

Е.В. КОРОЛЕВ и др. Оценка эффективности технологии наномодифицирования серных вяжущих веществ...

УДК 691.175.2-022.532

КОРОЛЕВ Евгений Валерьевич, д-р. техн. наук, проф., директор научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии»¹;

КИСЕЛЕВ Денис Георгиевич, аспирант²;

АЛЬБАКАСОВ Азамат Илькинович, канд. техн. наук, доц. кафедры сопротивления материалов, декан архитектурно-строительного факультета³

KOROLEV Evgenij Valerjevich, Doctor of Engineering, Professor, Director of the Research and Educational Center «Nanotechnology»⁴;

KISELEV Denis Georgievich, postgraduate⁵;

ALBAKASOV Azamat Ikinovich, Ph.D. in Engineering, Associate Professor, Dean of the Department of Architecture and Construction⁶

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЯ СЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ⁷

OPERATIONAL PROPERTIES AS THE INDICATORS OF SULFUR BINDERS NANOMODIFICATION⁷

Представлены расчетная зависимость и теоретическая оценка диапазона изменения обобщенного критерия качества материала. Показано, что реализацию принципов нанотехнологии целесообразно осуществлять в отношении свойств, определяющих область применения материала. В качестве частных критериев, определяющих качество материала, целесообразно использовать показатели, раскрывающие сущность анализируемого процесса или свойства. Принципы наномодифицирования дисперсных фаз реализованы в технологии серных вяжущих веществ. Установлено, что серные вяжущие вещества являются химически стойкими материалами (по ГОСТ 25246–82**). Наномодифицирование наполнителей обеспечивает повышение стойкости материала в теоретически предсказанном диапазоне значений.

¹ Московский государственный строительный университет, Россия;

² Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Россия;

³ Оренбургский государственный университет, Россия;

⁴ Moscow State University of Civil Engineering, Russian Federation;

⁵ Penza State University of Architecture and Construction, Russian Federation;

⁶ Orenburg State University, Russian Federation;

⁷ Печатается при поддержке гранта Президента РФ МД-6090.2012.8.

Both computed dependence and theoretical estimation of the variation range for generalized material's quality criterion are presented. It is shown that first of all realization of nanotechnology should be held in respect to the properties which determine the area of material's application. As the particular criteria of the material's quality, it is most appropriate to use the attributes which are closely connected to the intrinsic features of the process or property being analyzed. The technology of sulfur-based binders was the area of application of nanoscale improvement of disperse phases. It was found that sulfur-based binders are chemically resistant materials (according to RU GOST 25246–82**). Fillers nanomodification increases resistance of materials within the predicted range of values.

Ключевые слова: технология наномодифицирования, обобщенный критерий качества, серные вяжущие вещества, сера.

Key words: technology of nanomodification, generalized quality criterion, sulfur-based binders, sulfur.

Технология наномодифицирования имеет достаточный опыт применения в строительном материаловедении. Библиография по указанному вопросу достаточно обширна (результаты исследований представлены, в частности, в изданиях «Строительные материалы», «Вестник МГСУ», «Известия КГАСУ», «Нанотехнологии в строительстве»).

В настоящее время известны две стратегии управления структурообразованием на атомно-молекулярном масштабном уровне – введение синтезированных извне наноразмерных частиц различного химического состава и синтез нанообъектов в материале в процессе его изготовления. Преимущества и недостатки указанных стратегий подробно обсуждаются в [1, 2]. Авторы настоящей работы считают вторую стратегию перспективной; целесообразность выбора этой стратегии для серных строительных материалов была подтверждена, в частности, в [3, 4].

В [5...7] были представлены модель деструкции и методика оценки долговечности композитных материалов по кинетическому и энергетическому параметрам. Так, показано, что долговечным является материал, для которого выполняются условия:

Е.В. КОРОЛЕВ и др. Оценка эффективности технологии наномодифицирования серных вяжущих веществ...

$$k_E = \max \text{ и } |\Delta S| = \min,$$

где $k_E = U/|\Delta ST|$ – энергетический параметр стойкости материала; U – энергетический потенциал стойкости; ΔS – удельное количество энергии, поглощенное материалом в процессе эксплуатации; T – температура эксплуатации.

В последнем соотношении величина $|\Delta ST|$ характеризует количество энергии, поглощенной материалом и израсходованной на его разрушение. Механизм поглощения энергии в процессе эксплуатации может быть различным. В соответствии с моделью деструкции [5], энергия расходуется на разрыв перенапряженных связей, что способствует снижению внутренних напряжений. На начальном этапе эксплуатации разрыв перенапряженных связей может приводить к повышению коэффициента стойкости материала. Дальнейшее накопление разрушенных связей приводит к закономерному снижению показателей. Величину $|\Delta ST|$ (или $|\Delta S|$ при $T = \text{const}$) предлагается использовать в качестве критерия для оценки стойкости материала и эффективности принятых рецептурных и/или технологических решений [5].

Целесообразно отметить, что общее количество перенапряженных связей можно рассматривать как характеристику внутреннего напряженного состояния материала, при этом величина перенапряжения зависит от степени деформирования связей. Это является непосредственным следствием классического определения понятия структуры.

Качество продукции является интегральным показателем, который может вычисляться в соответствии с различными методиками. В [8, 9] предложен обобщенный критерий:

$$F_G = \sum_{i=1}^m \left(\alpha_i^{n_i} \sqrt[n_i]{\prod_{j=1}^{n_i} k_j} \right), \quad (1)$$

где α_i – коэффициенты весомости, $\sum_{i=1}^m \alpha_i = 1$; $\sqrt[n_i]{\prod_{j=1}^{n_i} k_j}$ – группа частных

критериев, объединенных на основе выбранной классификационной характеристики материала (прочности, теплопроводности, химической стойкости и т.д.); $k_j = I_j/I_{j,ref}$ – частный критерий; I, I_{ref} – показатели свойств (индекс «ref» соответствует контрольному значению, в данном случае – значению до применения нанотехнологии).

Как правило, нанотехнология приводит к существенному увеличению показателей только отдельных свойств. Это закономерно изменяет

Е.В. КОРОЛЕВ и др. Оценка эффективности технологии наномодифицирования серных вяжущих веществ...

значение обобщенного критерия F_G , однако величина этого изменения зависит от перечня свойств как изменяющихся при использовании нанотехнологии, так определяющих качество материала.

Предположим, что использование нанотехнологии приводит к изменению показателя свойства в a раз ($I = aI_{ref}$). В предположении о том, что свойства, величины которых увеличены в результате применения нанотехнологии, сведены в одну группу, при $i > 1$ и $n_i > 2$ получим

$$F_G = \alpha \sqrt[n]{\prod_{j=1}^n k_j} + A. \quad (2)$$

Приходим к следующему выражению для относительного изменения критерия качества:

$$\chi = \frac{F_G - F_{G,ref}}{F_{G,ref}} = \alpha \left(\sqrt[n]{\prod_{j=1}^n k_j} - 1 \right). \quad (3)$$

Пусть вследствие применения нанотехнологии показатели свойств увеличиваются в два раза ($a = 2$). Расчетные значения относительных изменений критерия качества для различных коэффициентов весомости α представлены в табл. 1...3.

Таблица 1

Относительное изменение обобщенного критерия качества, $\alpha = 0,1$

Число свойств	Число групп				
	2	3	4	5	6
1	4,1	2,6	1,9	1,5	1,2
2	–	5,9	4,1	3,2	2,6
3	–	–	5,7	4,3	3,5
4	–	–	–	5,2	4,1

Таблица 2

Относительное изменение обобщенного критерия качества, $\alpha = 0,3$

Число свойств	Число групп				
	2	3	4	5	6
1	12,4	7,8	5,7	4,5	3,7
2	–	17,6	12,4	9,6	7,8
3	–	–	17,0	12,9	10,4
4	–	–	–	15,5	12,4

Таблица 3

Относительное изменение обобщенного критерия качества, $\alpha = 0,5$

Число свойств	Число групп				
	2	3	4	5	6
1	20,7	13,0	9,5	7,4	6,1
2	–	29,4	20,7	16,0	13,0
3	–	–	28,3	21,5	17,4
4	–	–	–	25,8	20,7

Представленные в табл. 1...3 данные позволяют сделать два заключения:

1. Значения относительного изменения обобщенного критерия качества невысоки (в данном случае не превышают 30%). Поэтому при разработке технологии наномодифицирования целесообразно повышать значения свойств, которые определяют область применения материала (свойств, являющихся для оптимизируемого материала функциональными; коэффициент весомости для этой группы свойств является максимальным).

2. Воздействие нанотехнологии должно распространяться на несколько свойств. В противном случае достижение, выявленное на некотором свойстве, будет нивелировано.

Эти заключения вполне соответствуют общим принципам строительного материаловедения, что свидетельствует об адекватности использования соотношения (3) в практике нанотехнологии.

С применением принципов нанотехнологии (раскрыты в [10, 11]) выполнены исследования по разработке наномодифицированных серных вяжущих веществ, изготовленных на дисперсных фазах различной химической активности. В качестве наполнителей использованы: тальк, монтмориллонитовая глина и металлургический ферроборовый шлак. Тальк и глина относятся к группе силикатов, которые при высокотемпературной обработке могут разрушаться с образованием аморфного кремнезема, который является химически активным компонентом по отношению к сере и образует сульфиды кремния [10]. Температурные интервалы разложения гидросиликатов магния и алюминия различны: для гидросиликата магния – более 600°C; для гидросиликата алюминия – более 450°C [12, 13]. Образующиеся сульфиды кремния армируют границу раздела фаз и повышают прочность материала. В то же

время эти сульфиды являются растворимыми, что значительно снижает стойкость материала в эксплуатационных средах [14]. Согласно [15], ферроборовый шлак проявляет активность только на начальной стадии изготовления материала.

Технологией наномодифицирования серных вяжущих предполагалось комплексное модифицирование дисперсной фазы, включающее предварительную тепловую обработку при температуре 850°C с последующим нанесением органического прекурсора [10]. Очевидно, что такое модифицирование способствует значительному повышению активности дисперсной фазы; оценка влияния технологии наномодифицирования на долговечность материала является приоритетной.

Результаты экспериментальных исследований (обработка данных выполнена по методике [14]) образцов серного вяжущего вещества в различных агрессивных средах приведены в табл. 4 и 5. Продолжительность экспозиции образцов составляла 180 суток. Данные представлены для составов, оптимизируемых по прочности при сжатии. В числителе находятся значения для контрольных образцов, в знаменателе – для образцов наномодифицированных серных вяжущих веществ.

Анализ табл. 4 и 5 показывает, что в соответствии с ГОСТ 25246–82** серные вяжущие являются химически стойкими материалами (коэффициент стойкости варьируется в диапазоне от 0,6 до 0,95). Технология наномодифицирования позволяет дополнительно повысить стойкость материалов во всех исследованных агрессивных средах. Наи-

Таблица 4

Коэффициент стойкости

Наполнитель	Эксплуатационная среда				
	Вода (k_1)	5% -ый раствор HCl (k_2)	5% -ый раствор MgSO ₄ (k_3)	5% -ый раствор NaCl (k_4)	Керосин (k_5)
Тальк	0,84	0,73	0,77	0,86	0,63
	0,88	0,91	0,84	0,91	0,87
Глина	0,86	0,87	0,85	0,75	0,83
	0,90	0,89	0,89	0,90	0,91
Ферроборовый шлак	0,93	0,98	0,88	0,94	0,95
	0,97	0,99	0,97	0,97	0,95

Таблица 5

Удельное количество энергии ΔS , Дж/(моль · К)

Наполнитель	Эксплуатационная среда				
	Вода (ΔS_1)	5% -ый раствор HCl (ΔS_2)	5% -ый раствор MgSO4 (ΔS_3)	5% -ый раствор NaCl (ΔS_4)	Керосин (ΔS_5)
Тальк	$\frac{-469,2}{-120,7}$	$\frac{-704,0}{-234,6}$	$\frac{-578,5}{-144,9}$	$\frac{-1169,2}{-172,8}$	$\frac{-590,4}{-59,9}$
Глина	$\frac{-695,3}{-673,7}$	$\frac{-1323,7}{-324,2}$	$\frac{-423,3}{-184,4}$	$\frac{-285,2}{-445,9}$	$\frac{-557,6}{-453,3}$
Ферроборо- вый шлак	$\frac{-1153,7}{-1087,7}$	$\frac{-612,5}{-441,5}$	$\frac{-803,6}{-773,9}$	$\frac{-1162,3}{-95,6}$	$\frac{-1171,8}{-666,4}$

большее повышение стойкости наблюдается для серных вяжущих, наполняемых тальком. Это отчетливо прослеживается и при анализе влияния наномодифицирования талька по энергетическому показателю (отношение удельных энергий изменяется от 3,0 до 9,8).

Использование интегральных характеристик (таких, как коэффициент химической стойкости) в качестве частных критериев качества нецелесообразно. Для расчета относительного изменения критерия качества (в случае энергетического показателя принято $T = const$, $|\Delta S| \rightarrow \min$) использованы соотношения:

$$\chi_k = \frac{1}{2} \left(\sqrt[5]{\prod_{i=1}^5 \frac{k_i}{k_{i,ref}}} - 1 \right), \quad (4)$$

$$\chi_{\Delta S} = \frac{1}{2} \left(\sqrt[5]{\prod_{i=1}^5 \frac{\Delta S_i}{\Delta S_{i,ref}}} - 1 \right). \quad (5)$$

Как и ранее, индекс «ref» соответствует базовому составу. Результаты расчета по (4) и (5) представлены в табл. 6.

Сравнительный анализ расчетных (табл. 1...3) и эмпирических (табл. 6) значений относительного изменения критерия качества свидетельствует, что наномодифицирование дисперсных фаз серных вяжущих позволяет повысить их качество на величины, сопоставимые с расчетными.

Таблица 6

Значения относительного изменения критерия качества

χ	Наполнитель		
	Тальк	Глина	Ферроборовый шлак
$\chi_k, \%$	7,90	4,86	1,84
$\chi_{\Delta S}, \%$	199,69	25,03	50,45

Таким образом:

1. Несмотря на то, что относительное изменение обобщенного критерия качества при реализации технологии наномодифицирования может быть небольшим, повышение отдельных свойств может быть кратным. Поэтому при реализации технологии наномодифицирования целесообразно принятые рецептурные и технологические решения направить на повышение показателей свойств, определяющих область применения материала. При формировании обобщенного критерия качества целесообразно в качестве частных критериев применять показатели, раскрывающие сущность анализируемого процесса или свойства.

2. Серные вяжущие являются химически стойкими веществами. Наномодифицирование дисперсной фазы дополнительно приводит к повышению показателя обобщенного критерия качества на величины, сопоставимые с расчетными. В рассматриваемом случае наиболее значимые результаты достигнуты при наномодифицировании серных вяжущих веществ на основе талька.

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Королев Е.В., Киселев Д.Г., Альбакасов А.И. Оценка эффективности технологии наномодифицирования серных вяжущих веществ по показателям эксплуатационных свойств // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2013, Том 5, № 3. С. 60–70. URL: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_3_2013.pdf (дата обращения: _____).

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Korolev E.V., Kiselev D.G., Albakasov A.I. Operational properties as the indicators of sulfur binders nanomodification. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2013, Vol. 5, no. 3, pp. 60–70. Available at: http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_3_2013.pdf (Accessed ____ ____). (In Russian).

Библиографический список:

1. *Королев Е.В.* Задачи и перспективы нанотехнологии // Технологии строительства. 2011. № 1 С. 77–78 / № 2. С. 18–20.
2. *Королев Е.В.* Проблемы и перспективы нанотехнологии в строительстве // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2011. № 1(16). С. 200–208.
3. *Евстифеева И.Ю.* Структура и свойства коррозионно-стойких серных композиций на ашпретированном наполнителе // Строительные материалы. 2007. № 9. С. 76–79.
4. *Баженов Ю.М.* Наномодифицированные коррозионно-стойкие серные строительные материалы / Ю.М. Баженов, Е.В. Королев, И.Ю. Евстифеева и др. М.: Изд-во РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева. 2008. 167 с.
5. *Гарькина И.А.* Модель деструкции композиционных материалов / И.А. Гарькина, А.М. Данилов, Е.В. Королев // Обзорение прикладной и промышленной математики. Т. 15. №. 3. 2008. С. 459–460.
6. *Королев Е.В.* Модель деструкции и метод прогнозирования прочности композиций / Е.В. Королев, В.А. Береговой, А.Н. Бормотов и др. // Труды международной конференции «Стойкость бетона: пути достижения и улучшения». Шотландия: ун-т Данди. 2005. С. 345–356.
7. *Королев Е.В.* Серные композиционные материалы специального назначения // Строительные материалы. 2008. № 3. С. 99–106.
8. *Королев Е.В.* Наномодифицированные коррозионно-стойкие серные материалы // Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета: Строительство и архитектура. Воронеж: ВГАСУ. 2008. № 2(10). С. 51–59.

Е.В. КОРОЛЕВ и др. Оценка эффективности технологии наномодифицирования серных вяжущих веществ...

9. *Королев Е.В.* Методика оценки экономической целесообразности внедрения нанотехнологии / Е.В. Королев, А.А. Чевычалов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2012. № 2. С.25–31. URL: <http://nanobuild.ru> (дата обращения 31.05.2013).
10. *Королев Е.В.* Комплексный способ управления структурой и свойствами серных радиационно-защитных строительных материалов / Е.В. Королев, Д.Г. Киселев, Н.А. Прошина и др. // Региональная архитектура и строительство. 2010. № 1(8). С. 4–10.
11. *Королев Е.В.* Радиационно-защитные серные строительные материалы на основе силикатов магния / Е.В. Королев, Д.Г. Киселев, Н.А. Прошина и др. // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 40–41.
12. *Августиник А.И.* Керамика. Л.: Стройиздат. 1975. 592 с.
13. *Будников П.П.* Технология керамики и огнеупоров / П.П. Будников, А.С. Бережной, И.А. Булавин. М.: Государственное изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам. 1962. 708 с.
14. *Королев Е.В.* Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, А.И. Альбакасов. Пенза, Оренбург: ИПК ОГУ. 2010. 364 с.
15. *Прошин А.П.* Сверхтяжелые серные бетоны для защиты от радиации / А.П. Прошин, Е.В. Королев, С.А. Болтышев. Пенза: ПГУАС. 2005. 224 с.

References:

1. *Korolev E.V.* Goals and prospects of nanotechnology // Technology of Construction. 2011. № 1. P. 77–78 / № 2. P. 18–20.
2. *Korolev E.V.* Challenges and prospects of the nanotechnology in civil engineering // News of the Kazan State University of Architecture and Construction. 2011. № 1(16). P. 200–208.
3. *Evstifeeva I.Yu.* Structure and properties of chemical-resistant sulfur composites with coupling agent // Building Materials. 2007. № 9. P. 76–79.
4. *Bazhenov Yu.M.* Nanoscale-improved chemical-resistant sulfur-based building materials / Yu.M. Bazhenov, E.V. Korolev, I.Yu. Evstifeeva et al. Moscow: Russian State Agrarian University – Moscow Timiryazev Agricultural Academy. 2008. 167 p.
5. *Garkina I.A.* Model of destruction of composites / I.A. Garkina, A.M. Danilov, E.V. Korolev // Review of Applied and Industrial Mathematics. Vol. 15. № 3. 2008. P. 459–460.

Е.В. КОРОЛЕВ и др. Оценка эффективности технологии наномодифицирования серных вяжущих веществ...

6. *Korolev E.V.* Model of destruction and method of forecasting of composite materials' resistance / E.V. Korolev, V.A. Beregovoy, A.N. Bormotov et al. // Proc. Int. Conf. «Concrete durability: achievement and enhancement». Scotland, University of Dundee. 2005. P. 345–356.
7. *Korolev E.V.* Sulfur-based special-purpose building materials // Building Materials. 2008. № 3. P. 99–106.
8. *Korolev E.V.* Nanomodified chemical-resistant building materials // Scientific Herald of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture: Construction and Architecture. Voronezh: Voronezh SUACE. 2008. № 2(10). P. 51–59.
9. *Korolev E.V.* Method of practicability estimation of nanotechnology implementation / E.V. Korolev, A.A. Chevychalov // Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal. Moscow: CNT «NanoStroitelstvo». 2012. № 2. P. 25–31. URL: <http://nanobuild.ru> (retrieved 31.05.2013).
10. *Korolev E.V.* Complex method of structure control of sulfur-based radiation-protective composites / E.V. Korolev, D.G. Kiselev, N.A. Proshina et al. // Regional Architecture and Engineering. 2010. № 1(8). P. 4–10.
11. *Korolev E.V.* Radiation-protective building materials based on sulfur and magnesium silicates / E.V. Korolev, D.G. Kiselev, N.A. Proshina et al. // Building Materials. 2010. № 11. P. 40–41.
12. *Avgustinik A.I.* Ceramics. Leningrad: Stroyizdat. 1975. 592 p.
13. *Budnikov P.P.* Technology of ceramics and fire-resistant materials / P.P. Budnikov, A.S. Berezhnoy, I.A. Bulavin. Moscow: State Publishing House of Literature in Construction, Architecture and Building Materials. 1962. 708 p.
14. *Korolev E.V.* Radiation-protective and chemical resistant sulfur construction materials / E.V. Korolev, Ju.M. Bazhenov, A.I. Albakasov. Penza-Orenburg: IPK OGU. 2010. 364 p.
15. *Proshin A.P.* High-weight sulfur-based radiation-protective building materials / A.P. Proshin, E.V. Korolev, S.A. Boltyshev. Penza: PSUAC. 2005. 224 c.

Контакты
Contact information

e-mail: korolev@nocnt.ru