Ivleva I.A., Besedin P.V., Nemets I.I., Andrushhak S.V. Influence of mineralogy of clays on structural and textural features of the heat effective composite material // *Research Journal of Applied Sciences*. 2014. Vol. 9. No. 11. Pp. 733-737. <https://doi.org/10.3923/rjasci.2014.733.737>.
14. Гуров Н.Г. Заводы керамических стеновых материалов III поколения как современная база жилищного строительства в Российской провинции // *Строительные материалы*. 2011. №4. С. 6-8.
15. Guryeva V.A., Doroshin A.V., Dubineckij V.V. Ceramic bricks of semi-dry pressing with the use of fusible loams and non-traditional mineral raw materials // *Solid State Phenomena*. 2019. Vol. 299, Pp. 252–257. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.252>.
16. Brook R.I. Principles for the production of ceramics with improved chemical characteristics // *British Ceramic Society*. 1982. No. 32.
17. Столбоушкин А.Ю. Теоретическое и технологическое обоснование процесса грануляции дисперсных компонентов при получении керамического кирпича // *Известия вузов. Строительство*. 2008. № 5. С. 41-47.
18. Альперович И.А. Керамические стеновые и теплоизоляционные материалы в современном строительстве // Дайджест публикаций журнала «Строительные материалы» за 1996-2002 г.г. по тематике: «Керамические строительные материалы». 2003. С. 7-12.
19. Книгина Г.И. Улучшение технологических свойств сибирских суглинков. Новосибирск: Зап.-Сиб. Книжное изд-во, 1966. 74 с.
20. Протодьяконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования экспериментов. М.: Наука. 1970. 76 с.

## REFERENCES

1. Pishchulina V., Kotlyar V., Argun A. Integrated Cross-disciplinary Approach to Dating the Architectural Heritage Objects. Based on Abkhazia and Chechnya Architectural Monuments Dating back from 2nd to 11th Centuries. 2nd International Conference on Art Studies: Science, Experience, Education (ICASSEE 2018) «Advances in Social Science, Education and Humanities Research». Vol. 284. Pp. 613–617. <https://doi.org/10.2991/icassee-18.2018.121>.
2. Pishchulina V., Kotlyar V., Argun A. Modern techniques of research of medieval lime mortars for carrying out dating of monuments (on the example of objects of Abkhazia of the 2-11th c.). *Topical Problems of Architecture, Civil Engineering and Environmental Economics (TPA-CEE 2018)*. 2019. Vol. 91. Article Number 02006. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199102006>.
3. Vereshchagin V.I., Khabas T.A., Proskurdina O.A., Starosvetskiy S.I., Proskurdin D.V. Increase in strength of porous alumina ceramic by additives of aluminum oxide nanopowder. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016. T. 7. No 1. Pp. 29-33. <https://doi.org/10.1134/S2075113316010275>.
4. Tematicheskie novosti: «Rynok keramiki, keramogranita i kirpicha RF» [Thematic news: “The market of ceramics, porcelain stoneware and brick of the Russian Federation”] [Online]. <http://infoline.spb.ru/shop/Tematicheskie-novosti/page.php?ID=151971> (date of the application: 28.10.2019). (rus)
5. Buiko O.V., Koteneva P.I. Analiz i tendencii razvitiya rynka stroitel'stva i proizvodstva stenovykh stroitel'nykh materialov [Analysis and development trends of the construction market and production of wall building materials]. *Polzunovsky Almanac*. 2017. No. 4. Vol. 2. Pp. 20-24. (rus)
6. Stolboushkin A., Fomina O., Fomin A. The investigation of the matrix structure of ceramic brick made from carbonaceous mudstone tailings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 124. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/124/1/012143.2016/>
7. Tacky L.N., Ilyina L.V., Filin N.S. Tekhnologicheskie principy povysheniya kachestva keramicheskogo kirpicha polusuhogo pressovaniya iz nizkokachestvennogo syr'ya [Technological principles for improving the quality of semi-dry pressed ceramic bricks from low-quality raw materials]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2019. No. 7. Pp. 35-49. <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2019-727-7-35-48>. (rus)
8. Stolboushkin A., Akst D., Fomina O., Ivavov A. Structure and properties of ceramic brick colored by manganese-containing wastes. 4<sup>th</sup> international young researchers conference on youth, science solutions: ideas and prospects. 2017. P. 02009. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201714302009>.
9. Guryeva V.A., Doroshin A.V. Building Ceramics Based on Carbonate-Containing Raw Materials. *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 284. Pp. 910–915. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.284.910>.

10. Kazantseva L.K., Rashchenko S.V. Chemical processes during energy-saving preparation of lightweight ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014. Vol. 97. No. 6. Pp. 1743–1749. <https://doi.org/10.1111/jace.12980>.
11. Buruchenko A.E., Kharuk G.N., Musharapova S.I., Sergeev A.A. Vliyanie karbonata kal'ciya na formovanie fazovogo sostava keramiki na osnove legkoplavkih i tugo-plavkih glin pri obzhige [The effect of calcium carbonate on the formation of the phase composition of ceramics based on low-melting and refractory clays during firing]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2018. No. 2. Pp. 21-29. (rus)
12. Ivleva I.A., Panova O.A. Tekhnologicheskie priemy polucheniya teploeffektivnykh keramicheskikh materialov iz nekondicionnogo glinistogo syr [Technological methods for producing heat-efficient ceramic materials from substandard clay raw materials]. *Steklo i keramika*. 2018. No. 3. Pp. 19-22. (rus)
13. Ivleva I.A., Besedin P.V., Nemets I.I., Andrushhak S.V. Influence of mineralogy of clays on structural and textural features of the heat effective composite material // *Research Journal of Applied Sciences*. 2014. Vol. 9. No. 11. Pp. 733-737. <https://doi.org/10.3923/rjasci.2014.733.737>.
14. Gurov N.G. Zavody keramicheskikh stenovykh materialov III pokoleniya kak sovremennaya baza zhilishchnogo stroitel'stva v Rossijskoj provincii [Factories of ceramic wall materials of the III generation as a modern housing base in the Russian province]. *Stroitel'nyye materialy*. 2011. No. 4. Pp. 6-8. (rus)
15. Guryeva V.A., Doroshin A.V., Dubineckij V.V. Ceramic bricks of semi-dry pressing with the use of fusible loams and non-traditional mineral raw materials // *Solid State Phenomena*. 2019. Vol. 299, Pp. 252–257. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.252>. (rus)
16. Brook R.I. Principles for the production of ceramics with improved chemical characteristics. *British Ceramic Society*. 1982. No. 32.
17. Stolboushkin A.Yu. Teoreticheskoe i tekhnologicheskoe obosnovanie processa granulyacii dispersnykh komponentov pri po-luchenii keramicheskogo kirpicha [Theoretical and technological substantiation of the process of granulation of dispersed components upon receipt of ceramic brick]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*. 2008. No. 5. Pp. 41-47. (rus)
18. Alperovich I.A. Keramicheskie stenovye i teploizolyacionnye materialy v sovremennom stroitel'stve [Ceramic wall and heat-insulating materials in modern construction]. Digest of publications of the magazine "Building Materials" for 1996-2002 by topic: "Ceramic building materials". 2003. Pp. 7-12. (rus)
19. Knigina G.I. Uluchshenie tekhnologicheskikh svoystv sibirskikh suglinkov [Improving the technological properties of Siberian loams]. Novosibirsk: West-Sib. Book Publishing House, 1966. 74 p. (rus)
20. Protodyakonov M.M., Teder R.I. Metodika racional'nogo planirovaniya eksperimentov [Methodology of rational planning of experiments]. Moscow: Nauka, 1970. 76 p. (rus)

#### Информация об авторах

**Тацки Людмила Николаевна**

ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)», г. Новосибирск, Россия, кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры строительных материалов, стандартизации и сертификации.  
E-mail: [Tacky@sibstrin.ru](mailto:Tacky@sibstrin.ru)

**Ильина Лилия Владимировна**

ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)», г. Новосибирск, Россия, декан факультета инженерных и информационных технологий.  
E-mail: [l.ilina@sibstrin.ru](mailto:l.ilina@sibstrin.ru)

#### Information about authors

**Tacky Lyudmila N.**

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia, candidate in tech. sc., docent, prof. of the dep. of Building Materials, Standardization and Certification.  
E-mail: [Tacky@sibstrin.ru](mailto:Tacky@sibstrin.ru)

**Ilina Liliia V.**

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia, doctor in tech. sc., prof., Dean of the Faculty of Engineering and Information Technology.  
E-mail: [l.ilina@sibstrin.ru](mailto:l.ilina@sibstrin.ru)

Е.В. ТКАЧ<sup>1</sup>, Р.И. ТЕМИРКАНОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», г. Москва, Россия

## УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕТОНА НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО МИКРОКРЕМНЕЗЕМА С МИКРОАРМИРУЮЩИМ ВОЛОКНОМ

**Аннотация.** Целью данной работы является исследование поведения активированного микрокремнезема в щелочной среде и влияние волокон (фибры) на физико-механические характеристики бетона. Предложен метод активации микрокремнезема в щелочной среде и стабилизации тонкодисперсных частиц суперпластификатором. Для проведения сравнительного анализа результатов, в разработанные составы бетонных смесей вводилось микроволокно в виде базальтовой и полипропиленовой фибры с расходом от 0,5 до 1% по объему. Испытание образцов-призм исследуемых составов бетона проводилось с рекомендованной интенсивностью нагружения, фиксацией и обработкой результатов исследования. Установлено, что образцы-призмы из тяжелого бетона с базальтовой фиброй (БФ 0,75%) выдерживают максимальную нагрузку и имеют условный коэффициент интенсивности напряжений выше на – 25,91%, напряжение при изгибе – 25,89% в сравнении с контрольным составом. По отношению к образцам с полипропиленовой фиброй (ПП 0,75%) на 10,85% и 10,87% соответственно. Полученные результаты исследований модифицированного бетона на основе применения химически активированного микрокремнезема с микроармирующим волокном, обладающего улучшенными физико-механическими свойствами и эксплуатационными показателями, позволяют рекомендовать его для строительства изделий и конструкций в тяжелых условиях эксплуатации.

**Ключевые слова:** активированный микрокремнезем, микроармирующее волокно, органоминеральная добавка, модифицированный бетон, трещиностойкость, деформативные характеристики, эксплуатационные показатели.

E.V. TKACH<sup>1</sup>, R.I. TEMIRKANOV<sup>1</sup><sup>1</sup>National Research Moscow State Civil Engineering University, Moscow, Russia

## IMPROVING THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF MODIFIED CONCRETE BASED ON THE USE OF CHEMICALLY ACTIVATED MICRO-SILICA WITH MICRO-REINFORCING FIBER

**Abstract.** The purpose of this work is to study the behavior of activated microsilica in an alkaline environment and the effect of fibers (fibers) on the physical and mechanical characteristics of concrete. The method of microsilica activation in an alkaline medium and stabilization of fine particles by superplasticizer is proposed. For the comparative analysis of the results, in the developed compositions of concrete mixtures were introduced micro-fiber in the form of basalt and polypropylene fiber with consumption from 0.5 to 1% by volume. Testing of specimen prisms of the studied concrete mixtures was carried out with the recommended intensity of loading, fixation and processing of the results. It is established that the samples-prisms of heavy concrete with basalt fiber (BF 0.75%) withstand the maximum load and have a conventional stress intensity factor higher by - 25.91%, bending stress - 25.89% in comparison with the control composition. In relation to samples with polypropylene fibre (PP 0.75%) by 10.85% and 10.87% respectively. The received results of researches of the modified concrete on the basis of application of chemically activated microsilica with microarming fibers possessing the improved physical and mechanical properties and operational indicators, allow recommending it for building of products and designs in heavy conditions of operation.

**Keywords:** activated silica fume, microreinforcing fiber, organomineral additive, modified concrete, crack resistance, deformation characteristics, performance indicators.

## 1 Введение

Актуальность данной работы связана с повышением трещиностойкости и повышением свойств бетонов и качественных характеристик изделий. Применяя метод инициирования активности минеральных добавок, регулировали процесс модифицирования структуры цементного камня [1-5]. Цель исследования заключается в разработке технологии бетона с повышенными физико-механическими свойствами на основе применения дисперсного армирования волокном и химически активированного микрокремнезема в составе комплексной органоминеральной добавки.

Теоретической основой данной работы стали исследования зарубежных и отечественных специалистов, посвященные вопросам дисперсного армирования цемента и бетона для повышения показателей предела прочности при растяжении и составления корреляционной зависимости прочностных, деформативных свойств бетона от водоцементного отношения и продолжительности твердения [1-5]. В данных работах раскрыт процесс структурообразования и определены методы экспериментальной оценки трещиностойкости, при этом отсутствует сравнительный анализ применения комплекса фибры на различной основе совместно с активированным микрокремнеземом. Особый интерес представляют работы [6-9] в области дисперсного армирования высококачественного бетона, подбора оптимального расхода фибры и методики их испытаний. Основываясь на исследованиях в области коллоидной химии, синтеза кремнийорганических соединений [10-16], можно предположить, что предложенная активация микрокремнезема (МКУ-95) в составе комплексной добавки, является перспективным направлением модифицирования цементного камня. По результатам анализа литературных источников, Анализ исследований и накопленного мирового опыта показал, для тяжелых и мелкозернистых бетонов на цементном вяжущем, эффективной активной минеральной добавкой является микрокремнезем - отход производства кристаллического кремния кремнийсодержащих сплавов, ферросиликохрома, ферросилиция и других. Данная минеральная добавка представлена в виде конденсированных аэрозолей, которые улавливаются фильтрами газоочистки электрических печей. Микрокремнезем представлен в ультрадисперсных частицах сферической формы с удельной поверхностью 18000-25000 см<sup>2</sup>/г и средним диаметром 0,1 мкм. Содержание диоксида кремния аморфной модификации - 90-93 %. В работах [10-16] экспериментально установлено, что аморфный кремнезем можно перевести в ортокремневую кислоту (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> или Si(OH)<sub>4</sub>). В данной работе химическая активация кремнесодержащего наполнителя заключается в его предварительной выдержке в воде, обработанной методом электролиза.

## 2 Модели и методы

На этапе исследования и разработке оптимальных составов бетонных смесей применялись материалы: в качестве вяжущего использовали портландцемент производства АО «ЕВРОЦЕМЕНТ групп» марки ЦЕМ I 42,5Н соответствующий требованиям [17,18]. Химический и минеральный состав цемента приведены в таблицах 1 и 2.

Испытания цемента проводили в соответствии со стандартными методами испытаний [19,20]. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 1 – Химический состав портландцемента

Марка цемента	Завод изготовитель	Химический состав, мас.%						
		Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
ЦЕМ I 42,5Н	АО «ЕВРОЦЕМЕНТ групп» Воронежская обл.	0,58	0,23	0,77	3,54	63,36	4,89	20,64

Таблица 2 – Минеральный состав клинкера портландцемента

Марка цемента	Содержание минералов в клинкере, %			
	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S
ЦЕМ I 42,5Н	10,76	6,98	11,49	60,87

По результатам испытаний, цемент соответствует требованиям стандарта [17].

Мелким заполнитель представлен песком карьера «Капылиха», расположенный во Владимирской области, пос. Балакирево.

Таблица 3 – Результаты испытаний портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н

Показатель	Фактические значения	Знач. по ГОСТ 31108-2016
Остаток на сите 45 мкм, %	3,1	-
Остаток на сите 80 мкм, %	0,5	-
Нормальная густота, %	28	-
Удельная поверхность (по Блейну), см <sup>2</sup> /г	3500	-
Тест на равномерность изменения объема (Кольцо Ле-Шателье)	Выдерживает	Выдерживает
Начало схватывания, мин	190	Не ранее 60
Прочность при сжатии в возрасте 28 сут., МПа	57,7	Не менее 42,5
Прочность при сжатии в возрасте 2 сут., МПа	24,4	Не менее 10
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	3150	-
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1250	-

Методами стандарта [21] определяли свойства песка, в таблице 4 представлены результаты испытаний.

Таблица 4 – Результаты испытаний песка

Производитель	Характеристика песка				
	Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Модуль крупности	Насыпная плотность, кг/м	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	Содержание глинистых и пылевидных частиц, %
ООО «Агат», Владимирская обл.	2620	2,5	1620	75,2	1,5

В соответствии с требованиями [22], полученные результаты, представленные в таблице 4 по содержанию пылевидных и глинистых примесей, радиационно-гигиенической оценке и гранулометрическому составу, данный песок полностью удовлетворяет требования стандарта [22]. Данный материал относится к 1 классу радиоактивности ( $A_{эфф}$  менее 370 Бк/кг согласно требованиям [23]), что подтверждает радиационно-гигиеническая оценка.

Крупный заполнитель представлен в виде гранитного щебня фракции от 5 до 20мм, производства ООО «ДорНерудРесурс» г. Саратов, соответствующий требованиям [24]. Вода затворения соответствует требованиям межгосударственного стандарта [25]. В качестве пластифицирующей добавки применялся суперпластификатор «Пластилит РК», производства ООО «НПО СИНТЕЗ». Данная добавка соответствует требованиям [26] для пластифицирующих и водоредуцирующих добавок.

В качестве реакционно-химической добавки использовали микрокремнезем (МКУ-95) производства ООО "РУСАЛ Кремний Урал" с размером частиц 5-50 мкм. Качественные характеристики микрокремнезема МКУ-95 представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристика МКУ-95

Наименование показателей	Качественные характеристики МКУ-95
Массовая доля диоксида кремния, %, не менее ( $SiO_2$ )	96,66
Массовая доля оксида фосфора ( $P_2O_5$ ), %, не более	0,09
Массовая доля оксида магния ( $MgO$ ), %, не более	0,5
Массовая доля оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), %, не более	0,15
Массовая доля оксида железа ( $Fe_2O_3$ ), %, не более	0,20
Массовая доля серного ангидрида ( $SO_3$ ), %, не более	0,43
Массовая доля оксида кальция ( $CaO$ ), %, не более	0,38
Массовая доля свободных щелочей ( $Na_2O, K_2O$ ), %, не более	1,60
Массовая доля воды, %, не более	0,27

В качестве микроармирующего компонента применяли рубленное базальтовое волокно и полипропиленовую фибру производства ООО «ИнРес», характеристики которых приведены в таблице 6.

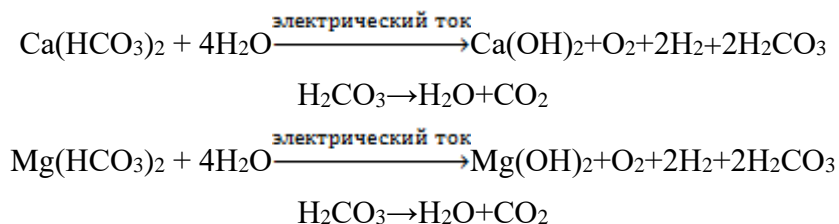
Таблица 6 – Физико-механические характеристики рубленного базальтового волокна и полипропиленовой фибры

Показатель	Характеристики	
	Базальтовое волокно	Фибра полипропиленовая
Температура плавления, °С	1450	160
Длина отрезка, мм	12,67	12
Стойкость к щелочам и коррозии	Высокая	Низкая
Диаметр элементарного волокна, мкм	16,19	60
Удлинение при разрыве, %	1,4-3,6	23-35
Прочность на растяжение, R, МПа·10 <sup>3</sup>	2,8-3,4	0,57
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,63	0,91
Модуль упругости F <sub>r</sub> , МПа·10 <sup>3</sup>	100-130	3,5

В данной работе исследовали процесс физико-химической активации микрокремнезема, основанный на обработке воды затворения методом электролиза с помощью прибора «Мелеста» (производитель ООО МВП) для получения католита-анолита.

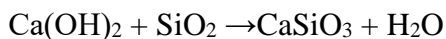
Электрический ток пропускали через водопроводную воду, в которой преимущественно содержатся гидрокарбонаты кальция и магния, таким образом в результате гидролиза воды получили гидроксиды кальция и магния и диоксид углерода.

Суммарное уравнение электролиза водопроводной воды имеет вид:



После обработки водопроводной воды методом электролиза образуется малорастворимый Ca(OH)<sub>2</sub>, нерастворимый Mg(OH)<sub>2</sub> и слабая угольная кислота, которая сразу же распадается на диоксид углерода и воду. В результате исследований pH воды, обработанной методом электролиза, составил 10. Следовательно, после обработки электрическим током в водопроводной воде преимущественно содержится сильное основание Ca(OH)<sub>2</sub> – источник группы OH<sup>-</sup>, определяющий щелочную среду раствора.

В результате микрокремнезем, введенный в воду, обработанную методом электролиза (pH=10), приобретает повышенную химическую активность за счет щелочного возбуждения по реакции:



Об этом свидетельствует уменьшение pH с 10 до 7,5. Далее происходит гидролиз силиката кальция с образованием гидросиликата кальция и гидроксида кальция:



Это подтверждает увеличение pH среды с 7,5 до 8,1 (через 3 ч) и до 8,7 (через 24 ч).

При введении в систему «электролизная вода – микрокремнезем» стабилизатора pH среды снижается с 7,5 до 6,8. т.к. стабилизатор содержит лигносульфонат натрия, являющийся анионным ПАВ, то часть ионов кальция вступает во взаимодействие с молекулами пластификатора, тем самым снижая pH среды суспензии.

Установлено, что на активных участках микрокремнезема в присутствии пластификатора (несмотря на образование пленки на его поверхности) также происходит образование силиката кальция и его последующая гидратация, о чем свидетельствует изменение значения pH среды: через 3 ч – увеличился с 6,8 до 7,4; через 24 ч – до 8,2.

Таким образом, показано, что при введении в цемент МК, активированного водой, обработанной методом электролиза, и стабилизированного пластификатором, процессы гидролиза и гидратации цементных зерен проходят интенсивнее, что связано с образованием активных центров в виде продуктов гидролиза активированного МК, которые концентрируют вокруг себя новообразования, формируя коллоидную систему.

Для дальнейших исследований и испытаний образцов исследуемого бетона использовались стандартные методы исследований, удовлетворяющие требованиям [27-29]. В экспериментах использовались составы модифицированного бетона, представленные в таблице 7, с активированным микрокремнеземом (15% от массы вяжущего): контрольный (без фибры), составы 1-6 (с расходом фибры базальтовой (БФ) и полипропиленовой (ВСМ) от 0,5 до 1%). С целью определения характеристик трещиностойкости при неравновесных испытаниях в соответствии с требованиями [28] готовились образцы-призмы размером 70×70×280 мм с расходом материалов, представленным в таблице 7.

Для каждого состава готовилось 4 образца с глубиной начального надреза 25 мм и шириной 2 мм в соответствии с требованиями [29]. Характеристики исследуемых образцов-призм из тяжелого бетона для проведения испытания на трещиностойкость представлены в таблице 8.

Таблица 7 – Составы бетонных смесей

п/п	Компоненты	Расход материалов на 1 м <sup>3</sup> , кг						
		Контр.	0,5% БФ	0,75% БФ	1% БФ	0,5% ВСМ	0,75% ВСМ	1% ВСМ
1	ЦЕМ I 42,5Н	357	357	357	357	357	357	357
2	Вода, обработанная методом гидролиза с pH=10-11	147	147	147	147	147	147	147
3	Гранитный щебень	950	950	950	950	950	950	950
4	Песок	845	845	845	845	845	845	845
5	Суперпласти-фикатор «Пластилит РК»	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
6	Микрокремне-зем МКУ-95	63	63	63	63	63	63	63
7	Фибра базальтовая	-	13,7	20,55	27,4	-	-	-
8	Фибра ВСМ	-	-	-	-	4,55	6,825	9,1
9	В/Т (Ц+МК)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35

Испытания образцов на трещиностойкость проводились на базе оборудования НИУ МГСУ (рисунок 2), в частности применялась сервогидравлическая система ADVANTEST 9. При проведении испытаний соблюдались следующие требования: относительная влажность воздуха не менее 50%, температура окружающей среды 20±5°С, линейные размеры образцов замеряются с погрешностью не выше 1 мм, их перемещения – 0,01 мм, а усилия, действующие на образец – не более 1% измеряемого максимального усилия. Перед началом испытаний требуется провести два цикла нагружения - разгружения до нагрузки, составляющей 10% ожидаемой максимальной.



Рисунок 2 – Сервогидравлическая установка ADVANTEST 9

Таблица 8 – Характеристики исследуемых образцов-призм для проведения испытания на трещиностойкость

Маркировка образца	№	m, г	b, мм	h, мм	l, мм	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{ср}$ , кг/м <sup>3</sup>	Толщина в месте надреза, мм
Контрольный	1	3300,8	70	70	280	2405,8	2410,2	45,0
	2	3302,4	70	70	280	2407,0		45,0
	3	3290,1	70	69	280	2432,8		45,0
	4	3286	70	70	280	2395,0		45,0
БФ 0,5%	5	3294,8	70	71	279	2343,1	2378,4	45,0
	6	3293,3	70	70	280	2400,4		45,0
	7	3290,9	70	71	280	2364,8		45,0
	8	3300,1	70	70	280	2405,3		45,0
БФ 0,75%	9	3219,2	70	70	280	2346,4	2339,2	45,0
	10	3227,7	70	71	280	2319,4		45,0
	11	3221,9	70	70	279	2356,7		45,0
	12	3248,3	70	71	280	2334,2		45,0
БФ 1%	13	3247,6	70	70,5	280	2317,4	2367,5	45,0
	14	3309,1	70	71	280	2377,9		45,0
	15	3391,2	71	71	280	2369,2		45,0
	16	3300,4	70	70	280	2405,5		45,0
ПП 0,5%	17	3293,8	70	71	280	2366,9	2366,5	45,0
	18	3241,0	70	71	280	2329,0		45,0
	19	3293,3	69	71	280	2400,9		45,0
	20	3250,6	70	70	280	2369,2		45,0
ПП 0,75%	21	3240	70	70	280	2361,5	2365,8	45,0
	22	3258	70	70	280	2374,6		45,0
	23	3235,4	69	71	280	2358,6		45,0
	24	3249,7	70	70	280	2368,6		45,0
ПП 1%	25	3210,8	70	70	280	2340,2	2352,1	45,0
	26	3268,3	70	70,5	280	2365,2		45,0
	27	3200,7	70	70	279	2341,2		45,0
	28	3240	70	70	280	2361,5		45,0

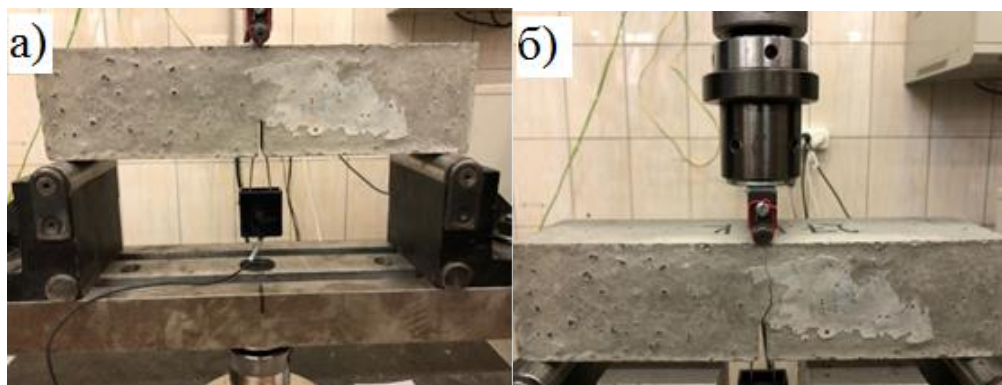


Рисунок 3 – Нагружение образца-призмы из тяжелого бетона:  
а – образец до нагружения перед испытанием; б – после нагружения

Образец перед началом испытания представлен на рисунке 3(а). Скорость нагружения образцов устанавливали по скорости перемещения нагружающей плиты прессы в пределах 0,02-0,2 мм/с; при этом время испытаний составило не менее 1 мин (рисунок 3 б).

При неравновесных испытаниях образцы нагружали непрерывно вплоть до их разделения на части с фиксацией значения нагрузки  $F_c^*$ , соответствующей динамическому началу движения магистральной трещины.

### 3 Результаты исследования и их анализ

Испытание на трещиностойкость модифицированного бетона на основе применения химически активированного микрокремнезема и микроармирующего волокна проводилось в соответствии с требованиями [29]. Полученные результаты испытаний отображены в таблице 9, а графики нагружения на рисунках 6-8.

Таблица 9 – Результаты испытаний на трещиностойкость модифицированного бетона на основе применения химически активированного микрокремнезема с микроармирующим волокном

Маркировка образца	№/№	Нагрузка, кН	Напряжение, МПа	Нагрузка, кН (ср.)	Напряжение, МПа (ср.)
Контрольный	1	2,327	6,403	2,229	6,132
	2	2,110	5,806		
	3	2,178	5,991		
	4	2,299	6,326		
БФ 0,5%	5	2,522	6,939	2,564	7,047
	6	2,467	6,763		
	7	2,660	7,318		
	8	2,605	7,167		
БФ 0,75%	9	2,930	8,061	2,847	7,826
	10	2,789	7,646		
	11	2,911	8,009		
	12	2,758	7,588		
БФ 1%	13	2,676	7,362	2,593	7,135
	14	2,509	6,903		
	15	2,611	7,183		
	16	2,577	7,090		
ПП 0,5%	17	2,521	6,935	2,418	6,651
	18	2,409	6,627		
	19	2,335	6,424		
	20	2,405	6,616		
ПП 0,75%	21	2,643	7,271	2,517	6,923
	22	2,378	6,542		
	23	2,441	6,715		
	24	2,604	7,164		
ПП 1%	25	2,302	6,333	2,399	6,600
	26	2,504	6,888		
	27	2,389	6,572		
	28	2,401	6,605		

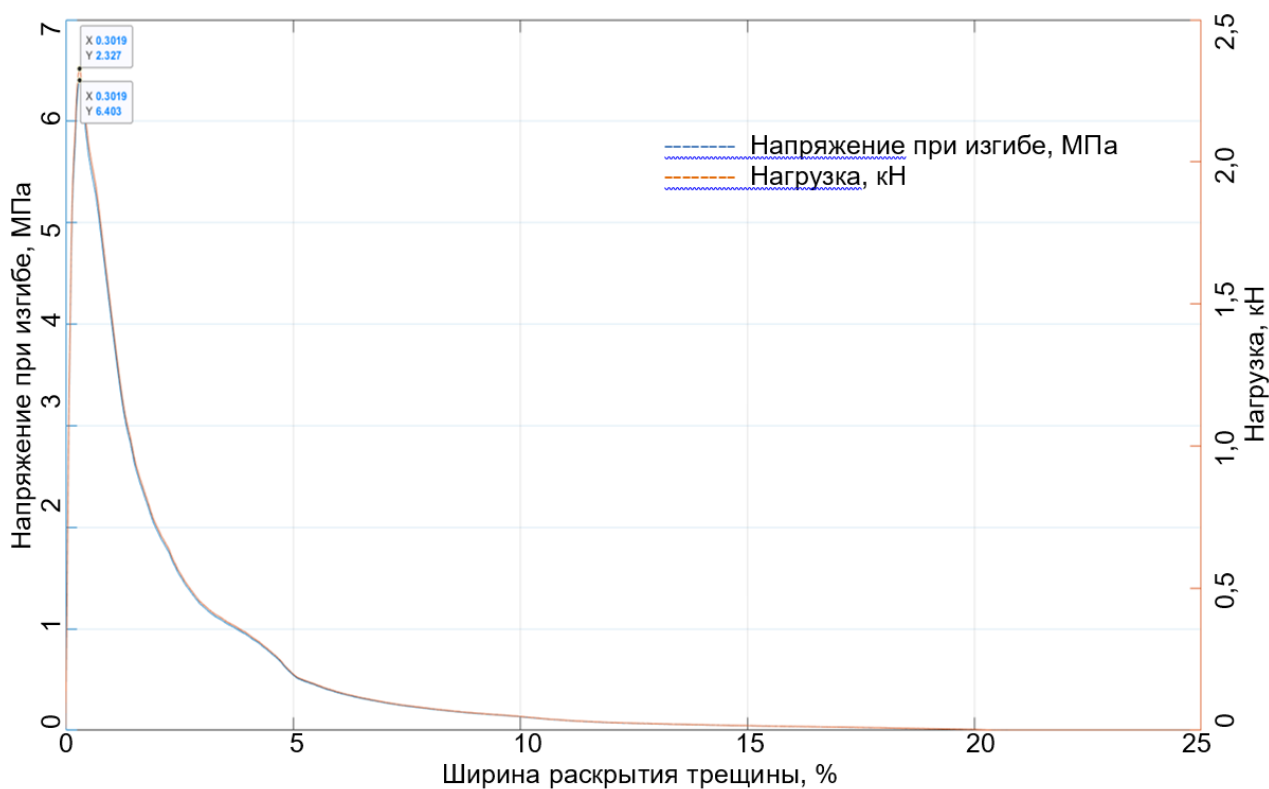


Рисунок 6 – График нагружения контрольного образца-призмы из тяжелого бетона (без армирующего волокна)

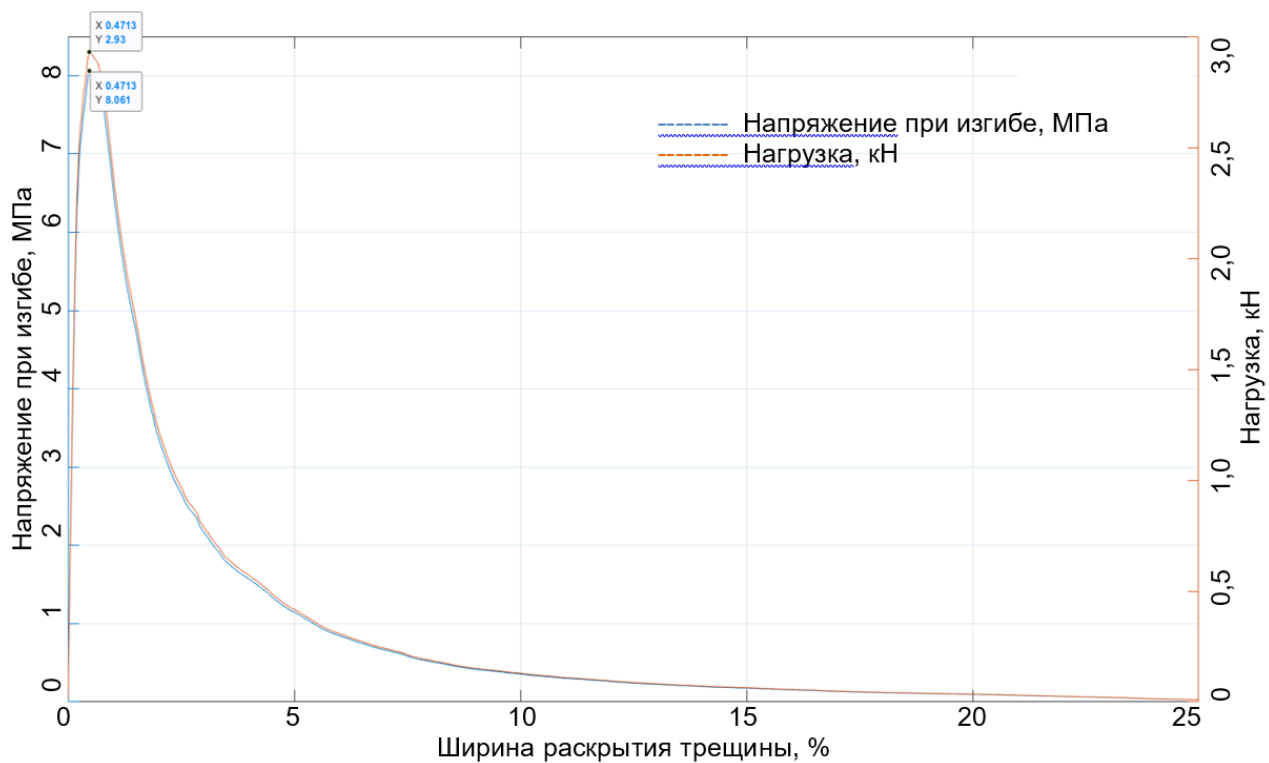


Рисунок 7 – График нагружения образца-призмы из тяжелого бетона с базальтовой фиброй БФ 0,75%

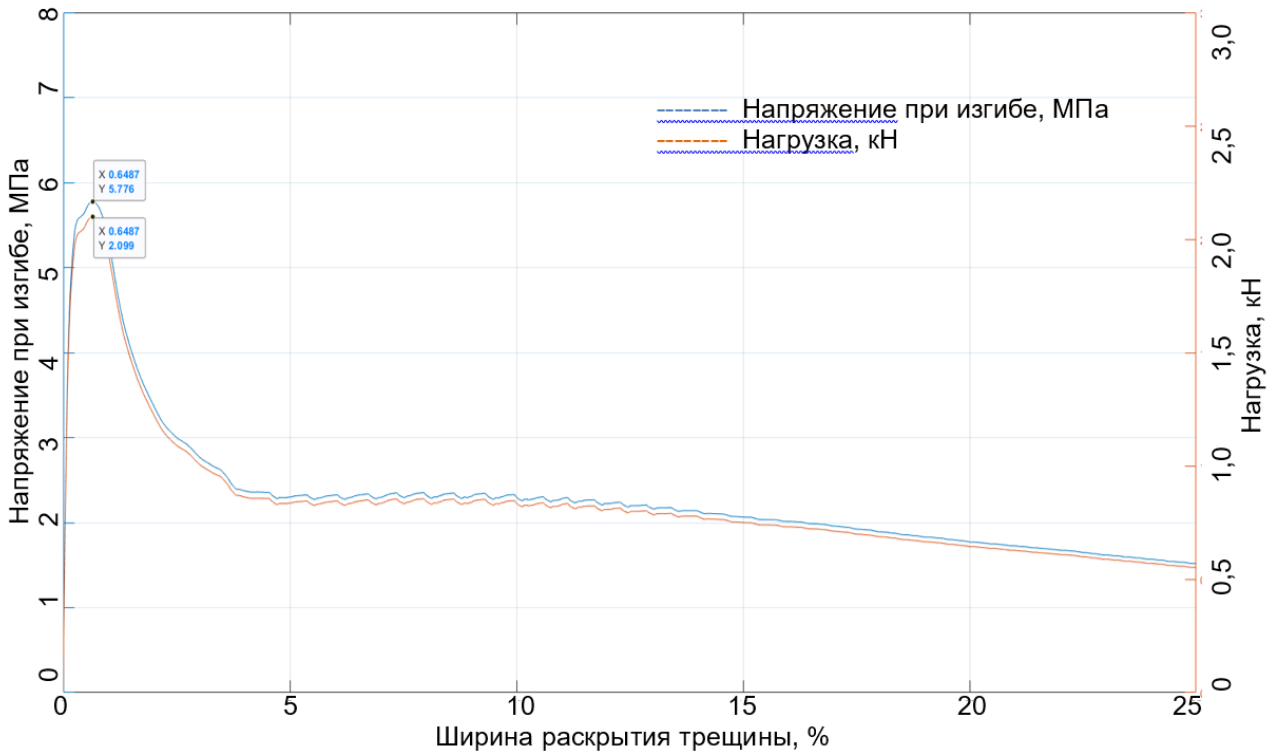


Рисунок 8 – График нагружения образца-призмы из тяжелого бетона с полипропиленовой фиброй ПП 0,75%

В результате исследований образцов-призм из тяжелого бетона на трещиностойкость установлено, что бетон с базальтовым волокном (БФ 0,75%) показал повышенную способность сопротивлению приложенной нагрузке. Это объясняется тем, повысилось сцепление с цементно-песчаной матрицей, введенных в бетонную смесь базальтовых волокон. Значительное повышение трещиностойкости образцов, можно связать с макроармирующей способностью фибровых волокон и релаксацией напряжений на поверхностях контакта «матрица - наполнитель».

Характеристику трещиностойкости по результатам неравновесных испытаний образцов типа 1 определяют решением зависимости, в соответствии с [29]:

$$K_c^* = \frac{3F_c^* L_0}{2b^{1/2} t} \sqrt{a_0/b} (1,93 - 3,07\lambda + 14,53\lambda^2 - 25,11\lambda^3 + 25,8\lambda^4), \quad (1)$$

где  $K_c$  - критический коэффициент интенсивности напряжений при максимальной нагрузке, [МПа·м]

$F_c^*$  - нагрузка, соответствующая динамическому началу движения магистральной трещины при неравновесных испытаниях, [МН]

$K_c^*$  - условный коэффициент интенсивности напряжений.

$\lambda = a_0/b$  - относительная длина начального надреза

$b, t, L_0, L, D$  - размеры образца, [м]

$a_0$  - длина начального надреза, [м]

Для контрольного образца устанавливаем следующие значения:

$F_c^* = 0,002327$  МН,  $L_0 = 0,266$  м,  $b = 0,07$  м,  $t = 0,07$  м,  $a_0 = 0,025$  м,  $\lambda = 0,357143$

следовательно, уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{3 \cdot 0,002327 \cdot 0,266}{2 \cdot 0,07^{1/2} \cdot 0,07} \cdot \sqrt{\frac{0,025}{0,07}} \cdot (1,93 - 3,07 \cdot 0,357143 + 14,53 \cdot 0,357143^2 -$$

$$-25,11 \cdot 0,357143^3 + 25,8 \cdot 0,357143^4) = 0,058807 \text{ МПа} \cdot \text{м}.$$

Для образца-призмы из тяжелого бетона с базальтовой фиброй (БФ 0,75%) нагрузка, соответствующая динамическому началу движения магистральной трещины при неравновесных испытаниях  $F_c^* = 0,008061 \text{ МН}$ ; подставляем данное значение в уравнение (8) и находим условный коэффициент интенсивности напряжений  $K_c^* = 0,074044 \text{ МПа} \cdot \text{м}$ . Аналогично, для образца-призмы из тяжелого бетона с полипропиленовой фиброй (ПП 0,75%) и  $F_c^* = 0,007546 \text{ МН}$  находим  $K_c^* = 0,069318 \text{ МПа} \cdot \text{м}$ .

В таблице 10 представлены прочностные и деформативные характеристики исследуемых образцов-призм модифицированного бетона.

Таблица 10 – Прочностные и деформативные характеристики исследуемых образцов-призм модифицированного бетона

Вид и маркировка образца	Нагрузка (max), кН	Напряжение при изгибе (max), Мпа	Условный коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м
Контрольный	2,327	6,403	0,05881
БФ 0,75%	2,93	8,061	0,07404
ПП 0,75%	2,643	7,271	0,06679

Анализ результатов таблицы 10 показал, что максимальная нагрузка и условный коэффициент интенсивности напряжений образцов-призм бетона с базальтовой фиброй (БФ 0,75%) по отношению к контрольному образцу возросла на 25,91%; напряжение при изгибе на 25,89%. По отношению к образцам с полипропиленовой фиброй (ПП 0,75%) на 10,85% и 10,87% соответственно.

#### 4 Выводы

На основании представленных результатов исследований можно сделать следующее заключение:

1. Установлено, что предлагаемая комплексная добавка в виде микрокремнезема, активированного водой, обработанной методом электролиза, стабилизированного пластификатором «Пластилит РК» и базальтового волокна, позволяет получить тяжелый бетон повышенного качества с высокими прочностными и деформативными характеристиками, что дает возможность производства конструкций и изделий с улучшенными характеристиками.

2. Выявлен характер разрушения и образование магистральной трещины с одновременным определением физико-механических характеристик модифицированного бетона с базальтовой фиброй (БФ 0,75%), которые по своим показателям значительно превосходят контрольный (без фибры) и с полипропиленовым волокном. Наблюдается возрастание максимальной нагрузки и условного коэффициента интенсивности напряжений на образцы-призмы с базальтовой фиброй (БФ 0,75%) на 25,91% по отношению к контрольному составу; напряжение при изгибе на 25,89%. Аналогичный характер повышения указанных показателей на 10,85% и 10,87% соответственно по отношению к образцам с полипропиленовой фиброй (ПП 0,75%).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова О.М., Харитонов А.М. Прочностные и деформативные свойства фибробетона с макрофиброй на основе полиолефинов // Строительные материалы. 2018. №12. С.44-49.
2. Sun X., Gao Z., Cao P., Zhou C. Mechanical properties tests and multiscale numerical simulations for basalt fiber reinforced concrete // Construction and building materials. 2019. №202. С. 58-72.
3. Xue Q., Zhang J., He J., Ta J., Ramze E. Experimental study of fracture properties for basalt-fiber-reinforced concrete // Harbin Gongcheng Daxue Xuebao. 2016. №8. С. 1027-1033.
4. Afroz M., Patnaikuni I., Venkatesan S. Chemical durability and performance of modified basalt fiber in concrete medium // Construction and building materials. 2017. Vol.154. С.191-203.
5. Окольников Г.Э., Новиков Н.В., Старчевская А.Ю., Пронин Г.С. Влияние базальтовой фибры на прочность бетона // Системные технологии. 2019. №2 (31). С.37-40.

6. Zorla E., Ipbuker C., Tkaczyk A.H., Kovaljov S., Kiisa M., Biland A., Gulik V. Optimization of basalt fiber in concrete composite for industrial application in Estonia // *Fresenius environmental bulletin*. 2016. №1. С. 355-364.
7. Смирнова О.М., Корпош Р.В. Дисперсное армирование для получения высококачественного бетона // *Вестник науки и образования северо-запада России*. 2017. №4. С. 57-61.
8. Шляхова Е.И., Левчук Н.В. Применения базальтового волокна в бетонных композиционных системах // *Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона*. 2018. №10. С.170-174.
9. Чиадигхикаоби П.Ч., Эмири Д.А. Базальтовое волокно: устранение трещин в бетоне // *Наука и бизнес: пути развития*. 2018. №11 (89). С.129-132.
10. Шуляков К.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я., Мамаев Н.А. Влияние добавки "микрокремнезем-поликарбоксилатный суперпластификатор" на гидратацию цемента, структуру и свойства цементного камня // *Цемент и его применение*. 2013. №2. С. 114-118.
11. Радциг В.А., Ищенко А.А. Углерод в кремнеземе // *Кинетика и катализ*. 2011. №2. С. 325-339.
12. Билы П., Фладр Й., Хылик Р., Вrabлик Л., Хрбек В. Влияние процесса замещения цемента и гомогенизации на высокоэффективный бетон // *Инженерно-строительный журнал*. 2019. №2 (86). С. 46-60.
13. Потапов В.В., Горев Д.С. Результаты испытаний экспериментальных составов мелкозернистого бетона с добавлением нанокремнезема и микрокремнезема // *Современные наукоемкие технологии*. 2019. №3-2. С.232-238.
14. Luo X., Weng Y., Wang S., Du J., Wang H., Xu C. Superhydrophobic and oleophobic textiles with hierarchical micro-nano structure constructed by sol-gel method // *Journal of sol-gel science and technology*. 2019. №3. С. 820-829.
15. Пискнова В.С., Новичков Р.В., Зуев Б.К. Ковалентная и сорбционная иммобилизация органических соединений на кремнеземных микро- и наночастицах и исследование полученных систем методом окситермографии // *Международный студенческий научный вестник*. 2017. №5. С. 131.
16. Логинов С.В, Шелудяков В.Д., Стороженко П.А., Офицеров Е.Н. Аморфный кремнезем опал-кристобалитовых пород как возобновляемое сырье для синтеза кремнийорганических соединений и силикатов. Часть 1. Бесхлорные методы синтеза кремнийорганических соединений. Винилсиланы // *Бутлеровские сообщения*. 2010. №13. С. 1-17.
17. Межгосударственный стандарт ГОСТ 31108-2016 «Цементы общестроительные. Технические условия».
18. Межгосударственный стандарт ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия».
19. Межгосударственный стандарт ГОСТ 310.1-76 «Цементы. Методы испытаний. Общие положения».
20. Межгосударственный стандарт ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».
21. Межгосударственный стандарт ГОСТ 8735-88 «Песок для строительных работ. Методы испытаний».
22. Межгосударственный стандарт ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия».
23. Межгосударственный стандарт ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов».
24. Межгосударственный стандарт ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия».
25. Межгосударственный стандарт ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия».
26. Межгосударственный стандарт ГОСТ 24211-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия».
27. Межгосударственный стандарт ГОСТ 7473-2010 «Смеси бетонные. Технические условия».
28. Межгосударственный стандарт ГОСТ 10180-2012 «Методы определения прочности по контрольным образцам».
29. Межгосударственный стандарт ГОСТ 29167-91 «Бетоны. Методы определения характеристики трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении».

## REFERENCES

1. Smirnova O.M., Haritonov A.M. Prochnostnye i deformativnye svoystva fibrobetona s makrofibroj na osnove poliolefinov [Strength and strain-stress properties of fiber concrete with macro-fiber on the basis of polyolefins] *Stroitel'nye materialy*. 2018. No. 12. Pp. 44-49. (rus)
2. Sun X., Gao Z., Cao P., Zhou C. Mechanical properties tests and multiscale numerical simulations for basalt fiber reinforced concrete. *Construction and building materials*. 2019. No. 202. Pp. 58-72.
3. Xue Q., Zhang J., He J., Ta J., Ramze E. Experimental study of fracture properties for basalt-fiber-reinforced concrete. *Harbin Gongcheng Daxue Xuebao*. 2016. No. 8. Pp. 1027-1033.

4. Afroz M., Patnaikuni I., Venkatesan S. Chemical durability and performance of modified basalt fiber in concrete medium. *Construction and building materials*. 2017. Vol.154. Pp. 191-203.
5. Okol'nikova G.E., Novikov N.V., Starchevskaya A.YU., Pronin G.S. Vliyanie bazal'tovoj fibry na prochnost' betona [Impact of basalt fiber on concrete strength] *Sistemnye tekhnologii*. 2019. No. 2 (31). Pp. 37-40. (rus)
6. Zorla E., Ipbuker C., Tkaczyk A.H., Kovaljov S., Kiisa M., Biland A., Gulik V. Optimization of basalt fiber in concrete composite for industrial application in Estonia. *Fresenius environmental bulletin*. 2016. No. 1. Pp. 355-364.
7. Smirnova O.M., Korposh R.V. Dispersnoe armirovanie dlya polucheniya vysokokachestvennogo betona [Fiber-reinforcement for production of high-performance concrete] *Vestnik nauki i obrazovaniya severo-zapada Rossii*. 2017. No. 4. Pp. 57-61. (rus)
8. SHlyahova E.I., Levchuk N.V. Primeneniya bazal'tovogo volokna v betonnyh kompozicionnyh sistemah [Application of basalt fiber in composite concrete systems] *Resursoenergoeffektivnye tekhnologii v stroitel'nom komplekse regiona*. 2018. No. 10. Pp. 170-174. (rus)
9. CHiadighikaobi P.CH., Emiri D.A. Bazal'tovoe volokno: ustranenie treshchin v betone [Basalt chopped fiber: a solution to cracks in concrete] *Nauka i biznes: puti razvitiya*. 2018. No. 11 (89). Pp. 129-132. (rus)
10. SHuldyakov K.V., Kramar L.YA., Trofimov B.YA., Mamaev N.A. Vliyanie dobavki "mikrokremnezem-polikarboksilatnyj superplastifikator" na gidratatsiyu cementa, strukturu i svojstva cementnogo kamnya [Influence of the polycarboxylate superplasticizer - microsilica additive on the hydration, structure and properties of cement] *Cement i ego primenenie*. 2013. No. 2. Pp. 114-118. (rus)
11. Radcig V.A., Ishchenko A.A. Uglerod v kremnezeme [Carbon in silica] *Kinetics and catalysis*. 2011. No. 2. Pp. 325-339. (rus)
12. Bily P., Fladr J., Chylik R., Vrablik L., Hrbek V. Vliyanie processa zameshcheniya cementa i gomogenizacii na vysokoeffektivnyj beton [The effect of cement replacement and homogenization procedure on concrete mechanical properties] *Inzhenerno-stroitel'nyj zhurnal*. 2019. No. 2 (86). Pp. 46-60. (rus)
13. Potapov V.V., Gorev D.S. Rezul'taty ispytaniy eksperimental'nyh sostavov melkozernistogo betona s dobavleniem nanokremnezema i mikrokremnezema [The results of tests of the compositions of fine-grained concrete with addition of nanosilica fume and microsilica] *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*. 2019. No. 2 (86). Pp. 46-60. (rus)
14. Luo X., Weng Y., Wang S., Du J., Wang H., Xu C. Superhydrophobic and oleophobic textiles with hierarchical micro-nano structure constructed by sol-gel method. *Journal of sol-gel science and technology*. 2019. No. 3. Pp. 820-829.
15. Pisknova V.S., Novichkov R.V., Zuev B.K. Kovalentnaya i sorbcionnaya immobilizatsiya organicheskikh soedinenij na kremnezemnyh mikro- i nanochastichah i issledovanie poluchennykh sistem metodom oksitermografii [Sorption and covalent immobilization of organic compounds on a silica micro - and nanoparticles and study of the resulting systems by the method of oxythermography] *Mezhdunarodnyj studencheskij nauchnyj vestnik*. 2017. No. 5. Pp. 131. (rus)
16. Loginov S.V., SHeludyakov V.D., Storozhenko P.A., Oficerov E.N. Amorfnyj kremnezem opal-kristobalitovykh porod kak vozobnovlyаемое syr'e dlya sinteza kremnijorganicheskikh soedinenij i silikatov. CHast' 1. Beskhlornye metody sinteza kremnijorganicheskikh soedinenij. Vinilsilany [Amorphous silica opal-cristobalite rocks as renewable raw material for the synthesis of organosilicon compounds and silicates. Part 1. Chlorine-free methods for the synthesis of organosilicon compounds. Vinylsilanes] *Butlerov Communications*. 2010. No. 13. Pp. 1-17. (rus)
17. Interstate Standard GOST 31108-2016 «Common cements. Specifications».
18. Interstate Standard GOST 30515-2013 «Cements. General specifications».
19. Interstate Standard GOST 310.1-76 «Cements. Test methods. General».
20. Interstate Standard GOST 310.4-81 «Cements. Methods of bending and compression strength determination».
21. Interstate Standard GOST 8735-88 «Sand for construction work. Testing methods».
22. Interstate Standard GOST 8736-2014 «Sand for construction works. Specifications».
23. Interstate Standard GOST 30108-94 «Building materials and elements. Determination of specific activity of natural radioactive nuclei».
24. Interstate Standard GOST 8267-93 «Crushed stone and gravel of solid rocks for construction works. Specifications».
25. Interstate Standard GOST 23732-2011 «Water for concrete and mortars. Specifications».
26. Interstate Standard GOST 24211-2008 «Admixtures for concretes and mortars. General specifications».
27. Interstate Standard GOST 7473-2010 «Fresh concrete. Specifications».
28. Interstate Standard GOST 10180-2012 «Concretes. Methods for strength determination using reference specimens».
29. Interstate Standard GOST 29167-91 «Concretes. Methods for determination of fracture toughness characteristics».

**Информация об авторах**

**Ткач Евгения Владимировна**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»,  
г. Москва, Россия,  
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных материалов и материаловедения.  
E-mail: [ev\\_tkach@mail.ru](mailto:ev_tkach@mail.ru)

**Темирканов Руслан Ильясович**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет»,  
г. Москва, Россия,  
аспирант кафедры строительных материалов и материаловедения.  
E-mail: [profit288@gmail.com](mailto:profit288@gmail.com)

**Information about authors**

**Tkach Evgeniya V.**

National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia,  
doctor in tech. sc., prof., prof. of the dep. of building materials and materials science.  
E-mail: [ev\\_tkach@mail.ru](mailto:ev_tkach@mail.ru)

**Temirkanov Ruslan I.**

National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia,  
postgraduate student of the dep. of building materials and materials science.  
E-mail: [profit288@gmail.com](mailto:profit288@gmail.com)

Н.Н. ФОМИНА<sup>1</sup>, А.Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1</sup>, В.Г. ФОМИН<sup>1</sup><sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия

## ДИСПЕРСНОСТЬ ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

**Аннотация.** Критерием, позволяющим оценить качество пигмента, может быть развернутая характеристика его дисперсности. Исследованы параметры дисперсности двух марок пигментного диоксида титана: из дорогого и доступного ценовых диапазонов. Применялся метод лазерной дифракции.

Установлено, что большая часть массы (объема) частиц исследованных пигментов имеет размеры вне эффективного с точки зрения рассеивающей способности диапазона. Пигменты имеют близкое количество частиц с размерами в эффективном диапазоне (в интервале 0,19-0,25 мкм). Наивероятнейший размер частиц более дешевого пигмента соответствует области оптимального размера частиц, а у дорогостоящего пигмента - ниже оптимальных значений. В обоих исследованных марках пигмента присутствуют наночастицы размерами менее 115 нм. Их объемное (или массовое) содержание не менее 1,5%; или не менее 7% от общей удельной поверхности всех частиц пигмента. Необходимы исследования зависимостей долговечности пигментированных лакокрасочных покрытий от наличия и содержания наноразмерных частиц.

**Ключевые слова:** пигментный диоксид титана, лазерная дифракция, дисперсность, рассеивающая способность, средний размер частиц.

N.N. FOMINA<sup>1</sup>, A.R. ISMAGILOV<sup>1</sup>, V.G. FOMIN<sup>1</sup><sup>1</sup> Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Saratov, Russia

## TITANIUM PIGMENT DIOXIDE DISPERSITY

**Abstract.** The criterion for assessing the quality of the pigment may be a detailed characteristic of its dispersion. The dispersion parameters of two grades of pigment titanium dioxide were studied: from an expensive and affordable price range. The method of laser diffraction was used.

It has been established that most of the mass (volume) of particles of the studied pigments has sizes outside the effective range from the point of view of scattering power. Pigments have a close number of particles with sizes in the effective range (in the range of 0.19-0.25 microns). The most probable particle size of the cheaper pigment corresponds to the region of the optimum particle size, while that of the expensive pigment is below the optimal values. In both investigated brands of pigment there are nanoparticles with sizes less than 115 nm. Their volumetric (or mass) content is not less than 1.5%; or at least 7% of the total specific surface area of all pigment particles. Studies are needed on the dependences of the durability of pigmented coatings on the presence and content of nanosized particles.

**Keywords:** pigment titanium dioxide, laser diffraction, dispersion, scattering power, average particle size.

### 1 Введение

Диоксид титана, предназначенный для пигментирования лакокрасочных материалов, выпускается промышленностью в виде микродисперсных порошков, различающихся содержанием основного компонента (TiO<sub>2</sub> рутильной модификации), наличием или отсутствием поверхностной обработки, степенью белизны, укрывистостью, разбеливающей способностью и рядом других параметров. Одной из важнейших характеристик пигментного диоксида титана является его дисперсность, которая указывается производителями или через наибольший и средний размеры частиц в мкм, или через остаток на сите с ячейкой 0,045 мм в процентах (по ГОСТ 9808). Производители лакокрасочных материалов при выборе белого пигмента принимают во внимание само наличие технической документации на него, а не на

значения перечисленных технических параметров, так как уровень их близок у разных производителей. Решение о выборе того или иного пигмента, в большинстве случаев, основывается на балансе между стоимостью, брендом и степенью доверия к нему, а также сложившимися отношениями между производителями пигмента и краски.

В результате, зачастую складывается такая ситуация, что в рядовую интерьерную краску вводится высококачественный пигмент, хотя и не предполагается длительной эксплуатации самого лакокрасочного покрытия, т.к. интерьер достаточно быстро морально устаревает. Бывает и обратная ситуация, когда в попытке сэкономить, в фасадную краску (например, для получения покрытий в системе «мокрых» фасадов) вводится низкокачественный пигмент. Декоративно-защитные свойства покрытий быстро ухудшаются, а ремонт фасадных систем обходится несоизмеримо дороже.

Необходимы критерии, позволяющие оценить качество пигмента, помимо доверия к бренду и вере «на слово» производителю. Таким критерием может быть развернутая характеристика дисперсности пигмента, т.к. именно она во многом определяет и реологию композиции, и укрывистость краски, и декоративные свойства и долговечность покрытия [1-5].

Представленная работа нацеливалась на исследование параметров дисперсности пигментного диоксида титана и анализе взаимосвязи этих параметров со свойствами лакокрасочных композиций и покрытий.

## 2 Методы

Пигментный диоксид титана представлен на российском рынке такими брендами, как Ti-Pure, Tiona, Tioxide, Kronos, Kemira, Lomon, TiOx и др. Пигмент получают переработкой по сульфатному или хлоридному способу титансодержащих минералов и руд.

В исследовании использовались две марки пигментов из различных ценовых диапазонов: в дорогом – TiO<sub>2</sub>№1, в доступном - TiO<sub>2</sub>№2. Оба образца, по данным производителей, имеют поверхностную неорганическую (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>) и органическую обработку. Дисперсность для TiO<sub>2</sub>№1 указана производителем через средний размер частиц и составляет 0,2 мкм, а для TiO<sub>2</sub>№2 - через остаток на сите с ячейкой 0,045 мм и составляет не более 0,003%. Из порошков пигментов приготавливались навески на аналитических весах.

Параметры дисперсности определялись с помощью метода лазерной дифракции, который в соответствии с ГОСТ Р 55723 рекомендован для анализа частиц диаметром более 40 нм, имеющих близкую к сферической форму. Исследование проводилось с помощью лазерного анализатора Horiba LA 300 (диапазон измерения частиц от 100 нм до 600 мкм). В качестве источника света использовался лазерный диод с длиной волны 650 нм. Расчет распределения частиц по размерам осуществлялся по измеренной зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Количество повторов составляло 30 измерений на каждый образец.

Подготовка образцов пигментов проводилась диспергированием в дистиллированной воде. Фиксировалось начальное распределение частиц (сразу после перемешивания в воде), а затем после с кратковременного (в течение 2...3 мин) ультразвукового (УЗ) воздействия, т.е. после стабилизации гистограммы рассеяния.

## 3 Результаты и обсуждение

Математическая обработка экспериментальных данных представлена в таблице 1. Рассчитаны:

- Суммарный процент частиц условно нанометрового диапазона (частицы размерами менее 0,115 мкм) (столбец 2);
- Суммарный процент частиц с оптимальными размерами с точки зрения рассеивающей способности (частицы размерами в диапазоне 0,197-0,259 мкм) (столбец 4);
- Средний размер частиц, с учетом неидеальности их геометрической формы, определяемый программным обеспечением прибора (приведено до скобок в столбце

- 7); также математическое ожидание среднего размера частиц, с предположением их идеальной шарообразной формы (приведено в скобках в столбце 7);
- Медиана, т.е. значение размера частиц, которое разделяет распределение точно на две равные части - 50% частиц меньше этого размера, а 50% - больше (столбец 8);
  - Мода, т.е. значение размера частиц, который в представлен в наибольшем количестве - максимальная точка кривой распределения, другими словами, вероятнейший размер частиц (значение, рассчитанное программным обеспечением прибора, приведено до скобок в столбце 9; там же в скобках приведены значения в соответствии с гистограммой распределения, причем, для бимодальных гистограмм указаны две максимальные точки);
  - Количество агломерированных частиц (столбец 10), которое рассчитывалось для гистограмм бимодального распределения, суммированием общего количества частиц с размерами, соответствующими правому максимуму на гистограмме распределения.

Обращаем внимание, что под процентным количеством частиц в этой работе мы будем иметь ввиду процент объема (или массы, так как плотность частиц в нашем случае - величина постоянная) частиц, по отношению к общему объему (массе).

Таблица 1 - Анализ распределения частиц по размерам

Вид пигмента и наличие диспергирующего воздействия	Количество частиц размерами, мкм, в % от общего объема (массы)					Среднее значение (мат. ожидание), мкм	Медиана, мкм	Мода, мкм	Агломераты, % от общего объема (массы)
	Менее 1,0								
	Менее 0,115	0,115-0,197	0,197-0,259	0,259-1,005	1,005-10,0				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiO <sub>2</sub> №1, начальное (бимодальная гистограмма)	2,8	19,5	5,9	43,9	27,9	0,726 (0,777)	0,688	0,941 (0,150 и 1,005)	65,0
TiO <sub>2</sub> №1, после УЗ воздействия	3,7	31,2	14,8	47,7	2,6	0,351 (0,375)	0,260	0,141 (0,150)	-
TiO <sub>2</sub> №2 начальное (бимодальная гистограмма)	1,0	11,2	4,1	36,9	46,8	1,039 (1,112)	0,957	1,0756 (0,150 и 1,151)	79,0
TiO <sub>2</sub> №2, после УЗ воздействия	1,5	22,6	14,4	56,4	5,1	0,421 (0,451)	0,325	0,241 (0,259)	-

Лакокрасочное покрытие является типичным матричным композитом, в котором теоретически мы можем идентифицировать: матрицу, состоящую из полимера, дисперсные фазы минеральных частиц – наполнителя и пигмента. Также возможно наличие еще одной дисперсной газообразной фазы – воздушных пор, которые могут образовываться при повышенной склонности к пенообразованию, например, при отсутствии пеногасителя в рецептуре лакокрасочной композиции.

Падающий на лакокрасочное покрытие свет одновременно и поглощается, и рассеивается покрытием. В соответствии с классической теорией Густава Ми рассеяние света частицей, встроенной в матрицу, обусловлено отражением, преломлением и дифракцией. Величина рассеяния зависит показатели преломления частицы и матрицы, размера частицы и длины волны падающего света. Причем рассеяние максимально, когда существует большая разница в показателях преломления и когда размер частиц и длина волны света близкого (но не равного) размера [6-8 и др.].

В структуре лакокрасочного покрытия полимерная матрица имеет показатель преломления, близкий к 1,5. У частиц дисперсных фаз показатели преломления следующие: у наполнителя - в интервале 1,45-1,75, у пигментного диоксида титана - 2,7 (для рутильной модификации), у воздушных пор – близкий к 1,0. Соответственно, рассеяние света в

покрытии обеспечивается преимущественно частицами пигмента. Дисперсность последнего во многом определяет величину рассеяния [1-5].

Полидисперсность. Полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют о полидисперсности исследованных пигментов, что согласуется с [2]. В то же время имеются данные, полученные при помощи электронной микроскопии [6], об узком диапазоне размеров частиц пигментного диоксида титана.

Склонность к агломерации. Рассеивающий объем пигментной частицы больше, чем ее физический объем из-за дифракционной составляющей рассеяния. Поэтому отдельные частицы, причем стоящие на некотором расстоянии друг от друга, эффективнее рассеивают свет, так как их рассеивающие объемы не перекрываются. С этой позиции очень важно, чтобы частицы пигмента были хорошо разделены, а не агломерированы [1, 6].

В нашем случае, при механическом диспергировании (перемешивании) пигментов в воде, очевидно, часть их агломерируется. При УЗ-воздействии на систему агломераты разбиваются. Функция распределения частиц пигментов на начальном этапе, без УЗ-воздействия, носит бимодальный характер, и большая часть пигмента находится в агломерированном состоянии (см. столбец 10 табл. 1). В процессе УЗ-воздействия гистограмма распределения образцов постепенно перестраивается, и функция распределения принимает уномодальный вид, а ее максимум сдвигается в область меньших размеров частиц. Если сравнивать склонность к агломерации двух исследованных пигментов между собой, то явно видна большая склонность к агломерации пигмента  $TiO_2\text{№}2$ .

Далее будем рассматривать полученные нами экспериментальные данные о характере распределения частиц по размерам только после УЗ-воздействия.

Средний размер частиц и % частиц в оптимальном диапазоне размеров. В научных источниках приводятся разнообразные данные о среднем размере частиц пигментного диоксида титана, что, вероятно, обусловлено различиями в исследуемых марках пигментов, а также в различных методиках исследований. Так, средний размер частиц пигментного диоксида титана, по данным [9], определенный с помощью лазерного анализатора HORIBA LA-950 (диапазон измерения от 10 нм до 3 мм), составил 8,52 мкм, а после УЗ диспергирования в воде в течение 5 минут – 2,04 мкм. В [10] указана дисперсность пигментного диоксида титана анатазной модификации – 0,28 мкм. Образец пигмента рутильной модификации, исследованный в [11], имеет средний диаметр частиц, измеренный методом электронной микроскопии,  $0,23\pm 0,02$  мкм.

В соответствии с полученными нами экспериментальными данными, у пигмента  $TiO_2\text{№}1$  средний размер частиц 0,351 мкм против 0,2 мкм, указанных производителем. Мы ни в коей мере не опровергаем данные, указанные производителем, т.к. каждый метод определения размеров частиц основывается на измерении различных характеристик частицы: максимального или, наоборот, минимального линейного размера, объема, площади поверхности и др. Соответственно, и результаты будут разными. Очевидно, что можно сравнивать только результаты измерений, где один и тот же материал проанализирован одним и тем же методом. В нашем случае – средний размер частиц представляет собой математическое ожидание, рассчитанное с учетом естественной неидеальности формы частиц, и число 0,351 мкм в сущности говорит о том, что в среднем частицы пигмента по объему эквивалентны сфере с таким диаметром. Для пигмента  $TiO_2\text{№}2$  средний размер частиц по нашим данным составляет 0,421 мкм (производителем средний размер частиц не указан).

Однако, так как мы имеем дело с пигментами, нас интересуют в первую очередь частицы, размеры которых близки к половине длины волны видимого света, потому что именно они обладают максимальной рассеивающей способностью [1, 6 и др.]. Частицы как большего, так и меньшего размера, будут менее эффективно рассеивать свет, т.е. хуже выполнять свою основную функцию. Т.к., длина волны видимого света 380-760 нм (наибольшая чувствительность глаза при 560 нм), соответственно, оптимальный размер

частиц пигментов – 0,19-0,38 мкм. В [1] указывается максимальная рассеивающая способность для частиц с размерами 0,25-0,33 мкм; в [6] – 0,25 мкм. В [6] выполнен расчет рассеивающей способности частицы пигментного диоксида титана как функции размера частицы, и приводится оптимальный размер частиц для рассеяния света – 0,25 мкм.

В нашем случае, для обоих исследованных пигментов количество частиц в этом, наиболее интересующем нас диапазоне, приблизительно равно: 14,8% - у пигмента  $TiO_2$ №1, 14,4% - у пигмента  $TiO_2$ №2. Для каждого из исследованных пигментов большая часть частиц крупнее оптимального размера, на что указывает значение медианы - 0,260 мкм - у пигмента  $TiO_2$ №1 и 0,325 мкм - у пигмента  $TiO_2$ №2. А вот вероятнейший размер частиц у пигмента  $TiO_2$ №2 как раз соответствует области оптимального размера частиц – значение моды для него составляет 0,241 мкм. Вероятнейший размер частиц у пигмента  $TiO_2$ №1 ниже оптимальных значений – 0,141 мкм.

Поэтому сам показатель среднего размера частиц, хотя и удобен для понимания, но не всегда корректно отражает оптимальность размера частиц. На наш взгляд, информативнее именно количество частиц с размерами в оптимальном диапазоне и вероятнейший размер частиц.

Наночастицы диоксида титана. Известно [1, 3, 12], что диоксид титана практически не поглощает видимый свет, но является сильным поглотителем ультрафиолетового, который лежит за пределами видимого спектра. Данный факт и обуславливает высокий показатель преломления диоксида титана в видимой области спектра. Это следует из закона аномальной дисперсии Кундта, в соответствии с которым показатель преломления материала на стороне с более короткой длиной волны сильной полосы поглощения является аномально низким, а на стороне с большей длиной волны - аномально высоким. Вследствие сильного поглощения ультрафиолета частицы диоксида титана в полимерной матрице могут вызывать фотокаталитическую деструкцию [13]. Применительно к лакокрасочному покрытию, с одной стороны, это крайне нежелательный процесс, приводящий к разрушению полимерной матрицы. С другой стороны – частицы диоксида титана, находясь в поверхностном слое покрытия и поглощая ультрафиолет, препятствуют проникновению его вглубь и защищая глубинные слои [6].

В [14-16] отмечается большая фотокаталитическая активность наночастиц диоксида титана, по сравнению с микродисперсными частицами.

В исследованных нами образцах пигментов присутствуют частицы диоксида титана нанодисперсного диапазона, размерами менее 115 нм. Их объемное (или массовое) содержание 3,7% - у пигмента  $TiO_2$  №1; 1,5% - у пигмента  $TiO_2$ №2. Но если рассматривать их удельную поверхность, то наночастицы пигмента  $TiO_2$ №1 составят не менее 14%, а пигмента  $TiO_2$  №2 – не менее 7% от общей удельной поверхности всех частиц этого пигмента. Важно отметить, что при УЗ-воздействии в процессе диспергирования пигмента в воде количество наночастиц существенно увеличивается, т.к. разбиваются не только крупные агломераты, но и все агломерированные частицы. Также следует отметить, что наночастицы могут выступать в роли разделителей микродисперсных частиц, улучшая рассеивающую способность последних. Однако, случайное распределение наночастиц малоэффективно для этих целей [6, 17].

#### 4 Выводы

1. Исследованные пигментные марки диоксида титана полидисперсны.
2. При совмещении с водой без дополнительного диспергирующего воздействия частицы пигментов агломерируются, процент агломерированных частиц составляет не менее 65%, что зависит от качества поверхностной органической обработки, и в этом плане более дорогостоящий пигмент качественнее.
3. Большая часть массы (объема) частиц исследованных пигментов имеет размеры вне эффективного с точки зрения рассеивающей способности диапазона размеров.

4. Оба исследованных пигмента имеют близкое количество частиц с размерами в эффективном диапазоне, т.е. порядка 14,5% частиц размерами в интервале 0,19-0,25 мкм; несмотря на более низкое среднее значение размера частиц, вероятнейший размер частиц дешевого пигмента соответствует области оптимального размера частиц и составляет 0,241 мкм. Вероятнейший размер частиц у дорогостоящего пигмента ниже оптимальных значений – 0,141 мкм; необходимы исследования зависимостей укрупненности пигментов от размера частиц меньше и больше эффективного диапазона.

5. В обоих исследованных марках пигмента присутствуют наночастицы размерами менее 115 нм; при дополнительном диспергировании количество наночастиц увеличивается; необходимы исследования зависимостей долговечности лакокрасочных покрытий от их наличия и содержания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. - Л.: Химия, 1987. 200 с.
2. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: ООО «ПэйнтМедиа», 2007. 237 с.
3. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители: состав, производство, свойства и анализ. Пер. с англ. Изд. 2-е перераб.; под ред. Э.Ф. Ицко. - СПб.: Профессия, 2007. 526 с.
4. Loganina V.I. Increasing the Durability of Paint and Varnish Coatings in Building Products and Construction (Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering). Woodhead Publishing. 2019. 202 p.
5. Oyarzún J.M. Pigment Processing. Physico-Chemical Principles. - Hanover: Vincentz Network, 2015. 234 p.
6. Diebold M.P. Optimizing the benefits of TiO<sub>2</sub> in paints // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2020. Vol. 17. pp. 1-17.
7. Jacucci G., Bertolotti J., Vignolini S. Role of Anisotropy and Refractive Index in Scattering and Whiteness Optimization // *Advanced Optical Materials*. 2019. 1900980.
8. Liang Y., Qiao B., Wang T.J., Goa H.Yu.K. Effects of Porous Films on the Light Reflectivity of Pigmentary Titanium Dioxide Particles // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 387 (581).
9. Морозова Н.Н., Майсурадзе Н.В., Галиев И.И. Исследование влияния среды на степень диспергирования диоксида титана // *Вестник технологического университета*. 2017. Т.20. №6. С. 71-75.
10. Лукутцова Н.П., Постникова Н.П., Соболева Г.Н., Ротарь Д.В., Оглоблина Е.В. Фотокаталитическое покрытие на основе добавки нанодисперсного диоксида титана // *Строительные материалы*. 2015. №11. С. 5-7.
11. Farrokhpay S., Morris G.E., Fornasiero D. Titania Pigment Particles Dispersion in Water-Based Paint Films // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2006. Vol. 3. No. 4. pp. 275-276.
12. Горощенко Я.Г. Химия титана. - Киев: Наукова думка, 1972. 415 с.
13. Андрищенко Е.А. Светостойкость лакокрасочных покрытий. - М.: Химия, 1986. 192 с.
14. Глухова О.Е., Гороховский А.В., Жуков Н.Д., Климов Б.Н., Штыков С.Н., Щёголев С.Ю. Основы наноиндустрии - Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2009. 374 с.
15. Морозов А.Н., Михайличенко А.И. Исследование влияния геометрических размеров нанотрубок TiO<sub>2</sub> на их фотокаталитическую активность // *Химическая промышленность сегодня*. 2013. №10 С. 3-9.
16. Хела Р., Боднарова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO<sub>2</sub> в бетоне // *Строительные материалы*. 2015. №2. С. 77-81.
17. Diebold M.P. A Monte Carlo Determination of the Effectiveness of Nanoparticles as Spacers for Optimizing TiO<sub>2</sub> Opacity // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2011. Vol. 8 (5). pp. 541-552.

## REFERENCES

1. Ermilov P.I., Indejkin E.A., Tolmachev I.A. Pigmenty i pigmentirovannye lakokrasochnye materialy [Pigments and pigmented paints]. Leningrad: Chemistry, 1987. 200 p. (rus)
2. Myuller B., Pot U. Lakokrasochnye materialy i pokrytiya. Principy sostavleniya receptur [Paints and coatings. Recipe Guidelines] Moscow: PejntMedia, 2007. 237 p. (rus)
3. Frejtag V., Stojе D. Kraski, pokrytiya i rastvoriteli: sostav, proizvodstvo, svojstva i analiz [Paints, Coatings and Solvents: Composition, Production, Properties and Analysis]. St. Petersburg: Professiya, 2007. 526 p. (rus)
4. Loganina V.I. Increasing the Durability of Paint and Varnish Coatings in Building Products and Construction (Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering). Woodhead Publishing. 2019. 202 p.
5. Oyarzún J.M. Pigment Processing. Physico-Chemical Principles. Hanover: Vincentz Network, 2015. 234 p.
6. Diebold M.P. Optimizing the benefits of TiO<sub>2</sub> in paints. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2020. Vol. 17. Pp. 1-17.

7. Jacucci G., Bertolotti J., Vignolini S. Role of Anisotropy and Refractive Index in Scattering and Whiteness Optimization. *Advanced Optical Materials*. 2019. 1900980.
8. Liang Y., Qiao B., Wang T.J., Goa H.Yu.K. Effects of Porous Films on the Light Reflectivity of Pigmentary Titanium Dioxide Particles. *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 387 (581).
9. Morozova N.N., Majsuradze N.V., Galiev I.I. Issledovanie vliyaniya sredy na stepen dis-pergirovaniya dioksida titana [Study of the influence of the medium on the degree of dispersion of titanium dioxide]. *University of Technology Herald*. 2017. Vol.20. No6. Pp. 71-75. (rus)
10. Lukutcova N.P., Postnikova N.P., Soboleva G.N., Rotar' D.V., Ogloblina E.V. Fotokatali-ticheskoe pokrytie na osnove dobavki nanodispersnogo dioksida titana [Photocatalytic coating based on the addition of nanosized titanium dioxide]. *Stroymaterialy*. 2015. No 11. Pp. 5-7. (rus)
11. Farrokhpay S., Morris G.E., Fornasiero D. Titania Pigment Particles Dispersion in Water-Based Paint Films. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2006. Vol. 3. No. 4. Pp. 275-276.
12. Goroshchenko Ya.G. Himiya titana [Chemistry of titanium]. - Kiev: Naukova dumka, 1972. 415 p. (rus)
13. Andryushchenko E.A. Svetostojkost' lakokrasochnyh pokrytij [Lightfastness of paint coatings]. Moscow: Chemistry, 1986. 192 p. (rus)
14. Gluhova O.E., Gorohovskij A.V., Zhukov N.D., Klimov B.N., Shtykov S.N., Shchyogolev S.Yu. Os-novy nanoindustrii [Nanoindustry basics]. Saratov: Saratov State University, 2009. 374 p. (rus)
15. Morozov A.N., Mihajlichenko A.I. Issledovanie vliyaniya geometricheskikh razmerov nano-trubok TiO<sub>2</sub> na ih fotokataliticheskuyu aktivnost' [Study of the effect of the geometric dimensions of TiO<sub>2</sub> nanotubes on their photocatalytic activity]. *Chemical industry today*. 2013. No10. Pp. 3-9. (rus)
16. Hela R., Bodnarova L. Issledovanie vozmozhnosti testirovaniya effektivnosti fotokata-liza TiO<sub>2</sub> v betone [Study of the possibility of testing the effectiveness of TiO<sub>2</sub> photocatalysis in concrete]. *Stroymaterialy*. 2015. No2. Pp. 77-81. (rus)
17. Diebold M.P. A Monte Carlo Determination of the Effectiveness of Nanoparticles as Spacers for Optimizing TiO<sub>2</sub> Opacity. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2011. Vol. 8 (5). Pp. 541-552.

### Информация об авторах

#### **Фомина Наталья Николаевна**

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
г. Саратов, Россия,  
кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Строительные материалы и технологии».  
E-mail: [fominanani@yandex.ru](mailto:fominanani@yandex.ru)

#### **Исмагилов Артур Раельевич**

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
г. Саратов, Россия, аспирант.  
E-mail: [art-mill94@mail.ru](mailto:art-mill94@mail.ru)

#### **Фомин Владимир Геннадиевич**

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
г. Саратов, Россия,  
кандидат физико-математических наук, доц., доцент кафедры «Прикладная математика и системный анализ».  
E-mail: [foma777@rambler.ru](mailto:foma777@rambler.ru)

### Information about authors

#### **Fomina Natalya N.**

Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Saratov, Russia,  
candidate in tech. sc., docent, associated prof. of the dep. of building materials and technology.  
E-mail: [fominanani@yandex.ru](mailto:fominanani@yandex.ru)

#### **Ismagilov Arthur R.**

Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Saratov, Russia,  
graduate student.  
E-mail: [art-mill94@mail.ru](mailto:art-mill94@mail.ru)

#### **Fomin Vladimir G.**

Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Saratov, Russia,  
candidate in phys.-math. sc., docent, associated prof. of the dep. of applied mathematics and systems analysis.  
E-mail: [foma777@rambler.ru](mailto:foma777@rambler.ru)

ХЫУ ТУАН ЛЕ<sup>1</sup>, В.А. ГЛАДКИХ<sup>1</sup>, Е.В. КОРОЛЕВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия**ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ ЭМИССИИ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ В ТЕХНОЛОГИИ СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОНА**

**Аннотация.** При изготовлении и укладке сероасфальтобетонных смесей протекают химические реакции, сопровождающиеся выделением токсичных газов – сероводорода и диоксида серы. Это существенно ограничивает использование серы для изготовления сероасфальтобетона. Однако применение нейтрализаторов эмиссии токсичных газов позволит решить указанную проблему. Модифицирующие добавки – нейтрализаторы, могут химически взаимодействовать с сероводородом и диоксидом серы предположительно с образованием мало- или нерастворимых соединений.

В статье представлены результаты исследования кинетики эмиссии газов сероводорода  $H_2S$  и диоксида серы  $SO_2$  в зависимости от вида нейтрализатора. Исследована эффективность в качестве нейтрализаторов, следующих химических соединений: оксид марганца, оксид цинка, оксид меди, цинк, доломит, диатомит. Проведен сравнительный анализ интенсивности выделения токсичных газов из серобитумного вяжущего, результаты которого показывают, что применение нейтрализаторов позволяет снижать эмиссию токсичных газов тем самым решается экологическая проблема использования сероасфальтобетонов.

**Ключевые слова:** сероасфальтобетон, нейтрализаторы, токсичные газы, экологическая проблема, эмиссия токсичных газов.

HUU TUAN LE<sup>1</sup>, V.A. GLADKIKH<sup>1</sup>, E.V. KOROLEV<sup>1</sup><sup>1</sup> National Research University Moscow State University of Civil Engineering (NRU MGSU), Moscow, Russia**THE EFFICIENCY OF VARIOUS TOXIC GAS EMISSION NEUTRALIZERS IN SULFUR-ASPHALT CONCRETE TECHNOLOGY**

**Abstract.** In the manufacture and installation of sulfur-asphalt concrete mixtures, chemical reactions occur, accompanied by the release of toxic gases - hydrogen sulfide and sulfur dioxide. This significantly limits the use of sulfur for the manufacture of sulfur-asphalt concrete. One of solutions for the problem above is adding neutralizing agents into the composition of the sulfur modifying converter. As neutralizing agents sulfur modifying additives chemically interact with hydrogen sulfide and sulfur dioxide to form sparingly soluble or insoluble compounds, such as manganese oxide, zinc oxide, copper oxide, zinc, dolomite, diatomite.

The kinetics of hydrogen sulfide gas ( $H_2S$ ) and sulfur dioxide ( $SO_2$ ) emissions are presented as well as their dependences on the type of neutralizer. A comparative analysis of the intensity of toxic gas emission from a sulfur-bitumen binder is carried out. A description is given of an experimental setup for determining changes in the intensity of toxic gas evolution and the effect of neutralizers. Studies of the advantages of sulfur-asphalt concrete with toxic gas emission neutralizers show that their use reduces the amount of emission of these gases and improves the environmental problem of using sulfur-asphalt concrete.

**Keywords:** Sulfur- extended asphalt concrete, neutralizers, toxic gases, environmental problem, toxic gas emissions

**1 Введение**

Асфальтобетонные покрытия часто работают в сложных условиях под воздействием эксплуатационных (нагрузки от движущегося транспорта) и погоднo-климатических факторов (температурные изменения, солнечная радиация, воздействие воды.). Эксплуатация

асфальтобетона в таких условиях приводит к образованию дефектов на дорожном покрытии. [1] Перспективным направлением в повышении долговечности дорожных покрытий является применение серы в качестве модифицирующего компонента асфальтобетонной смеси [2, 3]. Добавление серы позволяет повысить прочность материала и значительно улучшает сцепление вяжущего с поверхностью минерального заполнителя [4...7]. Асфальтобетон, модифицированный серой, получил название сероасфальтобетон, отличительной особенностью которого являются высокая прочность и устойчивость к колееобразованию [8...11]. Однако, использование серы приводит к выделению токсичных газов ( $H_2S$  и  $SO_2$ ) при производстве и укладке сероасфальтобетонных смесей. Известен способ, когда для снижения восприятия сероводорода и диоксида серы применяют различные ароматизаторы, но эти вещества только маскируют запах. Для решения этой проблемы, применяются нейтрализаторы эмиссии токсичных газов, например, оксид марганца  $MnO_2$ , оксид цинка  $ZnO$ , оксид меди  $CuO$ , цинк  $Zn$ , доломит, диатомит [12...16], которые могут химически взаимодействовать с указанными токсичными газами с образованием мало- или нерастворимых соединений.

## 2 Модели и методы

Для определения эмиссии токсичных газов использовалось серобитумное вяжущее с содержанием серы 10; 20 и 30 % по массе. Составы серобитумного вяжущего без добавления нейтрализаторов эмиссии токсичных газов принимались за контрольные. Эффект от использования рассматриваемых нейтрализаторов оценивался на образцах с добавлением 10 % нейтрализаторов от массы серы в составе вяжущего. Приготовление и исследование эмиссии токсичных газов осуществлялось на образцах битумного вяжущего при постоянной температуре равной  $140 \pm 1$  °C при постоянном перемешивании.

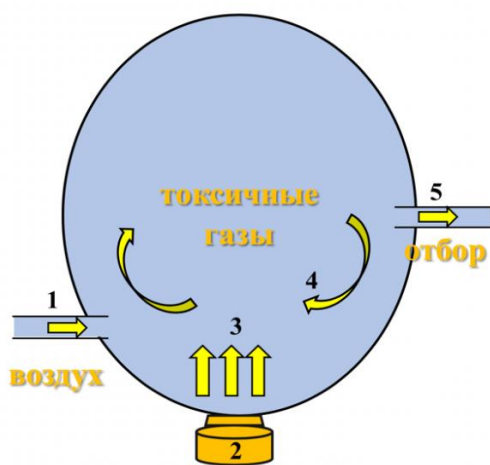


Рисунок 1 – Принципиальная схема работы установки

Определение величины эмиссии токсичных газов осуществлялось с применением разработанной установки, принципиальная схема работы которой представлена рисунке 1 и включает в себя следующие процессы: 1 – непрерывная подача воздуха в сосуд с помощью внешнего компрессора; 2 – термостатирование при заданной температуре образца в течение эксперимента с точностью до 1 °C; 3 – выделение токсичных газов при взаимодействии серы и расплава битума; 4 – смешивание выделяющихся токсичных газов с воздухом внутри сосуда; 5 – отбор объема воздуха из сосуда и подача его для измерения в газоанализатор.

Замеры концентрации токсичных газов проводились с момента добавления компонентов модифицирующей добавки в виде серы с нейтрализаторами в расплав битума каждую минуту в течение 1 часа.

## 3 Результаты исследования и их анализ

Результаты определения влияния нейтрализаторов на интенсивность выделения токсичных газов представлены на рисунках 2, 3 и 4.

Анализ зависимостей влияния содержания серы на эмиссию токсичных газов (рисунок 2) показывает, что увеличение количества серы закономерно приводит к увеличению объема выделения сероводорода и диоксида серы.

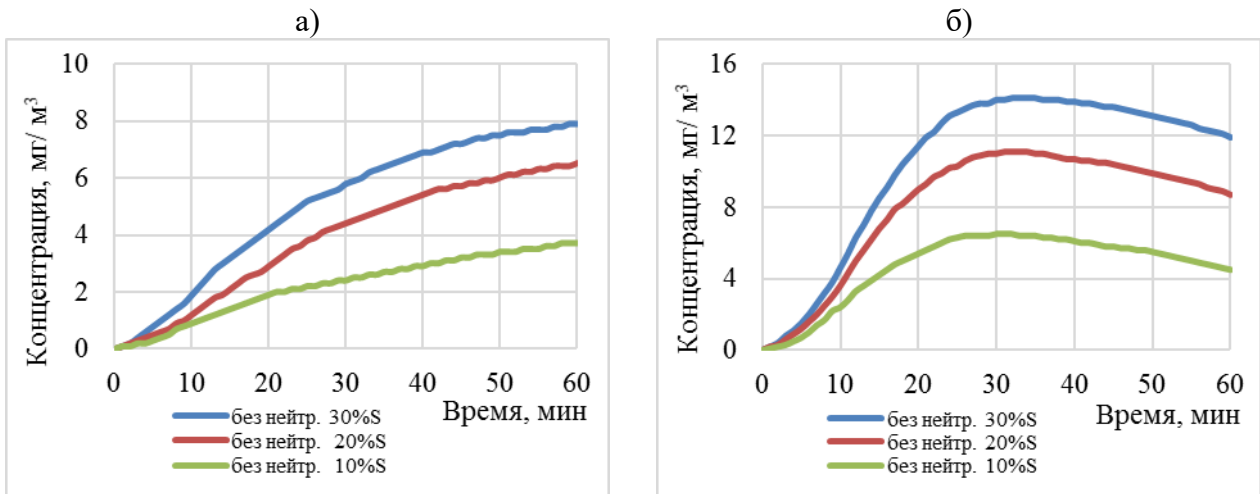


Рисунок 2 – Результаты исследования эмиссии токсичных газов:  
а) – сероводорода  $H_2S$ ; б) – диоксида серы  $SO_2$

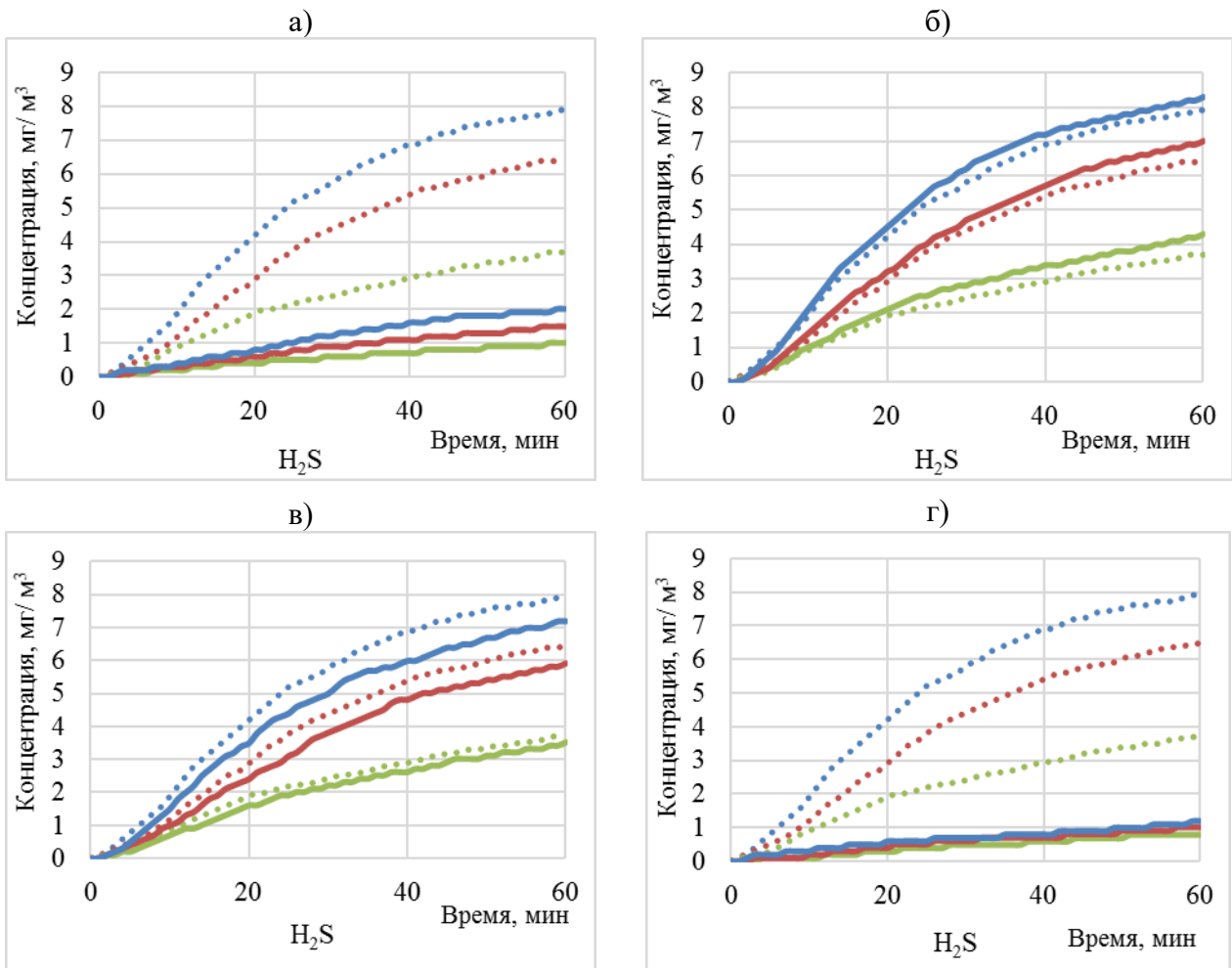
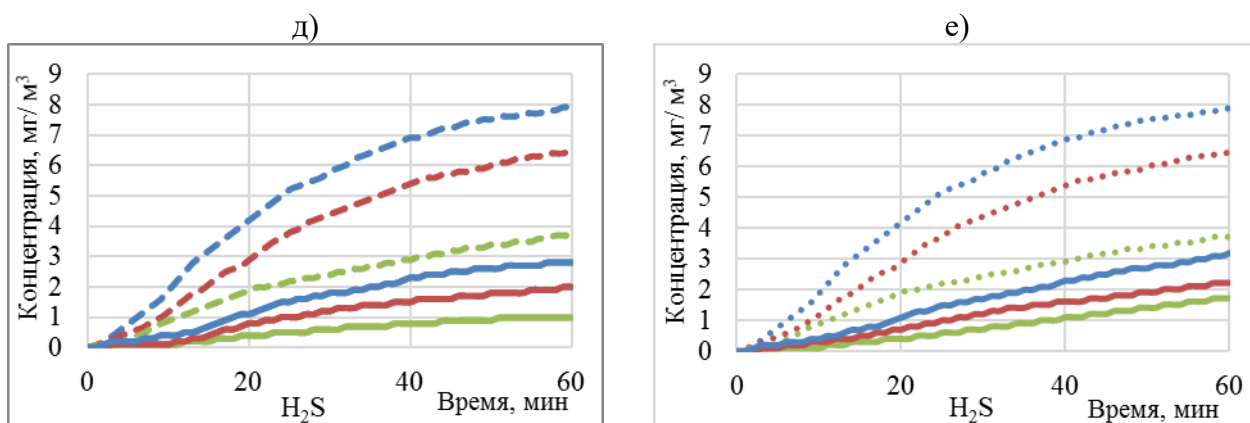


Рисунок 3 – Результаты исследования кинетики эмиссии сероводорода  $H_2S$  в зависимости от вида нейтрализатора: а) –  $CuO$ ; б) –  $ZnO$ ; в) –  $Zn$ ; г) –  $MnO_2$ ; д) – доломит; е) – диатомит.

- — — — — эмиссия сероводорода ( $H_2S$ ), в отсутствии нейтрализаторов, при введении 10% серы;
- — — — — то же, при введении 20% серы;
- — — — — то же, при введении 30% серы;
- — — — — эмиссия сероводорода ( $H_2S$ ), в присутствии нейтрализаторов, при введении 10% серы;
- — — — — то же, при введении 20% серы;
- — — — — то же, при введении 30% серы.



Продолжение рисунка 3

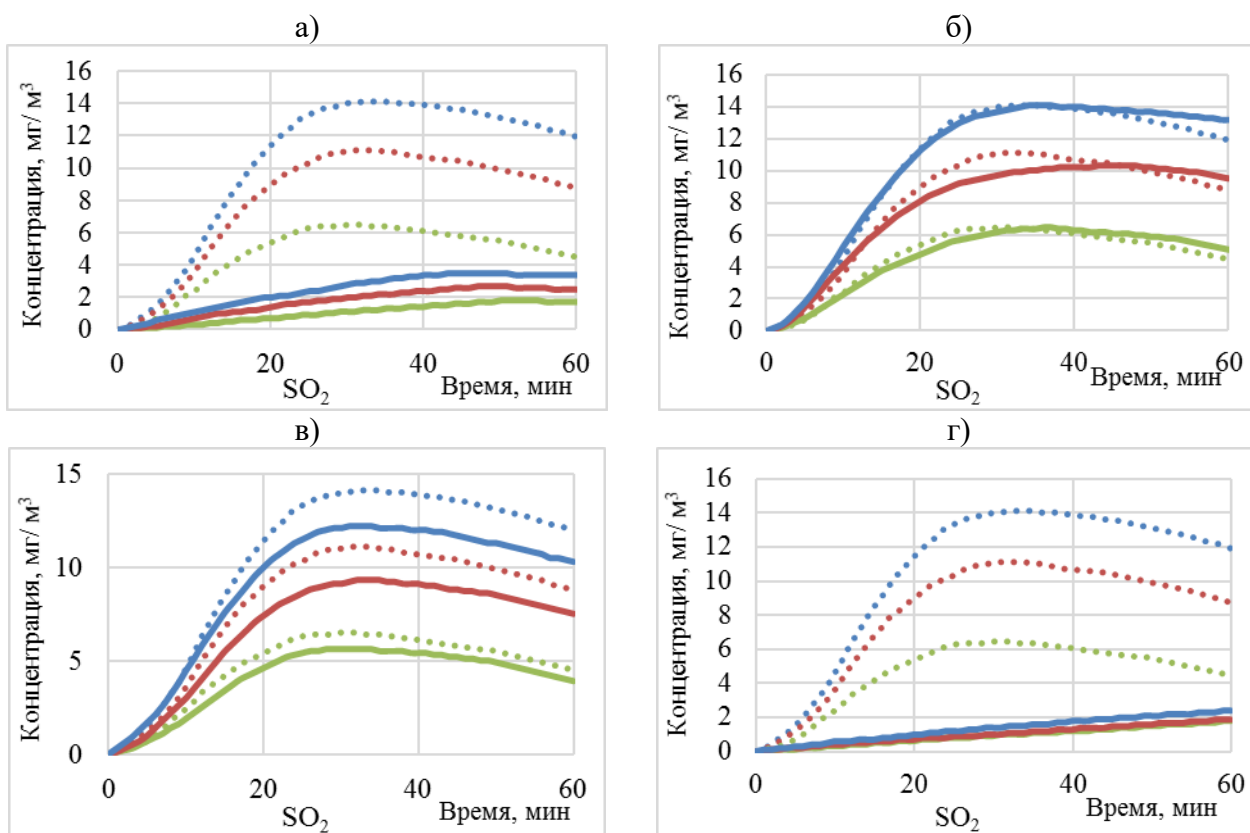
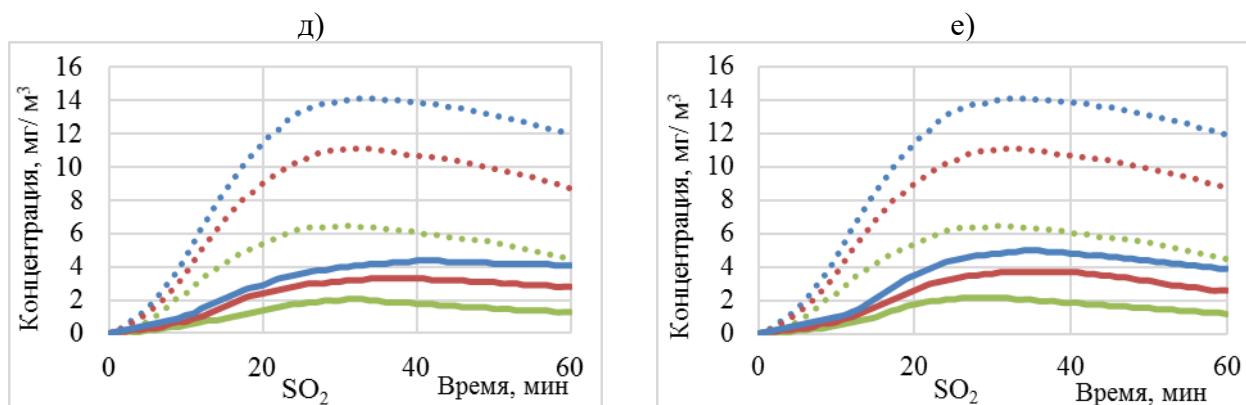


Рисунок 4 – Результаты исследования кинетики эмиссии диоксида серы  $SO_2$  в зависимости от вида нейтрализатора: а) –  $CuO$ ; б) –  $ZnO$ ; в) –  $Zn$ ; г) –  $MnO_2$ ; д) – доломит; е) – диатомит

- — — — — эмиссия диоксида серы ( $SO_2$ ), в отсутствие нейтрализаторов, при введении 10% серы;
- — — — — то же, при введении 20% серы;
- — — — — то же, при введении 30% серы;
- — — — — эмиссия диоксида серы ( $SO_2$ ), в присутствии нейтрализаторов, при введении 10% серы;
- — — — — то же, при введении 20% серы;
- — — — — то же, при введении 30% серы;



Продолжение рисунка 4

В таблице 1 представлены сводные результаты параметров эмиссии диоксида серы и сероводорода.

Таблица 1 - Параметры эмиссии диоксида серы и сероводорода

Вид нейтрализатора	Содержание серы, %	Время, мин							
		15	30	45	60	15	30	45	60
		SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>				H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup>			
Без нейтрализатора	10	<u>4,2*</u> -	<u>6,5</u> -	<u>5,8</u> -	<u>4,5</u> -	<u>1,4</u> -	<u>2,4</u> -	<u>3,2</u> -	<u>3,7</u> -
	20	<u>6,8</u> -	<u>11</u> -	<u>10,4</u> -	<u>8,7</u> -	<u>2,1</u> -	<u>4,4</u> -	<u>5,7</u> -	<u>6,5</u> -
	30	<u>8,5</u> -	<u>14</u> -	<u>13,6</u> -	<u>11,9</u> -	<u>3,2</u> -	<u>5,8</u> -	<u>7,2</u> -	<u>7,9</u> -
Цинк	10	<u>3,4</u> 1,2	<u>5,6</u> 1,2	<u>5,2</u> 1,1	<u>3,9</u> 1,2	<u>1,1</u> 1,3	<u>2,2</u> 1,1	<u>2,9</u> 1,1	<u>3,5</u> 1,0
	20	<u>5,5</u> 1,2	<u>9,1</u> 1,2	<u>8,8</u> 1,2	<u>7,5</u> 1,2	<u>1,8</u> 1,2	<u>3,8</u> 1,2	<u>5,1</u> 1,1	<u>5,9</u> 1,1
	30	<u>7,6</u> 1,1	<u>12,1</u> 1,2	<u>11,7</u> 1,2	<u>10,3</u> 1,2	<u>2,7</u> 1,2	<u>5</u> 1,2	<u>6,4</u> 1,1	<u>7,2</u> 1,0
Оксид марганца (IV)	10	<u>0,5</u> 8,4	<u>0,9</u> 7,2	<u>1,3</u> 4,5	<u>1,8</u> 2,5	<u>0,2</u> 7	<u>0,5</u> 4,8	<u>0,7</u> 4,6	<u>0,8</u> 4,6
	20	<u>0,6</u> 11,3	<u>1</u> 11	<u>1,5</u> 6,9	<u>1,9</u> 4,6	<u>0,3</u> 7	<u>0,6</u> 7,3	<u>0,8</u> 7,1	<u>1</u> 6,5
	30	<u>0,7</u> 12,1	<u>1,4</u> 10	<u>1,9</u> 7,2	<u>2,4</u> 5	<u>0,5</u> 6,4	<u>0,7</u> 8,3	<u>0,9</u> 8	<u>1,2</u> 6,6
Оксид меди (II)	10	<u>0,5</u> 8,4	<u>1,1</u> 5,9	<u>1,6</u> 3,6	<u>1,7</u> 2,6	<u>0,3</u> 4,7	<u>0,6</u> 4	<u>0,8</u> 4	<u>1</u> 3,7
	20	<u>1,1</u> 6,2	<u>2</u> 5,5	<u>2,6</u> 4	<u>2,5</u> 3,5	<u>0,5</u> 4,2	<u>0,9</u> 4,9	<u>1,2</u> 4,8	<u>1,5</u> 4,3
	30	<u>1,6</u> 5,3	<u>2,8</u> 5	<u>3,5</u> 3,9	<u>3,4</u> 3,5	<u>0,6</u> 5,3	<u>1,2</u> 4,8	<u>1,7</u> 4,2	<u>2</u> 4
Оксид цинка (II)	10	<u>3,8</u> 1,1	<u>6,2</u> 1,0	<u>6,1</u> 0,9	<u>5,1</u> 0,9	<u>1,6</u> 0,9	<u>2,8</u> 0,9	<u>3,6</u> 0,9	<u>4,3</u> 0,9
	20	<u>6,4</u> 1,0	<u>9,7</u> 1,1	<u>10,3</u> 1,0	<u>9,5</u> 0,9	<u>2,4</u> 0,9	<u>4,7</u> 0,9	<u>6,2</u> 0,9	<u>7</u> 0,9
	30	<u>8,6</u> 1,0	<u>13,7</u> 1,0	<u>13,8</u> 1,0	<u>13,2</u> 0,9	<u>3,5</u> 0,9	<u>6,2</u> 0,9	<u>7,5</u> 1,0	<u>8,3</u> 1,0

Вид нейтрализа- тора	Содержа- ние серы, %	Время, мин							
		15	30	45	60	15	30	45	60
		SO <sub>2</sub> , мг/м <sup>3</sup>				H <sub>2</sub> S, мг/м <sup>3</sup>			
Доломит	10	<u>0,9</u> 4,7	<u>2</u> 3,3	<u>1,7</u> 3,4	<u>1,3</u> 3,5	<u>0,2</u> 7	<u>0,6</u> 4	<u>0,9</u> 3,6	<u>1</u> 3,7
	20	<u>1,6</u> 4,3	<u>3,1</u> 3,5	<u>3,2</u> 3,3	<u>2,8</u> 3,1	<u>0,4</u> 5,3	<u>1,2</u> 3,7	<u>1,6</u> 3,6	<u>2</u> 3,3
	30	<u>2,1</u> 4,0	<u>4</u> 3,5	<u>4,3</u> 3,2	<u>4,1</u> 2,9	<u>0,7</u> 4,6	<u>1,8</u> 3,2	<u>2,5</u> 2,9	<u>2,8</u> 2,8
Диатомит	10	<u>1</u> 4,2	<u>2,2</u> 2,9	<u>1,7</u> 3,4	<u>1,2</u> 3,8	<u>0,3</u> 4,7	<u>0,7</u> 3,4	<u>1,2</u> 2,7	<u>1,7</u> 2,2
	20	<u>1,6</u> 4,3	<u>3,6</u> 3,1	<u>3,5</u> 3,0	<u>2,6</u> 3,3	<u>0,5</u> 4,2	<u>1,2</u> 3,7	<u>1,7</u> 3,6	<u>2,2</u> 3,0
	30	<u>2,1</u> 4,0	<u>4,8</u> 2,9	<u>4,6</u> 3,0	<u>3,9</u> 3,0	<u>0,7</u> 4,6	<u>1,7</u> 3,4	<u>2,5</u> 2,9	<u>3,2</u> 2,5

Примечания: \* - в числителе отражена концентрация токсичного газа, определенная в указанное время; в знаменателе показана кратность снижения количества выделения токсичного газа.

Анализ результатов эмиссии диоксида серы и сероводорода (рисунки 3, 4 и таблица 1) показывает, что эмиссия токсичных газов наиболее эффективно снижается при введении MnO<sub>2</sub> и CuO в количестве 10% от массы серы. После 15 минут взаимодействия, при использовании MnO<sub>2</sub> с концентрацией серы 10%, концентрация токсичных газов SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S уменьшается в 8,4 и 7 раз соответственно, а при концентрации серы 30% концентрация токсичных газов SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S уменьшается в 12,1 и 6,4 раза, соответственно. Через 60 минут взаимодействия, эффективность снижения эмиссии сероводорода не изменяется, а концентрация диоксида серы уменьшается в 2,5 и 5 раз при концентрации серы 10% и 30%, соответственно.

Цинк и оксид цинка (II) являются неэффективными нейтрализаторами. После 15 минут взаимодействия, при использовании Zn с концентрацией серы 10%, концентрация токсичных газов SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S уменьшается в 1,2 и 1,3 раза соответственно, а при концентрации серы 30% концентрация токсичных газов SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S уменьшается на 1,1 и 1,2 раз, соответственно. Через 60 минут взаимодействия, эффективность снижения эмиссии токсичных газов не изменяется. Использование ZnO приводит к увеличению количества выделения токсичных газов из серно-битумной смеси.

Анализ результатов исследований показывает, что использование доломита и диатомита позволяет значительно снижать эмиссию токсичных газов. Таким образом, данные материалы являются перспективными для дополнительной нейтрализации сероводорода и диоксида серы, в том числе благодаря их невысокой себестоимости.

#### 4 Выводы

Анализ результатов исследования кинетики эмиссии газа сероводорода и диоксида серы, в присутствии нейтрализаторов показывает, что наиболее эффективными нейтрализаторами являются оксид меди (II) и диоксид марганца (IV). Низкую эффективность имеет порошок металлического цинка Zn, а использование оксида цинка ZnO увеличивает выделение токсичных газов из серобитумной смеси. Использование минеральных добавок доломита и диатомита позволяет значительно снижать эмиссию токсичных газов, поэтому указанные добавки являются перспективным для дополнительной нейтрализации сероводорода и диоксида серы, благодаря их невысокой себестоимости.

Использование эффективных нейтрализаторов позволит решить санитарно-гигиенические проблемы и расширить объемы применения сероасфальтобетонных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев Ю.Э., Ивачев А.В., Братищев И.С. Исследование устойчивости дорожно-строительных материалов к износу колесобразованию в условиях, приближенных к эксплуатационным // Вестник евразийской науки. 2014. No 5 (24). С. 20.
2. Дошлов Олег Иванович, Калапов Иван Анатольевич. Новые дорожные битумы на основе органического вяжущего, модифицированного технической серой и полимерными добавками // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2015. No 11 (106). С. 107-111.
3. Тураев Ф.Т., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Исследование модификации дорожного битума элементной серой // Universum: технические науки. 2019. No 2 (59). С. 65-69.
4. Vitaliy Gladkikh, Evgeniy Korolev, Dmitrij Husid and Ilya Sukhachev. Properties of sulfur- extended asphalt concrete // MATEC Web of Conferences. 2016. Vol. 86. DOI: 0.1051/mateconf/20168604024
5. R Yang, H Ozer, Y Ouyang, A. Alarfaj, K Islam, M I Khan, K M Khan, and F. I. Shalabi. Life-Cycle Assessment of Using Sulfur-Extended Asphalt (SEA) in Pavements // International Airfield and Highway Pavements Conference 2019: Innovation and Sustainability in Highway and Airfield Pavement Technology. 2019. Pp. 183-192.
6. Gladkikh V, Korolev E and Smirnov V. Structure and physical properties of sulfur with nanoscale carbon modifiers // E3S Web of Conferences. 2019. 91. 07014.
7. Inozemtcev S., Korolev E. Method of Modifying of Mineral Fillers for Asphalt Concrete by Calcium Polysulfide // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. 661(1). 012136.
8. Vasiliev, Yu E. Methodological fundamentals of automation of processes of industrial production of sulfur-asphalt concrete mixtures with optimization of the components of the mineral part according to particle size distribution. Moscow, 2012. 40 p.
9. Andronov S.Yu., Vasiliev Yu.E., Timokhin D.K., Repin A.M., Repina O.V. and Talalay V.V. Production and use of sulfur-asphalt composite coatings on roads and bridges // Bulletin of Eurasian Science 8. 2016. (3 (34). Pp. 107.
10. Sulfur asphalt concrete against sharp temperature changes [Electronic resource]. URL: <http://rosavtodor.ru/activity/news-from-regions/14062.html> (accessed March 16, 2015).
11. David Yeoh, Koh Heng Boon and Norwati Jamaluddin. Exploratory study on the mechanical and physical properties of concrete containing sulfur // Journal Technology Sciences & Engineering. 2015. 77:32) p 179–188.
12. Gladkikh V A and Korolev E V. Reducing emissions of hydrogen sulfide and sulfur dioxide from sulfur-bitumen materials // Internet Herald VolgGASU. 2014. No. 2 (33). Pp. 3.
13. Pat. 2585540 United States. A method providing for a low release of H<sub>2</sub>S during the preparation of sulfur-extended asphalt. Majid Jamshed Chughtai, Helen Jayne Davies, Richard Walter May and David Strickland. Publ. 05/01/2013.
14. Vitaliy A Gladkikh, Evgeniy V Korolev. Suppressing the Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide Emission from Sulfur-bituminous Concrete // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 1040. Pp. 387-392.
15. Pat. US8,523,994B2 United States Method for reducing hydrogen sulfide evolution from asphalt. Publ. Sep.3,2013.
16. Pat. 2585540 United States. A method providing for a low release of H<sub>2</sub>S during the preparation of sulfur-extended asphalt. Majid Jamshed Chughtai, Helen Jayne Davies, Richard Walter May, David Strickland. Publ. 01.05.2013.

REFERENCES

1. Vasil'yev YU. E., Ivachev A. V., Bratishchev I. S. Issledovaniye ustoychivosti dorozhno-stroitel'nykh materialov k iznosnomu koleyeobrazovaniyu v usloviyakh, priblizhennykh k ekspluatatsionnym [Investigation of the stability of road-building materials to wear rutting under conditions close to operational]. *Vestnik yevraziyskoy nauki*. 2014. No 5 (24). Pp. 20.
2. Doshlov O.I., Kalapov I.A. Novyye dorozhnyye bitумы na osnove organicheskogo vyazhushchego, modi fitsirovannogo tekhnicheskoy seroy i polimernymi dobavkami [New road bitumens based on an organic binder modified with technical sulfur and polymer additives]. *Vestnik IGTU*. 2015. 11 (106). Pp. 107-111.
3. Turayev, F.T., Beknazarov, K.S., Dzhililov, A.T. Issledovaniye modifikatsii dorozhnogo bituma elementnoy seroy. *Universum: tekhnicheskkiye nauki* [Study of the modification of road bitumen with elemental sulfuric]. *Universum: tekhnicheskkiye nauki*. 2019. 2 (59). Pp. 65-69.
4. Vitaliy Gladkikh, Evgeniy Korolev, Dmitrij Husid and Ilya Sukhachev. Properties of sulfur- extended asphalt concrete. *MATEC Web of Conferences*. 2016. Vol. 86. DOI: 0.1051/mateconf/20168604024
5. R Yang, H Ozer, Y Ouyang, A. Alarfaj, K Islam, M I Khan, K M Khan, and F. I. Shalabi. Life-Cycle Assessment of Using Sulfur-Extended Asphalt (SEA) in Pavements. *International Airfield and Highway Pavements Conference 2019: Innovation and Sustainability in Highway and Airfield Pavement Technology*. 2019. Pp. 183-192.
6. Gladkikh V., Korolev E., Smirnov V. Structure and physical properties of sulfur with nanoscale carbon modifiers. *E3S Web of Conferences*. 2019. 91. 07014.
7. Inozemtcev S., Korolev E. Method of Modifying of Mineral Fillers for Asphalt Concrete by Calcium Polysulfide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. 661(1). 012136.

8. Vasiliev, Yu E. Methodological fundamentals of automation of processes of industrial production of sulfur-asphalt concrete mixtures with optimization of the components of the mineral part according to particle size distribution. Moscow, 2012. 40 p.
9. Andronov S.Yu., Vasiliev Yu.E., Timokhin D.K., Repin A.M., Repina O.V. and Talalay V.V. Production and use of sulfur-asphalt composite coatings on roads and bridges. *Bulletin of Eurasian Science*. 2016. 3 (34). Pp. 107.
10. Sulfur asphalt concrete against sharp temperature changes [Electronic resource]. URL: <http://rosavtodor.ru/activity/news-from-regions/14062.html> (accessed March 16, 2015).
11. David Yeoh, Koh Heng Boon and Norwati Jamaluddin. Exploratory study on the mechanical and physical properties of concrete containing sulfur. *Journal Technology Sciences & Engineering*. 2015. 77:32) p 179–188.
12. Gladkikh V A and Korolev E V. Reducing emissions of hydrogen sulfide and sulfur dioxide from sulfur-bitumen materials. *Internet Herald VolgGASU*. 2014. No. 2 (33). Pp. 3.
13. Pat. 2585540 United States. A method providing for a low release of H<sub>2</sub>S during the preparation of sulfur-extended asphalt. Majid Jamshed Chughtai, Helen Jayne Davies, Richard Walter May and David Strickland. Publ. 05/01/2013.
14. Vitaliy A Gladkikh, Evgeniy V Korolev. Suppressing the Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide Emission from Sulfur-bituminous Concrete. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. Pp. 387-392.
15. Pat. US8,523,994B2 United States Method for reducing hydrogen sulfide evolution from asphalt. Publ. Sep.3,2013.
16. Pat. 2585540 United States. A method providing for a low release of H<sub>2</sub>S during the preparation of sulfur-extended asphalt. Majid Jamshed Chughtai, Helen Jayne Davies, Richard Walter May, David Strickland. Publ. 01.05.2013.

### Информация об авторах

#### Ле Хью Туан

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия, аспирант кафедры строительных материалов и материаловедения, E-mail: [huutuan1511@gmail.com](mailto:huutuan1511@gmail.com)

#### Гладких Виталий Александрович

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия, кандидат технических наук, директор НИиИЦ МГСУ СТРОЙ-ТЕСТ. E-mail: [gladkikh\\_87@mail.ru](mailto:gladkikh_87@mail.ru)

#### Королев Евгений Валерьевич

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ), г. Москва, Россия, доктор технических наук, профессор, директор НОЦ НТ. E-mail: [korolev@nocnt.ru](mailto:korolev@nocnt.ru)

### Information about authors

#### Le Huu Tuan

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia, postgraduate student of Department of building materials and materials science. E-mail: [huutuan1511@gmail.com](mailto:huutuan1511@gmail.com)

#### Gladkikh Vitaly A.

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia, candidate in tech. sc., director laboratory «MGSU STROY-TEST». E-mail: [gladkikh\\_87@mail.ru](mailto:gladkikh_87@mail.ru)

#### Korolev Evgenij V.

Moscow State University of Civil Engineering (National Research University) (MGSU), Moscow, Russia, doctor of Technical Sciences, professor, director «Nanomaterials and Nanotechnology» Scientific and Educational Center. E-mail: [korolev@nocnt.ru](mailto:korolev@nocnt.ru)

**Уважаемые авторы!**  
**Просим Вас ознакомиться с основными требованиями**  
**к оформлению научных статей**

- Представляемый материал должен быть **оригинальным, не опубликованным ранее** в других печатных изданиях.
- Статья должна быть набрана шрифтом Times New Roman, размер 12 pt с одинарным интервалом, текст выравнивается по ширине; абзацный отступ – 1,25 см, правое поле – 2 см, левое поле – 2 см, поля внизу и вверху – 2 см.
- Статья предоставляется в **1 экземпляре** на бумажном носителе и в электронном виде (по электронной почте или на любом электронном носителе).
- В одном сборнике может быть опубликована только **одна статья одного автора**, включая соавторство.
- **Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.**
- Если статья возвращается автору на доработку, исправленный вариант следует прислать в редакцию повторно, приложив письмо с ответами на замечания рецензента. Доработанный вариант статьи рецензируется и рассматривается редакционной коллегией вновь. Датой представления материала считается дата поступления в редакцию окончательного варианта исправленной статьи.
- Аннотации всех публикуемых материалов, ключевые слова, информация об авторах, списки литературы будут находиться в свободном доступе на сайте соответствующего журнала и на сайте Российской научной электронной библиотеки – РУНЭБ (Российский индекс научного цитирования).

**В тексте статьи** не рекомендуется применять:

- обороты разговорной речи, термины, профессионализмы;
- для одного и того же понятия различные научные термины, близкие по смыслу (синонимы), а также иностранные слова и термины при наличии равнозначных слов и терминов в русском языке;
- произвольные словообразования;
- сокращения слов, кроме установленных правилами русской орфографии, соответствующими стандартами.
- Сокращения и аббревиатуры должны расшифровываться по месту первого упоминания (вхождения) в тексте статьи.

**Обязательные элементы:**

- **заглавие (на русском и английском языке)** публикуемого материала должно быть точным и емким, слова, входящие в заглавие, должны быть ясными сами по себе, а не только в контексте; следует избегать сложных синтаксических конструкций, новых словообразований и терминов, а также слов узкопрофессионального и местного значения;
- **аннотация (на русском и английском языке)** описывает цели и задачи проведенного исследования, а также возможности его практического применения, указывает, что нового несет в себе материал; рекомендуемый объем – не менее 100 слов;
- **ключевые слова (на русском и английском языке)** – это текстовые метки, по которым можно найти статью при поиске и определить предметную область текста; обычно их выбирают из текста публикуемого материала, достаточно 5-10 ключевых слов.
- **список литературы**, на которую автор ссылается в тексте статьи.

Право использования произведений предоставлено авторами на основании п. 2 ст. 1286 Четвертой части Гражданского Кодекса Российской Федерации.

**С полной версией требований к оформлению научных статей**  
**Вы можете ознакомиться на сайте [www.oreluniver.ru/science/journal/sir](http://www.oreluniver.ru/science/journal/sir)**

---

*Адрес издателя:*

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева»  
302026, Орловская область, г. Орел, ул. Комсомольская д. 95  
+7 (4862) 777-318

www.oreluniver.ru  
E-mail: info@oreluniver.ru

*Адрес редакции*

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева»  
302006, г. Орел, ул. Московская, 77.  
+79065704999

<http://oreluniver.ru/science/journal/sir>  
E-mail: str\_and\_rek@mail.ru

Право использования произведений предоставлено авторами на основании  
п. 2 ст. 1286 Четвертой части Гражданского Кодекса Российской Федерации

Технический редактор О.В. Юрова  
Компьютерная верстка О.В. Юрова

Подписано в печать 13.03.2020 г.  
Дата выхода в свет 20.03.2020 г.  
Формат 70×108 1/16. Печ. л. 8,75.  
Цена свободная. Тираж 500 экз.  
Заказ № \_\_\_\_\_

Отпечатано с готового оригинал-макета на полиграфической  
базе ФГБОУ ВО «ОГУ имени И.С. Тургенева»  
302030, г. Орел, ул. Московская, 65.