

IN THE ISSUE:

В НОМЕРЕ:

- Methods of introducing a fine additive based on the $TiO_2-Bi_2O_3$ system into cement compositions
- Use of nano-sized components in multilayer composite materials
- Siliceous rocks as modifiers of structure of photocatalytic self-cleaning concrete. Assessment of the effect on the phase composition of cement stone
- The physical and mechanical properties of concrete with multifunctional additive
- Варианты введения тонкодисперсной добавки на основе системы $TiO_2-Bi_2O_3$ в цементные композиции
- Применение наноразмерных компонентов в многослойных композиционных материалах
- Кремниевые породы как модификаторы структуры фотокаталитических самоочищающихся бетонов. Оценка влияния на фазовый состав цементного камня
- Исследование физико-механических свойств бетона с добавлением многофункциональной добавки

www.nanobuild.ru

e-mail: info@nanobuild.ru

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)



BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL
PROPERTY (CHINA)

«Nanotechnologies in Construction» is a peer-reviewed journal.

The main aim of the Journal is to provide information support for the process of invention and practical application of science intensive technologies (mostly nanotechnological products) in construction, communal and housing services, joint areas (industry, power et al.).

The main tasks:

- Providing scientists and specialists from different countries with the opportunity to publish the results of their research and receive information about modern technologies and materials, high-performance equipment in construction, communal and housing services, joint areas (industry, power et al.).
- To provide information support and participate in the events (forums, conferences, symposia, workshops, exhibitions, round tables etc) devoted to nanoindustry and problems of application of nanoindustry in construction and housing and communal services, which are perspective and of great importance.

The Journal has been published since 2009. Frequency: bimonthly.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; technologies aimed at studying nanomaterial properties; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original papers; reviews; discussing materials, comments, other information materials.

The language of publication: English; Russian.

The edition's readers and authors are:

- students, lecturers, post-graduates and people working for doctor's degree;
- scientists and specialists of research institutes and nanotechnological centers;
- heads and specialists of the institutions, organizations and factories from the sphere of construction and housing and communal services;
- scientists and specialists of the industries which are adjacent to construction;
- experts of the enterprise-producers manufacturing nanoindustrial output.

EDITORS

CHIEF EDITOR – Boris V. GUSEV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department «Construction Materials and Technologies» Russian University of transport, President of the Russian Academy of Engineering and the International Academy of Engineering, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Laureate of the USSR and the Russian Federation State Prizes, Laureate of 5 Governmental Prizes of the Russian Federation in the field of science and education, Honored Scientist of Russian Federation, Moscow, Russian Federation
Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, info-rae@mail.ru

EXECUTIVE EDITORIAL SECRETARY – Vladimir I. VEDENYAPIN, Moscow, Russian Federation
Contacts: e-mail: pr@nanobuild.ru, info@nanobuild.ru

DEPUTY CHIEF EDITOR – Leonid A. IVANOV, Cand. Sci. (Eng.), Russian Academy of Engineering, International Academy of Engineering, Center for New Technologies «NanoStroitelstvo», Moscow, Russian Federation
Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

EXECUTIVE EDITOR – Yulia A. EVSTIGNEEVA, Member of Russian Association of Journalists, Moscow, Russian Federation
Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

HEAD OF DESIGN DEPARTMENT – Andrey S. REZNICHENKO, Businessman, Moscow, Russian Federation
Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

CHIEF FOR FOREIGN RELATIONS – Zhanna V. PISARENKO, Dr. Sci. (Econ.), Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russian Federation
Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.ru

EDITORIAL BOARD

Peter J.M. BARTOS, Prof., Queen's University of Belfast, RILEM Technical Committee TC 197-NCM on Nanotechnology in Construction Materials (2002–2009), Scottish Centre for Nanotechnology in Construction Materials (University of West Scotland), Belfast, UK

Vyacheslav R. FALIKMAN, Dr. (Mater.), Scientific Research Center «Construction», Structural Concrete Association, International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM), Technical Committee of American Concrete Institute ACI 241 «Nanotechnologies of Concrete», Moscow, Russian Federation

Wenlong BAI, Ph.D., Beijing Institute of Intellectual Property, Beijing, China

Oleg L. FIGOVSKY, Dr. Sci. (Eng.), Israel Polymate research center, Nanotech Industries, Inc., Daly City, California, USA; Migdal HaEmek, Israel

Zhengyi FU, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Wuhan University of Technology, State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan, China

Leonid A. IVANOV, Cand. Sci. (Eng.), Russian Academy of Engineering, International Academy of Engineering, Center for New Technologies «NanoStroitel'stvo», Moscow, Russian Federation

Sergei V. KALIUZHNIY, Dr. Sci. (Chem.), Prof., RUSNANO, Moscow, Russian Federation

Vadim G. KHOZIN, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Kazan State University of Architecture and Engineering, Department «Technology of Construction Materials, Products and Structures», Kazan, Russian Federation

Evgeniy V. KOROLEV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Vice Rector for Research, Saint Petersburg, Russian Federation

Leonid M. LYNKOV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Department «Information Security», Minsk, Belarus

Polad MALKIN, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Ben-Gurion University in the Negev, StartUpLab, Beer-Sheva, Israel

Viktor S. MECHTCHERINE, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Technical University of Dresden, Institute of Construction Materials, Dresden, Germany

Surendra P. SHAH, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Northwestern University, Evanston, Illinois, USA

Vladimir Y. SHEVCHENKO, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Grebenshchikov of Russian Academy of Sciences, Coordinating Council on Development of Nanotechnologies attached to the Committee of the Council of the Federation of the Federal Assembly of the RF on Science, Culture, Education, Medicine and Ecology, Saint-Petersburg, Russian Federation

Pawel SIKORA, Ph.D., Associate Professor, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Department of General Civil Engineering, Szczecin, Poland

Konstantin G. SOBOLEV, Prof., University of Wisconsin-Milwaukee, Technical Committee of American Concrete Institute ACI 241 «Nanotechnologies of Concrete», Milwaukee, Wisconsin, USA

Valeriy I. TELICHENKO, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russian Federation

Larisa A. URKHANOVA, Dr. Sci. (Eng.), Prof., East-Siberian State University of Technologies and Management, Department «Production of Building Materials and Wares», Ulan-Ude, Russian Federation

Rongming WANG, Ph.D., Prof., Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, School of Mathematics and Physics University of Science and Technology Beijing, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Beijing, China

Li D. XU, Ph.D., Prof., Old Dominion University, of Information Technologies & Decision Sciences Department; Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), Norfolk, Virginia, USA

The Journal is registered as an independent mass media in the Ministry of Communication and Mass Media of the Russian Federation. (Registration Certificate ЭЛ № ФЦ77 – 35813 of 31 March 2009 issued by the Federal Service on Supervision in the Sphere of Connection and Mass Communications).

Founder and Publisher – Center for New Technologies «Nanostroitel'stvo», Korolev, Moscow region, Russian Federation

Contacts: e-mail: la.ivanov@mail.ru

Address of edition: Russian Federation, 125009, Moscow, Gazetny per., bld. 9, str. 4

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru

Website: <http://nanobuild.ru/>

Release date of № 2 (Vol. 16) is 19.04.2024

ISSUED WITH SUPPORT OF



**RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING**



**INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING**



**WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)**



**BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL PROPERTY
(CHINA)**

CONTENTS

PUBLISHER INFORMATION	87
CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE	
<i>Kozlova I.V., Dudareva M.O.</i> Methods of introducing a fine additive based on the $TiO_2-Bi_2O_3$ system into cement compositions	90
<i>Podgorny D.S., Elistratkin M.Y., Bondarenko D.O., Strokova V.V.</i> Increasing the radioshielding properties of construction materials in the microwave range	100
MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	
<i>Vikhareva I.N., Antipin V.E., Enikeeva D.V., Kruchinina P.A.</i> Modern strategies for the creation of polymer coatings. Part II	109
<i>Moldamuratov Zh.N., Ismailova A.B., Tukhtamisheva A.Z., Yeskermessov Zh.E., Rakhimov M.A.</i> Experimental study of asphalt concrete as the optimal material for lining irrigation canals	125
<i>Massalimov I.A., Massalimov B.I., Akhmetshin B.S., Khusainov A.N., Mustafakulov Sh.S., Mustafin A.G.</i> Hydrophobization of concrete and aerated concrete by impregnation with calcium polysulfide	140
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
Wuhan University of Technology	152
THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES	
<i>Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Chugunov D.B.</i> Siliceous rocks as modifiers of structure of photocatalytic self-cleaning concrete. Assessment of the effect on the phase composition of cement stone	158
<i>Perevoshchikova A.N., Valtsifer I.V., Kondrashova N.B., Voronina N.S.</i> The physical and mechanical properties of concrete with multifunctional additive	170
OVERVIEW OF INVENTIONS IN THE FIELD OF NANOTECHNOLOGY	
<i>Bokhoeva L.A., Rogov V.E. Bochektueva E.B., Baldanov A.B., Shatov M.S., Batuev Ts.A.</i> Use of nano-sized components in multilayer composite materials	180
SYSTEM SOLUTIONS FOR TECHNOLOGICAL PROBLEMS	
<i>Kotlyarevskaya A.V., Klimenko K.E.</i> Digital twin of a building as the basis for the application of nanotechnologies in construction	189
PUBLISHING ETHICS	198
AUTHOR GUIDELINES	202

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ
NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION
NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

ISSN 2075-8545 (online)

«Нанотехнологии в строительстве» – рецензируемый научный журнал.

Основной целью журнала является информационное обеспечение процесса создания и внедрения в мире наукоемких технологий (прежде всего – нанотехнологической продукции) в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).

Основные задачи:

- Предоставление ученым и специалистам из разных стран возможности публиковать результаты своих исследований и получать информацию о современных технологиях и материалах, высокоэффективном оборудовании в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).
- Информационная поддержка и участие в мероприятиях (форумах, конференциях, симпозиумах, семинарах, выставках, круглых столах и т.д.) по nanoиндустрии и прикладным вопросам нанотехнологий в области строительства и жилищно-коммунального хозяйства, имеющих актуальное и перспективное практическое значение.

Журнал издается с 2009 года. Периодичность – 6 номеров в год.

В журнале публикуются работы по следующим темам: создание новых функциональных материалов; разработка теории формирования прочности и непроницаемости наноструктурированных систем; проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах; диагностика наноструктур и наноматериалов строительных систем; технологии исследования свойств наноматериалов; технологические принципы создания наноструктур (расплавы, золь-гелевый синтез и др.). Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Журнал принимает к публикации: оригинальные статьи, обзоры, дискуссионные материалы, комментарии, другие информационные материалы.

Язык издания: русский; английский.

Авторами и читателями издания являются:

- студенты, преподаватели, аспиранты и докторанты вузов;
- ученые и специалисты научно-исследовательских институтов и нанотехнологических центров;
- руководители и специалисты учреждений, организаций и предприятий строительного комплекса и жилищно-коммунального хозяйства;
- ученые и специалисты смежных со строительством отраслей;
- эксперты фирм-производителей продукции nanoиндустрии.

РЕДАКЦИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР – ГУСЕВ Борис Владимирович, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Строительные материалы и технологии» Российского университета транспорта, президент Российской инженерной академии и Международной инженерной академии, член-корреспондент РАН, лауреат Государственных премий СССР и РФ, 5-ти премий Правительства РФ в области науки и образования, заслуженный деятель науки РФ, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, info-rae@mail.ru

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ РЕДАКЦИИ – ВЕДЕНЯПИН Владимир Иванович, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: pr@nanobuild.ru, info@nanobuild.ru

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА – ИВАНОВ Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, Российская инженерная академия, Международная инженерная академия, Центр новых технологий «НаноСтроительство», г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

ШЕФ-РЕДАКТОР – ЕВСТИГНЕЕВА Юлия Анатольевна, член Союза журналистов России, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ДИЗАЙНА И ВЕРСТКИ – РЕЗНИЧЕНКО Андрей Сергеевич, индивидуальный предприниматель, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

РУКОВОДИТЕЛЬ ГРУППЫ ПО ВНЕШНИМ СВЯЗЯМ – ПИСАРЕНКО Жанна Викторовна, д-р экон. наук, профессор кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.ru

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Питер Дж. М. БАРТОШ, профессор, Королевский Университет Белфаста, Технический комитет по нанотехнологиям в строительных материалах РИЛЕМ (2002–2009 гг.), Шотландский центр по нанотехнологиям в строительных материалах (Университет Западной Шотландии), г. Белфаст, Великобритания

ФАЛИКМАН Вячеслав Рувимович, д-р материаловедения, Научно-исследовательский центр «Строительство», ассоциация «Железобетон», Международный союз экспертов и лабораторий по испытанию строительных материалов, систем и конструкций (РИЛЕМ), технический комитет Американского института бетона ACI 241 «Нанотехнологии в бетоне», г. Москва, Российская Федерация

БАЙ Вэньлун, д-р философии, Пекинский институт интеллектуальной собственности, г. Пекин, Китай

ФИГОВСКИЙ Олег Львович, д-р техн. наук, Израильский исследовательский центр Polymate, Nanotech Industries, Inc., г. Дейли-Сити, Калифорния, США; г. Мигдаль-ха-Эмек, Израиль

Фу ДЖЕНЬИ, д-р техн. наук, профессор, Уханьский технологический университет, Государственная главная лаборатория передовых технологий для синтеза и обработки материалов, г. Ухань, Китай

ИВАНОВ Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, Российская инженерная академия, Международная инженерная академия, Центр новых технологий «НаноСтроительство», г. Москва, Российская Федерация

КАЛЮЖНЫЙ Сергей Владимирович, д-р хим. наук, профессор, ОАО «РОСНАНО», г. Москва, Российская Федерация

ХОЗИН Вадим Григорьевич, д-р техн. наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, кафедра «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций», г. Казань, Российская Федерация

КОРОЛЁВ Евгений Валерьевич, д-р техн. наук, Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, проректор по научной работе, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

ЛЫНЬКОВ Леонид Михайлович, д-р техн. наук, профессор, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, кафедра «Защита информации», г. Минск, Беларусь

МАЛКИН Полад, д-р ф.-м. наук, Университет Бен-Гуриона в Негеве, StartUpLab, г. Беэр-Шева, Израиль

МЕЩЕРИН Виктор Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, Технический университет Дрездена, Институт строительных материалов, г. Дрезден, Германия

СУРЕНДРА П. Шах, д-р техн. наук, профессор, Северо-Западный Университет, г. Эванстон, Иллинойс, США

ШЕВЧЕНКО Владимир Ярославович, д-р хим. наук, профессор, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Координационный совет по развитию нанотехнологий при Комитете Совета Федерации ФС РФ по науке, культуре, образованию, здравоохранению и экологии, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

СИКОРА Павел, доктор наук, Западно-Поморский технологический университет, факультет гражданского и экологического строительства, факультет общего гражданского строительства, г. Щецин, Польша

СОБОЛЕВ Константин Геннадиевич, профессор, Университет Висконсин-Милуоки, технический комитет Американского института бетона ACI 241 «Нанотехнологии в бетоне», г. Милуоки, Висконсин, США

ТЕЛИЧЕНКО Валерий Иванович, д-р техн. наук, профессор, Московский государственный строительный университет (Национальный исследовательский университет), г. Москва, Российская Федерация

УРХАНОВА Лариса Алексеевна, д-р техн. наук, профессор, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, кафедра «Производство строительных материалов и изделий», г. Улан-Удэ, Российская Федерация

ВАН Жунмин, д-р философии, профессор, Пекинский Центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Школа математики и физики Пекинского университета науки и технологий, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, г. Пекин, Китай

СЮЙ ЛИ ДА, д-р философии, профессор, Университет Олд Доминион, Отдел информационных технологий; Институт инженеров по электротехнике и электронике (IEEE), г. Норфолк, Вирджиния, США

Журнал зарегистрирован как самостоятельное средство массовой информации в Федеральной службе по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций Министерства связи и массовых коммуникаций Российской Федерации (свидетельство о регистрации средства массовой информации Эл № ФС77 – 35813 от 31 марта 2009 г.).

Учредитель и издатель – ООО «Центр Новых Технологий «Наностроительство», г. Королев, Московская область, Российская Федерация

Контакты: e-mail: l.a.ivanov@mail.ru

Адрес редакции: Российская Федерация, 125009, г. Москва, Газетный пер., дом 9, стр. 4

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru; Сайт: http://nanobuild.ru/

Дата выхода в свет № 2, Том 16, 2024: 19.04.2024 г.

ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



РОССИЙСКОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



МЕЖДУНАРОДНОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)



ПЕКИНСКОГО ИНСТИТУТА
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ (КИТАЙ)

СОДЕРЖАНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	87
СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	
<i>Козлова И.В., Дударева М.О.</i> Варианты введения тонкодисперсной добавки на основе системы $TiO_2-Bi_2O_3$ в цементные композиции.....	90
<i>Подгорный Д.С., Елистраткин М.Ю., Бондаренко Д.О., Строкова В.В.</i> Повышение радиозранирующих свойств строительных материалов в СВЧ диапазоне.....	100
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	
<i>Вихарева И.Н., Антипин В.Е., Еникеева Д.В., Кручинина П. А.</i> Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть II.....	109
<i>Молдамуратов Ж.Н., Исмаилова А.Б., Тухтамишева А.З., Ескермесов Ж.Е., Рахимов М.А.</i> Экспериментальное исследование асфальтобетона в качестве оптимального материала для облицовки оросительных каналов.....	125
<i>Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Хусаинов А.Н., Мустафакулов Ш.С., Мустафин А.Г.</i> Гидрофобизация бетона и газобетона пропиткой полисульфидом кальция.....	140
МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО	
Уханьский технологический университет	152
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ	
<i>Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Чугунов Д.Б.</i> Кремниевые породы как модификаторы структуры фотокаталитических самоочищающихся бетонов. Оценка влияния на фазовый состав цементного камня	158
<i>Перевощикова А.Н., Вальцифер И.В., Кондрашова Н.Б., Воронина Н.С.</i> Исследование физико-механических свойств бетона с добавлением многофункциональной добавки	170
ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОИНДУСТРИИ	
<i>Бохоева Л.А., Рогов В.Е., Бочектуева Е.Б., Балданов А.Б., Шатов М.С., Батуев Ц.А.</i> Применение наноразмерных компонентов в многослойных композиционных материалах	180
СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ	
<i>Котляревская А.В., Клименко К.Е.</i> Цифровой двойник здания как основа применения нанотехнологий в строительстве	189
ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА	198
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	202

Methods of introducing a fine additive based on the $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system into cement compositions

Irina V. Kozlova , Marina O. Dudareva* 

National Research University Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: modudareva@yandex.ru

ABSTRACT

Introduction. Modification of traditional materials based on mineral binders with fine-dispersed and nano-additives is an essential way to create new functional construction materials with a set of unique characteristics. However, the main difficulty in this process is the method of introducing a finely dispersed component into the cement matrix and the uniformity of its distribution. The homogeneous distribution of the additive particles in the cement composite improves the physical and mechanical characteristics, intensifies the hydration of cement clinker minerals, and is leading to a more durable and dense cement stone structure. The main methods of introducing additives into the cement composition include joint grinding, dry mixing and the introduction of a stabilized suspension of the additive instead of mixing water. Thus, the purpose of this research is to compare the options for the introduction of additives based on the $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oxide system, which can provide the cement composite with improved physical, mechanical and structural characteristics and the ability to resist mold fouling. The object of this research is the cement compositions modified with an additive based on the $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system. **Materials and methods.** The studies were carried out to establish the optimal method of introducing a fine-dispersed additive based on the $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system. At the first stage, the phase and granulometric composition of the additive was studied, then the additive was introduced into the cement composition in four different ways. The cement stone samples were obtained by dry mixing of the components then mixed with water, by mixing cement powder with water suspension of the additive after ultrasound processing, by mixing a dry mixture of cement and an additive with water-plasticizer solution, and cement powder mixed with water-polymer suspension of the additive after ultrasound processing. After that, the strength characteristics, porosity and ability of the samples to resist fungi fouling were investigated. **Results.** As a result of the study, the authors concluded that the highest physical and mechanical characteristics of cement stone can be provided by introducing an additive in the form of a stabilized water-polymer suspension. This method contributes to the formation of a more durable and dense structure of cement stone, with an increase in strength of 31; 38 and 44.8% at first day age, 28; 30 and 32% at third day age and 2.4; 9.0 and 14% at 28 days age relative to the control sample containing cement, water and plasticizer. It was found that the highest strength results were shown by a sample containing a stabilized suspension of an additive with a concentration of 50 g/l. The study of the cement stone porosity showed its decrease by 13% at first day age in relation to the control sample with a plasticizer, and by 10% after 28 days of hardening. It was also shown that samples modified with 50 g/l (1.7 wt.%) of the additive demonstrate resistance to bio-fouling. **Conclusion.** As a result of the research, the authors concluded that the optimal way to introduce a finely dispersed additive based on the $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system is to mix cement powder with a stabilized water-polymer suspension of the additive, resulting in a more durable and dense structure of cement stone, especially at an early stage of hydration, which can also resist fungi bio-fouling. Thus, the authors came to the conclusion that the cement compositions obtained by this method can be applied as repair compounds and tile grout in damp shaded rooms with favorable conditions for fungi colonization.

KEYWORDS: fine additive, $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system, ultrasonic processing, suspension, dry mixing, plasticizer, strength, fungi fouling resistance.

FOR CITATION:

Kozlova I.V., Dudareva M.O. Methods of introducing a fine additive based on the $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system into cement compositions. *Nanotechnologies in construction*. 2024; 16(2): 90–99. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-90-99>. – EDN: PIPYZF.

1. INTRODUCTION

Currently the construction material industry has reached a new level, offering new materials with a set of unique characteristics that significantly exceed the properties of conventional building materials. New solutions in the field of science make it possible to create sustainable, environmentally friendly innovative «smart» materials with self-healing and self-cleaning properties with maximum physical and mechanical properties [1–4]. A crucial role in the creation of such materials is assigned to modification. This can involve changing the surface characteristics achieved through various processing methods, influencing the internal morphology of the material by adding fine particles and nanoobjects, or forming new composite systems that advantageously combine different features of the components to create a highly functional material. Concrete and cement-based materials continue to play a leading role both in terms of production and application and by introducing modifying additives into the cement composite innovative materials of a new generation can be created. A large number of scientific papers in Russia and abroad have been devoted to the search, synthesis, and research of methods for the introduction of fine additives of organic and inorganic origin into cement. The effect of ground granulated blast furnace slags [5, 6], fly ash [7, 8], microsilica [9–11], metakaolin [12, 13] as active mineral additives for cement systems allowing to control the hydration process of clinker mineral to obtain a denser and more durable cement stone structure has been studied. The influence of carbon-based nanostructured objects [14, 15], nano- and fine particles of iron, titanium, zinc and aluminum oxides synthesized via sol-gel technology, improving the characteristics of the material [16–18], has been studied. Fine additives are present in the composition of cement composites in quantities not exceeding 1–10% on average, while the method of introducing the additive significantly affects the final properties of the material. The most common options include the method of joint grinding of the additive with cement clinker minerals, dry mixing of the additive with mineral binder powder, and obtaining a stable suspension of additive particles that can be used instead of mixing water. Stabilization of suspensions can be achieved by adding chemicals – organic stabilizers. They have the ability to adsorb on the surface of the additive particles, forming strong thick gel-like films that

prevent particles from sticking together and settling, and allow them to remain suspended throughout the dispersion medium. In addition to chemical stabilization, suspensions are often subjected to ultrasonication. This type of mechanical treatment involves additional crushing and grinding of the additive particles as well as intensifies the adsorption process of stabilizer molecules on the active centers on the additive particles. Both chemical and mechanical treatment result in a more uniform distribution of the particles within the suspension and finally within the cement stone structure. However, such method could undoubtedly be considered more difficult and energy-consuming compared, for example, to simple dry mixing of the components, which is an easier, faster, and cheaper option. But this method has its drawbacks, as it is much more difficult to provide uniform distribution of the additive particles throughout the volume of cement powder, and as a result, within the structure of the cement stone. The article [20] discusses various options for introducing perlite into cement systems. The results of this work demonstrate that the maximum increase in strength of samples occurs precisely when the cement is mixed with a stabilized suspension of the additive. However, both methods have their right to exist depending on the purpose and application of the final building material and the type of the additive.

Therefore, the aim of this research was to consider options for introducing a finely dispersed bismuth titanate additive into a cement composition, and an analysis of the the obtained data.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

To obtain cement stone samples, cement CEM 0 LLC “Holsim (Rus) Building Materials” was used in this work, its chemical and mineralogical composition is shown in Tables 1 and 2, an additive based on the $TiO_2-Bi_2O_3$ system synthesized via solid-state technology, polycar-

Table 2

Mineralogical composition of clinker LLC “Holsim (Rus) Building Materials”

Mineral content, %			
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
63.0	11.0	6.00	15.00

Table 1

Chemical composition of clinker LLC “Holsim (Rus) Building Materials”

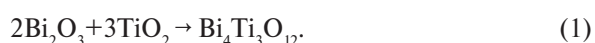
Components	Mass loss after calcination, %	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O
Clinker	1.12	63.89	20.63	5.62	5.15	3.68	0.59	1.36

Table 3
Characteristics of the Melflux 5581F plasticizer

Technical data	Requirement
Appearance	Homogeneous light yellow powder
Drying loss, %	≤ 2,0
Bulk density, kg/m ³	300–550
pH-value, 20%-solution	6,5–8,5
Dosage, wt. % to the mineral binder mass	0,03–0,5
Properties	<ul style="list-style-type: none"> – an increase in the fluidity of concrete and mortar mixtures up to 10 times with a constant water-to-cement ratio; – reduction of water demand by 30–40%; – reduction of shrinkage; – increasing the early strength of cement stone

boxylate plasticizer Melflux 5581F (BASF, Germany) (hereinafter referred to Sp), and ultrasonic equipment UZDN-1 (44 kHz). The characteristics of the plasticizer are presented in Table 3.

The additive was synthesized via solid-state reaction from the corresponding oxides Bi₂O₃ and TiO₂ both analytical grade according to the following reaction:



The amounts of substances calculated according to the equation (1) were weighed on analytical scales, ground in an agate mortar with isopropyl alcohol to improve homogenization, pressed into pellets $d = 1.0 \text{ cm}$ (Fig. 1a) and an-

nealed step by step in a muffle furnace in the temperature range 650–800°C, the total annealing time was 15 hours.

The phase composition of the bismuth titanate additive was studied using X-ray diffraction (XRD) phase analysis, which was carried out using an X-ray diffractometer D8 ADVANCE (Bruker AXS, Germany) CuK α radiation (graphite monochromator), $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$. An X-ray diffraction pattern of the obtained additive after the final annealing stage is shown in Fig. 1b, which allows us to conclude that the predominant phase is bismuth titanate of the composition Bi₄Ti₃O₁₂ with presence of small quantities of unidentified phases.

The granulometric composition of the additive was studied using the Analysette 22 NanoTec device (Fritsch,

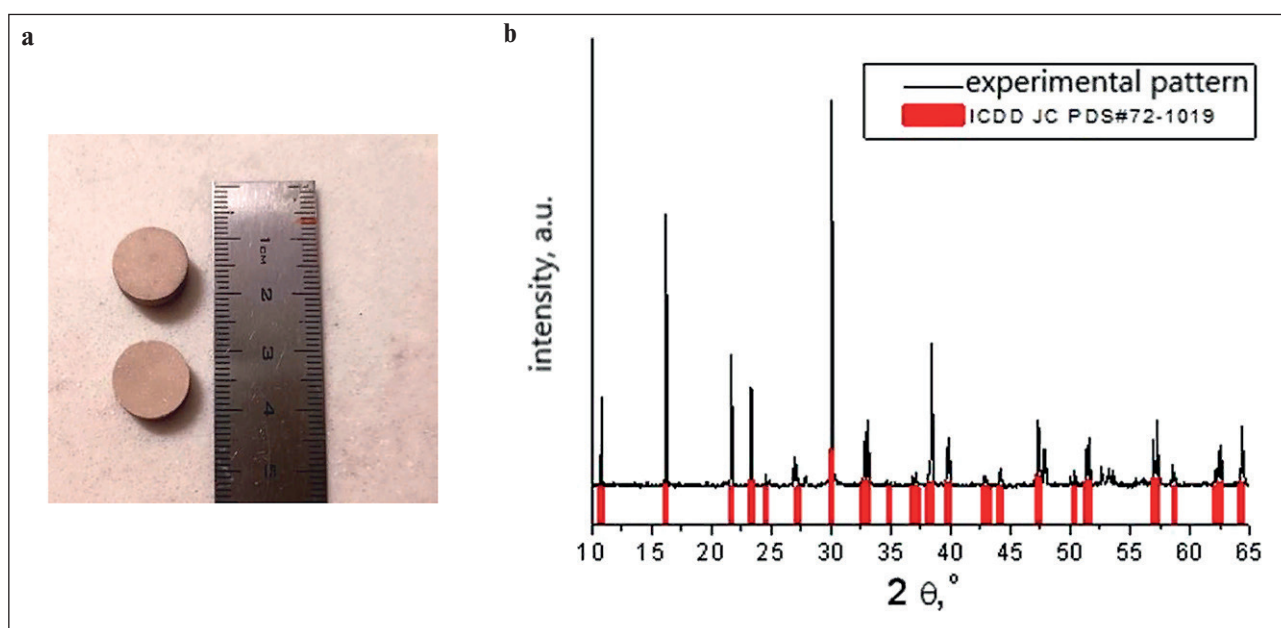


Fig. 1. a) additive pressed into pellets b) XRD pattern of the additive

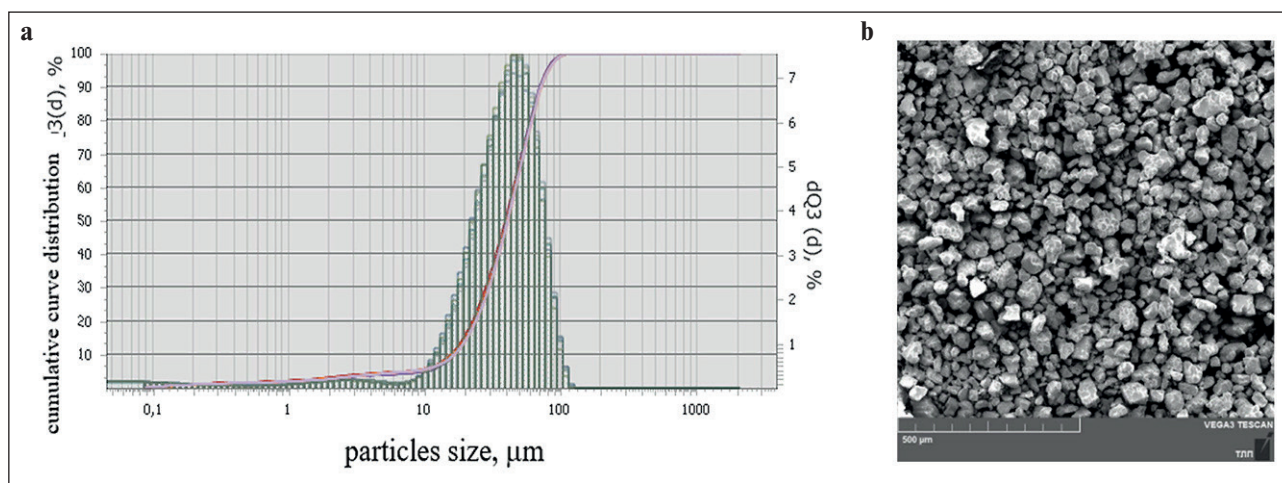


Fig. 2. a) particle size distribution of the additive; b) microphotograph of the additive particles

Germany), the particle size distribution is shown in Fig. 2a. The size and morphology of the additive particles can be evaluated by the microphotograph obtained using the scanning electron microscope “Tescan Vega 3” (Fig. 2b): the particles have an irregular shape with maximum size of 50 microns.

The additive was introduced into the composition of the cement composite in four ways:

1) by dry mixing of cement and the additive, followed by mixing with tap water;

2) by mixing cement powder with water suspensions of the additive after ultrasonication;

3) by dry mixing of cement and additive, followed by mixing with water-plasticizer solution containing 1.2 g/l of plasticizer;

4) by mixing the cement powder with water-polymer suspension of the additive stabilized by ultrasonication.

To obtain a dry mixture, an additive of bismuth titanate was introduced in the amount of 0.3; 1.0; 1.7 wt.% in relation to weight of binder. For the preparation of suspensions, an additive of bismuth titanate was used in quantities of 10, 30, 50 g/l, which is equivalent to 0.3; 1.0; 1.7% of the additive during dry mixing.

Ultrasonic processing of suspensions was carried out for 20 minutes at a dispersion temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$. The choice of a plasticizer concentration of 1.2 g/l is discussed in a previously published work [19].

The properties of cement paste modified with a synthesized additive were studied in accordance with standard methods. To study the mechanical characteristics of the modified cement stone, cubes samples of $2,0 \times 2,0 \times 2,0$ cm were prepared and then the compressive strength tests were carried out using Controls laboratory hydraulic press.

The porosity of cement stone samples was determined by the pycnometric method, kerosene oil was used as an inert liquid.

The ability of cement composite modified with the additive to resist to fungi fouling have also been studied. For the study, cube of 3.0×3.0 cm were obtained by mixing cement powder with water suspensions of additives, as well as control unmodified samples. At 28 days age, the samples were sent to the A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences. Cement stone samples were tested for resistance to fungi fouling in the Laboratory of tropical technologies in accordance with GOST 9.048-89. The suspension of fungal spores *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr. was applied on the surface of the samples, the concentration of fungal spores was $1-2$ million/cm³. Then the samples were placed in an open Petri dish in a desiccator and kept in conditions optimal for fungi growth: temperature $27-28^\circ\text{C}$ and humidity 98% for 28 days. At the end of the tests, the stage of fungal development was evaluated according to 6-point scale (GOST 9.048-89).

“0” points – absolutely clean samples, absence of conidia and colony development (visually and under a microscope);

“1” point – visually clean samples, only small individual mycelium spots are visible under the microscope, there is no fungi sporulation;

“2” points – the superficial development of mycelium in the form of numerous spots, there is no fungi sporulation;

“3” points – abundant mycelium overgrowth on the surface of the sample, the beginning of fungi sporulation;

“4” points – on visual inspection, continuous mycelium growth and sporulation are clearly visible;

“5” points – deep mycelium damage to the entire sample area during intensive fungi sporulation.

3. RESULT AND DISCUSSION

One of the most important factors to consider when introducing a functional additive into a cement composition is the uniform distribution of its particles in the volume of the cement matrix. As a number of studies [21–23] show, the properties of a cement stone structured with a finely dispersed component may even get worsen compared to a control non-additive sample if this uniform distribution is not achieved. One of the easiest and cheapest ways to introduce additives into cement is dry mixing of the components followed by mixing the dry mixture with water. However, owing excessive surface energy, nano- and fine particles of the additive exhibit a tendency to agglomeration, which prevents the obtaining of a homogeneous mixture of cement and additives. This process can be avoided by the preliminary stage of processing the additive, obtaining its stabilized suspension resistant to particle enlargement and settling. Stability can be achieved by the combined action of two factors: chemical and mechanical. The first is the addition of surfactants to the suspension, which can adsorb on the surface of the additive particles, forming thick gel-like films that do not allow the particles to stick together and settle. The second factor consists in ultrasonic processing of the suspension, which contributes to additional particle crushing and enhances the adsorption of surfactants on the active centers. Together, these methods of suspension processing promote the particles to stay longer in the volume of the dispersion medium,

and, as a result, their homogeneous distribution in the cement composition.

Within the framework of this study, four series of cement compositions were obtained, the compositions of which are presented in Table 4.

In accordance with the obtained compositions presented in Table 4, the properties of cement paste were determined (Table 5).

The properties of the cement paste with an additive introduced during the dry mixing of the components demonstrate that there is no significant change in the normal consistency and setting time of the cement paste. For samples with an additive content of 1.0 and 1.7% (samples No. 3–4), the normal consistency increased by 1 and 2%, and a reduction in setting time occurs for a sample with an additive content of 1.7% (sample No. 4).

The mixing of cement with suspensions of additives in concentrations of 10, 30 and 50 g/l (samples No. 6–8) leads to a slight increase in the normal consistency of the cement paste by 1, 5 and 8% relative to the control sample containing only cement and water (sample No. 1). The normal consistency of the cement paste with an additive introduced in the form of a water-polymer suspension remains practically unchanged with respect to the control sample containing only cement and water with a plasticizer (sample No. 5), and decreases by 14% with respect to the sample containing only cement and water (sample No. 1). For the cement paste sample No. 14, there is a slight increase in the value of normal consistency and a reduction in the setting time, which is probably due to the combined presence

Table 4

Cement compositions and methods of their preparation

Sample	Method of obtaining	Cement	Concentration of the additive in the mixing water, g/l / %	Sp
1	Cement + water	+	–	–
2	Dry mixture + water	+	10/0.3	–
3		+	30/1.0	–
4		+	50/1.7	–
5	Cement + water–plasticizer solution	+	–	+
6	Cement + water suspension of the additive	+	10/0.3	–
7		+	30/1.0	–
8		+	50/1.7	–
9	Dry mixture + water–plasticizer solution	+	10/0.3	+
10		+	30/1.0	+
11		+	50/1.7	+
12	Cement + water–polymer suspension of the additive	+	10/0.3	+
13		+	30/1.0	+
14		+	50/1.7	+

Table 5
Construction and technical characteristics of cement dough

Sample	Method of preparation	Normal consistency, %	Setting time, h-min			
			initial		final	
1	Cement + water	30.2	2	45	3	40
2	Dry mixture + water	30.2	2	45	3	40
3		30.5	2	45	3	40
4		30.8	2	35	2	20
5	Cement + water-plasticizer solution	26.0	2	20	3	20
6	Cement + water suspension of the additive	30.6	2	35	3	35
7		31.7	2	25	3	30
8		32.5	2	20	3	30
9	Dry mixture + water-plasticizer solution	26.0	2	20	3	20
10		26.0	2	15	3	20
11		26.0	2	10	3	15
12	Cement + water-polymer suspension of the additive	26.0	2	10	3	20
13		26.0	2	10	3	10
14		26.5	2	05	3	05

of polycarboxylate and a finely dispersed additive in the system, which the particles act as centers of crystallization for new crystalline hydrates phases. Thus, according to Table 5, it can be concluded that the greatest effect on the properties of the cement paste is provided by a stabilized water-polymer suspension of the additive, its the introduction leads to a decrease in the normal consistency of the cement paste and a reduction of the initial and final setting time by 30 minutes in a composition with an additive content of 50 g/l (1.7% of the mass of cement).

Next, the mechanical characteristics of the modified cement stone samples obtained obtained by four various methods were studied (Fig. 3).

As can be seen from the data shown in Fig. 3, the highest strength characteristics correspond to cement stone samples with the additive introduced in the form of water or water-polymer suspension after ultrasonic processing (Fig. 3 b, d). The samples obtained during dry mixing procedure are characterized by strength values equal to the control sample, as well as an unstable strength set (coefficient of variation exceeds 10% with a confidence probability of 0.95 of 6 definitions), which indirectly indicates to uneven distribution of additive particles in the volume of cement paste and cement composite. In case of introduction of water and water-polymer suspension of the additive an increase in the strength of the modified samples is observed compared to the control sample at all periods of hardening. Thus, the strength increase of the samples according to method II was 12.5; 25 and 37.5% at 1st day age, 4; 6 and 8% at 3rd day age, and 3.8; 8.8 and 16% at 28

days age in relation to the sample containing only cement and water. For samples prepared according to method IV, the strength gain is 31; 38 and 44.8% at first day age, 28; 30 and 32% at third day age and 2.4; 9.0; and 14% at 28 days age relative to the control sample containing cement, water and plasticizer. It can be seen that the maximum increase in strength is observed at the early period of hardening.

Also, for samples with an additive content of 50 g/l (1.7%) obtained by various methods, porosity values were determined using the pycnometric method (Fig. 4). The results of the studies in Fig. 4a showed that the porosity values of the samples prepared according to method I are equal to those of control sample without plasticizer, and according to method II, a decrease in porosity was noted at first day age by 11.8%, at 28 days age by 7.5%. Fig. 4b shows that the introduction of a stabilized suspension into the cement composition leads to the greatest decrease in porosity both in relation to the control sample with and without a plasticizer.

On the first day, the porosity of the sample prepared according to the IV method decreases by 28.5% and 13% in relation to the control ones; at 28 days age – by 23% and 10%, respectively. It is noticeable that the greatest decrease in porosity is observed precisely at early stages of the sample's hydration.

This fact allows us to conclude that the combined effect of the plasticizer and ultrasonic processing contributes to the uniform distribution of additive particles in the cement matrix, positively affecting their physico-mechanical properties. This is probably due to a more

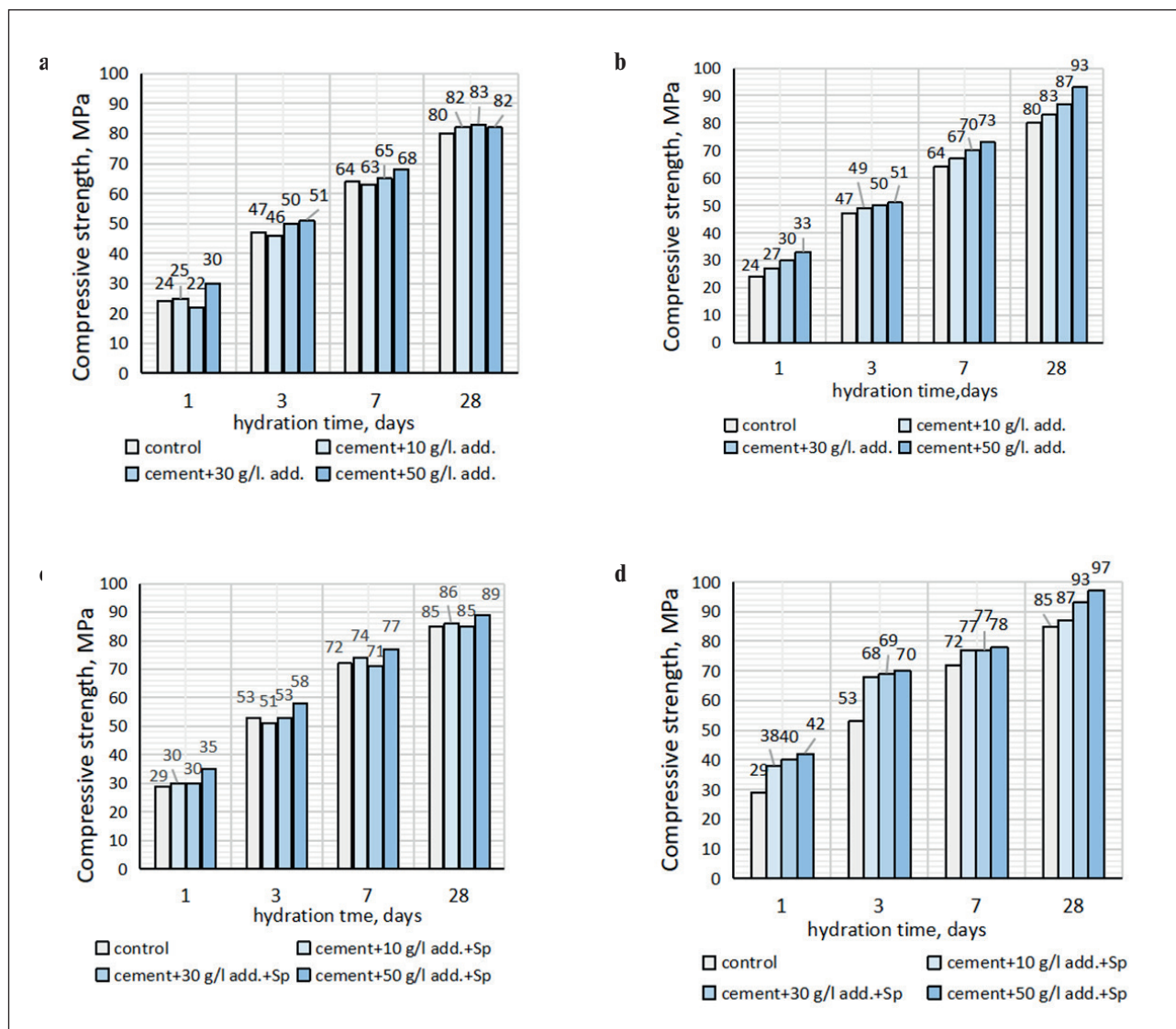


Fig. 3. Compressive strength of the samples depending on the hydration time: a) I – by dry mixing of cement and the additive, followed by mixing with tap water; b) II – by mixing cement powder with water suspensions of the additive after ultrasonication; c) III – by dry mixing of cement and additive, followed by mixing with water-plasticizer solution; d) IV – by mixing the cement powder with water-polymer suspension of the additive stabilized by ultrasonic processing

intensive hydration processes, a more active formation of hydration products, which leads to the formation of a more durable and dense structure of cement stone. Thus, it is preferable to introduce a finely dispersed additive based on the $TiO_2-Bi_2O_3$ oxide system in the form of a stabilized water-polymer suspension rather than by dry mixing of the initial components, despite the fact that this method is more complicated and requires energy consumption. The maximum increase in strength and reduction of porosity of cement stone at early age allow us to consider these cement compositions obtained by mixing cement with stabilized water-polymer suspensions as repair compounds.

Simultaneously with the study of technical and physico-mechanical characteristics of modified cement stone samples, the ability to resist fungi fouling of the cement stone surface was also studied. For this study, a composition with maximum strength characteristics was selected – 50 g/l of the additive introduced into cement in the form of a stabilized suspension. After 28 days of keeping the samples in an environment favorable for the fungi colonization, there were no signs of fungi growth on the surface. However, the surface of cement stone still can be subjected to bio-fouling, although not as fast as it happens in the case of wood-based materials and polymers. The fact that there is no mycelium of fungi on the surface

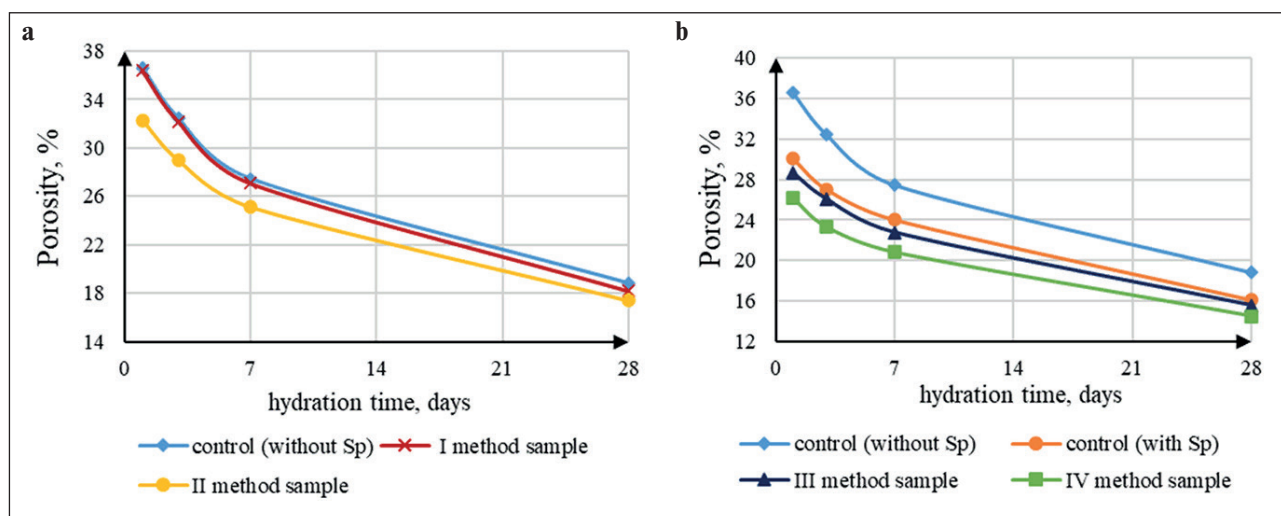


Fig. 4. Dependence of porosity of cement stone samples with 50 g/l (1.7%) additive on the hydration time: a) in relation to the control sample without plasticizer; b) in relation to two control samples

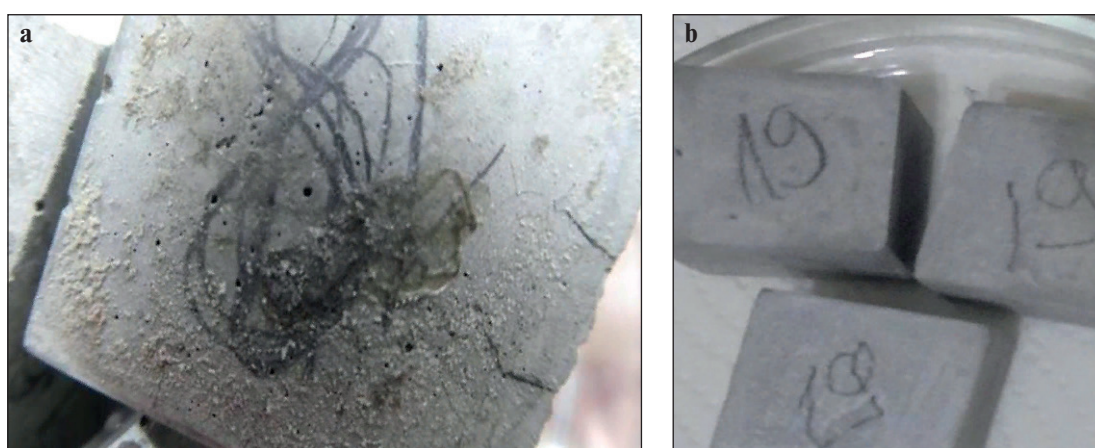


Fig. 5. Control (a) and modified (b) cement stone samples after being kept in suspension of fungi spores for 3 months

of the samples may be a consequence of the fact that there are no organic contaminants on the surface of the samples obtained in the laboratory, which are necessary for the nutrition, growth and reproduction of microorganisms. As a result, it was decided to continue keeping the samples in suspensions of fungi spores for another two months in Czapek medium, after which mycelium growth was observed only on the surface of the control samples, mainly *Aspergillus niger* van Tieghem (Fig. 5).

CONCLUSIONS

Thus, in accordance with the conducted research, the authors of the article concluded that the optimal way to introduce a finely dispersed additive based on the $TiO_2-Bi_2O_3$ system is to mix cement powder with a stabilized water-polymer suspension of the additive, resulting in a more durable and dense structure of cement

stone, especially at early stages of hydration: an increase in the strength of samples with the concentration of 10, 30, 50 g/l is 31.0; 38.0 and 44.8% at first day age, 28.0; 30.0 and 32.0% at third day age and 2.4; 9.0; and 14.0% at 28 days age relative to the control sample containing cement, water and plasticizer. Studies of the porosity of the cement stone containing a stabilized suspension of an additive in the amount of 50 g/l (1.7 wt.%) showed a decrease of 13% at first day age in relation to the control sample with a plasticizer, and by 10% at 28 days age. The conducted studies on the fungi fouling resistance of samples modified with 1.7 wt.% of the additive demonstrate that this composition has not been fouled by fungi. Thus, the authors concluded that the cement compositions obtained by this method can be used as repair compounds and tile grout, which can be used in damp shaded rooms with favorable conditions for the growth and reproduction of fungi.

The work was carried out within the framework of the 2023 competition in support of graduate student's research of National Research University Moscow State University of Civil Engineering.

REFERENCES

1. Inozemtcev S., Do T., Korolev E. Russian experience of research in the field of building materials with the function of self-healing. Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2022; 7(1): 8-22. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-7-1-8-22>
2. Ogurtsova Yu., Antonenko M., Gubareva E., Nerovnaya S., Strokova V.V. Composition and Properties of Fine-grained Concrete for Self-cleaning Coatings. E3S Web of Conferencess. 2023; 410(1): 1-7. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341001011>
3. Şahin H.G., Mardani A. Self-cleaning concrete. Materials of VI Internatioanl European conference on inter-disciplinary scientific research. 2022; 215-221.
4. Luca B., Panțiru, A., Timu A., Bărbuță M., Diaconu L., Rujanu M., Diaconu A. Eco-concrete for obtaining “green” construction elements. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2023; 1283: 1-8. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1283/1/012007>
5. Nicula L., Manea D., Simedru D., Cadar O., Ardelean I., Mihai Liviu D. The Advantages on Using GGBS and ACBFS Aggregate to Obtain an Ecological Road Concrete. Coatings. 2023; 13(8): 1-27. <https://doi.org/10.3390/coatings13081368>
6. Kozlova I., Samchenko S., Zemskova O. Physico-Chemical Substantiation of Obtaining an Effective Cement Composite with Ultrafine GGBS Admixture. Buildings. 2023; 13(4): 1-36. <https://doi.org/10.3390/buildings13040925>
7. Lam T., Dien Vu., Hung N., Bulgakov B., Bazhenova S., Aleksandrova O.V. Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie. 2021; 11(2): 17-37. <https://doi.org/10.22227/2305-5502.2021.2.2>
8. Chougule M., Chougule V. Experimental Investigations on the Concrete Mix Design With Fly Ash. International Journal of Innovative Research in Engineering. 2023; 4(1): 106-109.
9. Lukpanov R., Dyusseminov D., Altynbekova A., Zhantlesova Zh. Research on the effect of microsilica on the properties of the cement-sand mixture. Technobius. 2022; 2(4): 1-7. <https://doi.org/10.54355/tbus/2.4.2022.0027>
10. Ghafor K., Mahmood W., Sarwar W., Mohammed A. Effect of Particle Size Distribution of Sand on Mechanical Properties of Cement Mortar Modified with Microsilica. Aci Materials Journal. 2019; 117(1): 47-60. <https://doi.org/10.14359/51719070>
11. Abed A., Kamal I., Mojtahedi A. Enhancing Concrete Properties Using Silica Fume: Optimized Mix Design. Journal of Smart Buildings and Construction Technology. 2023; 5(1): 84-91. <https://doi.org/10.30564/jsbct.v5i1.5678>
12. Yehualaw M., Fentie M., Worku B. Effect of Partial Replacement of Cement by Metakaolin on Engineering Properties of Concrete. Advancement of Science and Technology. 2023; 89-101. https://doi.org/10.1007/978-3-031-33610-2_5
13. Potapova E.N., Dmitrieva E. A. Vlijanie metakaolina na svojstva cementa. Applied Science of today: Problems and New Approaches: sbornik statej Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii. 2019; 138-142.
14. Li Sh., Shen P., Zhou H., Du Sh., Zhang Yu., Yan J. Synergistic effects of CNTs/SiO₂ composite fillers on mechanical properties of cement composites. RSC Advances. 2022; 42(12): 27253-27266. <https://doi.org/10.1039/D2RA04127H>
15. Leonovich S., Sadovskaya E. Nanofiber Concrete: Multi-Level Reinforcement. Science & Technique. 2022; 21(5): 392-396. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2022-21-5-392-396>
16. Dahlan A. Smart and Functional Materials Based Nanomaterials in Construction Styles in Nano-Architecture. Silicon. 2019; 11(4): 1949–1953. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-0015-x>
17. Bica B., Melo J. Concrete blocks nano-modified with zinc oxide (ZnO) for photocatalytic paving: Performance comparison with titanium dioxide (TiO₂). Construction and Building Materials. 2020; 252: 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119120>
18. Joshaghani A., Balapour M., Mashhadian M., Ozbakkaloglu T. Effects of nano-TiO₂, nano-Al₂O₃, and nano-Fe₂O₃ on rheology, mechanical and durability properties of self-consolidating concrete (SCC): An experimental study. Construction and Building Materials. 2020; 245. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118444>

19. Samchenko S., Kozlova I., Zemskova O., Dudareva M. Methodological Substantiation of the choice for a stabilizer for bismuth titanate fine particles suspensions. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(2): 97-109. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-97-109>

20. Kozlova I., Zemskova O., Lekanov N., Gavryutin D. Comparative analysis of methods of introducing fine perlite into cement composition. *E3S Web of Conferences*. 2023; 413: 1-10. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341304001>

21. Percev V.T., Kozodaev S. P. Himizacija i nanomodificirovanie - sovremennyj put' sovershenstvovanija tehnologii cementnyh sistem. *Himija, fizika i mehanika materialov*. 2020; 1(24): 121-130.

22. Li G., Wang L., Yu J., Yi B., He Ch., Wang Zh., Leung Ch. Mechanical properties and material characterization of cement mortar incorporating CNT-engineered polyvinyl alcohol latex. *Construction and Building Materials*. 2022; 345: 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128320>

23. Kozlova I., Zemskova O., Semenov V., Stepina I. Effect of Nano-Aluminum Component on the Cement Properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021; 1079: 1-6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1079/3/032071>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina V. Kozlova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor, Department of Construction Materials Science, National Research University Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, iv.kozlova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-5624>

Marina O. Dudareva – Senior Lecturer, Department of Construction Materials Science, National Research University Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, modudareva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6069-0256>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Irina V. Kozlova – scientific guidance; research concept; final conclusions.

Marina O. Dudareva – writing the source text; conducting the experimental part.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 06.03.2024; approved after reviewing 04.04.2024; accepted for publication 10.04.2024.

Научная статья

УДК 666.9

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-90-99>

CC BY 4.0

Варианты введения тонкодисперсной добавки на основе системы $TiO_2-Bi_2O_3$ в цементные композиции

Ирина Васильевна Козлова , Марина Олеговна Дударева* 

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: modudareva@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. Модифицирование тонкодисперсными и нанодобавками традиционных материалов на основе минеральных вяжущих является актуальным путем для создания новых функциональных строительных материалов с набором уникальных характеристик. Однако основной трудностью в данном процессе является способ введения тонкодисперсного компонента в объем цементной матрицы и равномерность его распределения: именно однородное распределение частиц добавки в цементном композите способствует повышению физико-механических характеристик, интенсифицирует гидратацию минералов цементного клинкера, приводит к получению более прочной и плотной структуры цементного камня. К основным способам введения добавок в состав цемента можно отнести совместный помол, сухое смешивание перед затворением цементного порошка водой, введение стабилизированной суспензии добавки вместо воды затворения. Таким образом, целью настоящей работы было сравнение вариантов введения добавок на основе системы $TiO_2-Bi_2O_3$, способной придать цементному композиту улучшенные физико-механические и структурные характеристики и способность к сопротивлению обрастанию плесневыми грибами. Объект исследования – цементные композиции, модифицированные добавкой на основе системы $TiO_2-Bi_2O_3$, полученные по различным методикам. **Материалы и методы.** В рамках данной работы проводили исследования по установлению оптимального способа введения тонкодисперсной добавки на основе системы $TiO_2-Bi_2O_3$, для чего на первом этапе изучали фазовый и гранулометрический состав добавки, которую затем вводили в состав цементной композиции несколькими способами: в процессе сухого смешивания компонентов с последующим затворением водопроводной водой, в виде водной суспензии, прошедшей ультразвуковую обработку, в результате затворения сухой смеси цемента и добавки водой с добавлением пластификатора и затворением цемента обработанной ультразвуком водно-полимерной суспензией, после чего исследовали прочностные характеристики, пористость и способность образцов сопротивляться обрастанию плесневыми грибами. **Результаты.** В результате проведенного исследования авторы пришли к выводу, что наиболее высокие физико-механические характеристики цементному камню можно придать, вводя добавку в виде стабилизированной водно-полимерной суспензии. Данный метод способствует формированию более прочной и плотной структуры цементного камня, причем прирост прочности составляет 31, 38 и 44,8% в первые сутки, 28, 30 и 32% в третьи сутки и 2,4, 9,0 и 14% в марочном возрасте относительно контрольного образца, содержащего цемент, воду и пластификатор. Установлено, что наиболее высокие результаты по прочности показал образец, содержащий стабилизированную суспензию добавки с концентрацией 50 г/л. Результаты исследования пористости структуры цементного камня данного образца показали ее снижение в первые сутки по отношению к контрольному образцу с пластификатором на 13%, в 28 суток твердения – на 10%. Проведенные исследования на грибостойкость образцов, модифицированных добавкой в количестве 50 г/л (1,7% от массы цемента), демонстрируют, что этот состав не подвергся обрастанию плесневыми грибами. **Заключение.** В результате проведенных исследований авторы пришли к выводу, что оптимальным способом введения тонкодисперсной добавки на основе системы $TiO_2-Bi_2O_3$ является затворение цемента стабилизированной водно-полимерной суспензией добавки, в результате чего формируется более прочная и плотная структура цементного камня, особенно в ранние сроки гидратационного твердения, способного также сопротивляться биообрастанию плесневыми грибами. Таким образом, авторы пришли к выводу, что цементные композиции, полученные данным способом, могут применяться в качестве ремонтных составов для заделки швов и затирок во влажных затененных помещениях, где складываются благоприятные условия для роста и размножения плесневых грибов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: тонкодисперсная добавка, система $TiO_2-Bi_2O_3$, ультразвуковая обработка, суспензия, сухое смешивание, пластификатор, прочность, грибостойкость.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Козлова И.В., Дударева М.О. Варианты введения тонкодисперсной добавки на основе системы $TiO_2-Bi_2O_3$ в цементные композиции // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 90–99. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-16-2-90-99>. – EDN: PIPYZF.

© Козлова И.В., Дударева М.О., 2024

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы индустрия производства строительных материалов выходит на новый уровень, предлагая новые материалы с набором уникальных характеристик, значительно превосходящих свойства привычных строительных материалов. Новые решения в области науки позволяют создавать долговечные, экологически безопасные инновационные материалы с функцией самовосстановления, способностью к самоочищению поверхности, рекордными физико-механическими показателями [1–4]. Отдельная немаловажная роль при создании таких материалов отводится модифицированию, которое может заключаться в изменении свойств поверхности, достигаемое при помощи различных видов обработки, в воздействии на внутреннюю морфологию материала путем введения тонкодисперсных частиц и нанобъектов, в формировании новых композитных систем, выгодно сочетающих различные структурные особенности составляющих частей для получения высокофункционального материала. Бетон и материалы на основе цемента продолжают занимать лидирующую роль в строительстве по объему производства и применения, однако при помощи введения модифицирующих добавок в состав цементного композита можно создать инновационные материалы нового поколения. Поиску, синтезу и исследованию способов введения тонкодисперсных добавок органического и неорганического происхождения посвящено большое количество научных трудов в России и за рубежом. Исследовано влияние тонкодисперсных гранулированных доменных шлаков [5, 6], золы уноса [7, 8], микрокремнезема [9–11], метакаолина [12, 13] в качестве активных минеральных добавок для цементных систем, позволяющих управлять процессами гидратации частиц минералов цементного клинкера для получения более плотной и прочной структуры цементного камня. Изучено воздействие углеродных наноструктурированных объектов [14, 15], нано- и тонкодисперсных частиц оксидов железа, титана, цинка и алюминия, синтезированных по золь-гель технологии, на цементную матрицу, также улучшающих характеристики материала [16–18]. Тонкодисперсные добавки присутствуют в составе цементного композита в количествах, не превышающих, как правило, 1–10%, при этом существенное воздействие на конечные свойства материала оказывает способ введения добавки: к наиболее простым и распространенным вариантам можно отнести метод совместного помола добавки с минералами цементного клинкера, способ сухого смешивания добавки с порошком минерального вяжущего с последующим затворением полученной сухой смеси водой и получение

стабилизированной суспензии частиц добавки, которая может использоваться вместо воды затворения. Стабилизация суспензий может достигаться за счет добавления химических веществ – органических стабилизаторов, которые адсорбируются на поверхности частиц добавки, формируя прочные объемные гелеобразные пленки, не дающие частицам слипаться, и оседать, и сохраняться во взвешенном состоянии в объеме суспензии. Также суспензии часто подвергают механической – ультразвуковой обработке, эффект от которой заключается в дополнительном дроблении и измельчении частиц добавки, а также интенсифицировании процессов адсорбции макромолекул стабилизатора на активных центрах поверхности частиц [19]. Химическая и механическая обработка суспензии приводит к более равномерному распределению частиц не только в объеме суспензии, но и в сформированной структуре цементного камня. Однако такой способ, несомненно, можно назвать более трудным и энергозатратным по сравнению, например, с простым сухим смешиванием компонентов – более легким, быстрым и дешевым вариантом, который в то же время имеет свои недостатки: при обыкновенном перемешивании перед добавлением воды затворения значительно труднее достичь равномерного распределения частиц добавки в объеме цементного порошка и, как следствие, в структуре цементного камня. В статье [20] рассматриваются различные варианты способов введения перлита в цементные системы, результаты работы демонстрируют максимальный прирост прочности образцов именно при затворении цемента стабилизированной суспензией добавки. Тем не менее, оба способа имеют право на существование в зависимости от цели и сферы применения получаемого строительного материала типа добавки.

Таким образом, была определена цель данного исследования, которая заключается в рассмотрении вариантов введения тонкодисперсной добавки титаната висмута в состав цемента и проведен анализ полученных результатов исследования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения образцов цементного камня в данной работе использовали цемент ЦЕМ 0 000 «Холсим (Рус) Строительные Материалы», химический и минералогический состав которого представлен в табл. 1 и 2, добавку на основе системы $TiO_2-Bi_2O_3$, синтезированную по твердофазной технологии, для стабилизации тонкодисперсных частиц добавки применяли поликарбоксилатный пластификатор Melflux 5581F (BASF, Германия) (далее – Sp) и диспергатор ультразвуковой УЗДН-1 (44 кГц). Характеристика пластификатора представлена в табл. 3.

Таблица 1

Химический состав клинкера ООО «Холсим (Рус) Строительные Материалы»

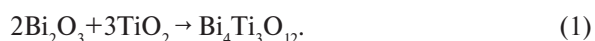
Компоненты	ППП	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O
Клинкер	1,12	63,89	20,63	5,62	5,15	3,68	0,59	1,36

Таблица 2

Минералогический состав клинкера ООО «Холсим (Рус) Строительные Материалы»

Содержание минералов, %			
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
63,0	11,0	6,00	15,00

Добавку синтезировали по твердофазной реакции из соответствующих оксидов Bi₂O₃ (ч.) и TiO₂ (ос.ч.) по уравнению реакции:



Расчитанные по уравнению реакции (1) количества веществ взвешивали на аналитических весах, перетирали в агатовой ступке с добавлением изопропилового спирта для улучшения гомогенизации, прессовали в круглые таблетки d = 1,0 см (рис. 1а) и отжигали постадийно в муфельной печи с промежуточными перешихтовками в температурном диапазоне 650–800°C, суммарное время отжига составило 15 часов.

Фазовый состав добавки определяли с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE Bruker AXS CuKα – излучения (графитовый монохроматор), λCuKα = 1.54056 Å, рентгенограмма полученной добавки после финальной стадии отжига представлена на рис. 1б, которая позволяет заключить, что преобладающей фазой является титанат висмута состава

Bi₄Ti₃O₁₂, не исключено присутствие неизвестных фаз в небольших количествах.

Гранулометрический состав добавки изучали при помощи прибора Analysette 22 NanoTec (Fritch, Германия), график распределения частиц по размерам приведен на рис. 2а. Размер и морфологию частиц добавки позволяет оценить микрофотография, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega 3» (рис. 2б): частицы имеют неправильную оскольчатую форму, максимальный размер составляет 50 мкм.

Добавку вводили в состав цементного композита четырьмя способами:

1) сухим смешиванием цемента и добавки с последующим затворением сухой смеси водопроводной водой;

2) затворением цемента стабилизированными с помощью ультразвуковой обработки (далее – УЗО) водными суспензиями добавки;

3) сухим смешиванием цемента и добавки с последующим затворением сухой смеси водопроводной водой, содержащей 1,2 г/л пластификатора;

4) затворением цемента стабилизированными с помощью ультразвуковой обработки водно-полимерными суспензиями добавки.

Для получения сухой смеси вводилась добавка титаната висмута в количестве 0,3; 1,0; 1,7%. Для приготовления суспензий использовалась добавка титаната висмута в количествах 10, 30, 50 г/л, эквивалентных 0,3; 1,0; 1,7% добавки при сухом смешивании.

Таблица 3

Характеристика пластификатора Melflux 5581F

Показатель	Требования
Внешний вид	Однородный порошок светло-желтого цвета
Потеря массы при высушивании, %	≤ 2,0
Насыпная плотность, кг/м ³	300–550
pH в 20%-ом растворе	6,5–8,5
Дозировка, % от массы вяжущего	0,03–0,5
Преимущества	– увеличение текучести бетонных и растворных смесей до 10 раз при неизменном В/Т отношении – снижение водопотребности на 30-40% – уменьшение усадки – увеличение ранней прочности цементного камня

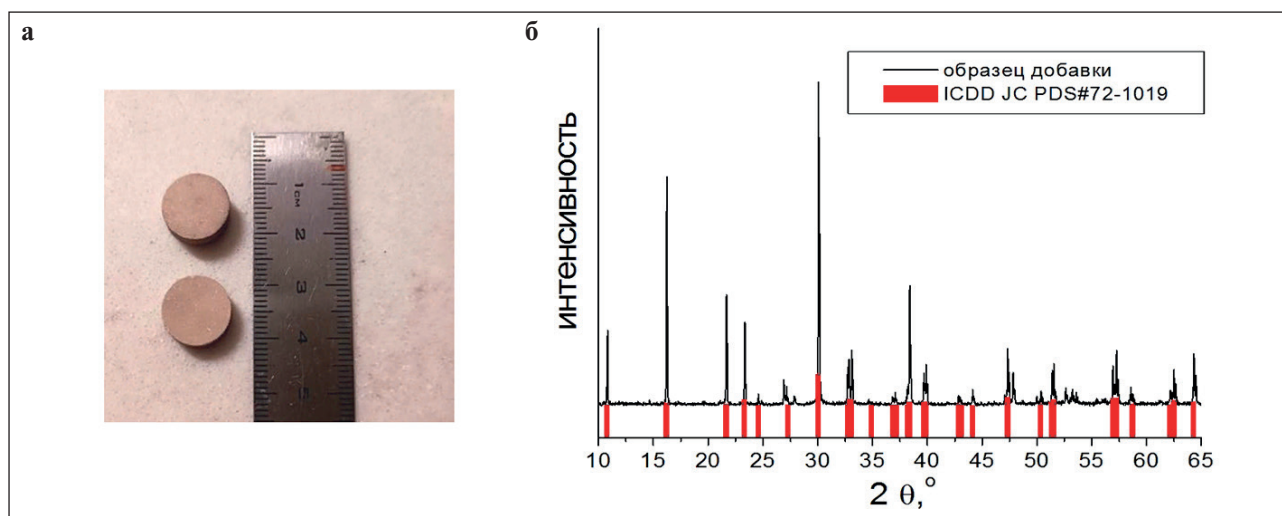


Рис. 1. а) рентгенофазовый анализ добавки б) микрофотография частиц добавки

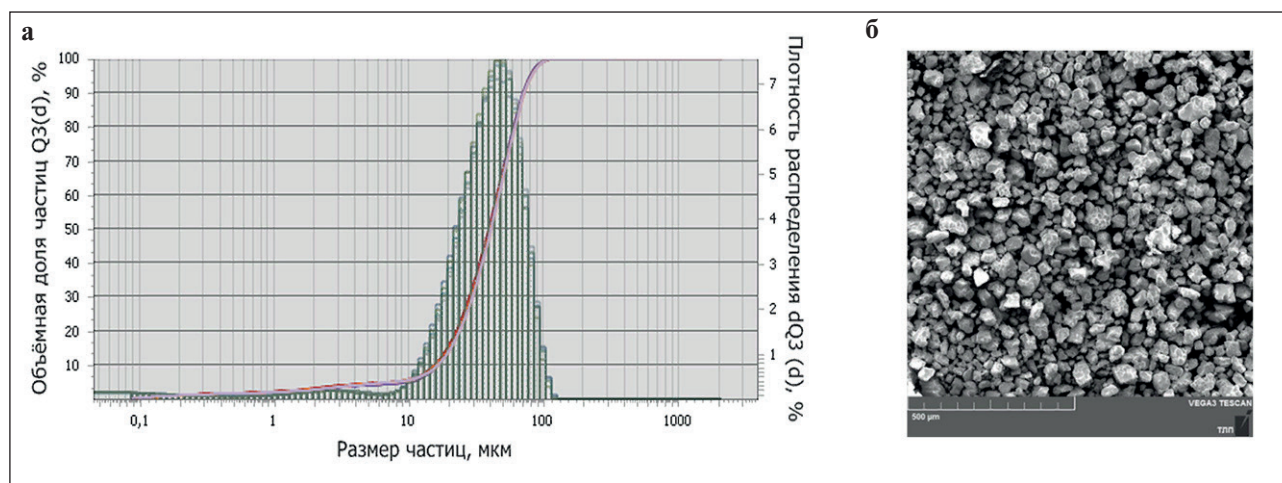


Рис. 2. а) распределение частиц добавки по размерам; б) микрофотография частиц добавки

Ультразвуковая обработка суспензий проводилась в течение 20 мин при температуре диспергирования $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Выбор концентрации пластификатора 1,2 г/л обоснован в ранее опубликованной работе [19].

Строительно-технические свойства цементного теста, модифицированного синтезированной добавкой, изучали в соответствии со стандартными методиками. Для изучения физико-механических характеристик полученных модифицированных образцов цементного камня готовили образцы-кубики $2,0 \times 2,0 \times 2,0$ см, которые затем исследовали на прочность при сжатии на лабораторном гидравлическом прессе Controls.

Определение пористости образцов цемента проводилось пикнометрическим методом, в качестве инертной жидкости использовался керосин.

Также проводили исследования относительно влияния тонкодисперсной добавки на основе системы

$\text{TiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ на грибостойкость образцов цементного композита. Для исследования были получены образцы-кубики $3,0 \times 3,0$ см, изготовленные из цемента, затворенного водными суспензиями добавки, а также контрольные немодифицированные образцы. После гидратационного твердения в течение 28 суток образцы были переданы в Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН. Испытания образцов бетонов на стойкость к воздействию плесневых грибов проводили в лаборатории тропических технологий ИПЭЭ РАН по ГОСТ 9.048-89. В соответствии с ГОСТ 9.048-89 поверхность образцов заражали суспензией спор грибов *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium ochro-chloron* Biourge, *Scopulariopsis brevicaulis* Bainier, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr. Концентрация спор грибов 1–2 млн/см³.

Образцы, зараженные вышеуказанной суспензией грибов, помещали в открытой чашке Петри в эксикатор и выдерживали в условиях, оптимальных для роста грибов: температуре 27–28°C и влажности 98% в течение 28 суток. По окончании испытаний оценивали стадию развития грибов в баллах по 6-тибальной шкале (ГОСТ 9.048-89):

«0» баллов – абсолютно чистые образцы, отсутствие проросших конидий и развития колоний (визуально и под микроскопом);

«1» балл – визуально чистые образцы, под микроскопом видны лишь мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует;

«2» балла – поверхностное развитие мицелия в виде многочисленных пятен, спороношение отсутствует;

«3» балла – обильное разрастание мицелия по поверхности образца, начало спороношения;

«4» балла – при визуальном осмотре отчетливо виден сплошной рост мицелия и спороношение;

«5» баллов – глубокое поражение мицелием всей площади образца при интенсивном спороношении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших факторов, который следует учитывать при введении функциональной добавки в состав цементной композиции, это равномерное распределение ее частиц в объеме цементной матрицы. Как показывает ряд работ [21–23], свойства структурированного тонкодисперсным компонентом цементного камня могут даже ухудшаться по сравнению с контрольным бездобавочным образцом в случае, если это распределение не достигнуто. Одним из наиболее просто осуществимых и дешевых способов введения добавок в цемент является сухое смешивание компонентов с последующим затворением сухой смеси водой. Однако, обладая избыточной поверхностной энергией, нано- и тонкодисперсные частицы добавки проявляют склонность к агрегации, которые препятствуют получению гомогенной смеси цемента и добавки. Избежать этого процесса можно предварительной стадией обработки добавки, получив ее стабилизированную, то есть устойчивую к укрупнению частиц и оседанию суспензию. Придание устойчивости может быть достигнуто совместным действием двух факторов: химического и механического. Первый заключается в добавлении к суспензии поверхностно-активных веществ, которые, адсорбируясь на поверхности частиц добавки, формируют объемные гелеобразные пленки, не позволяющие частицам слипаться и оседать. Второй фактор состоит в ультразвуковой обработке суспензии, которая способствует дополнительному измельчению частиц и усиливает адсорбцию ПАВ

на активных центрах. Совместно эти способы обработки суспензии способствуют более длительному нахождению частиц в объеме суспензии и, как следствие, их гомогенному распределению в составе цементной композиции.

В рамках данного исследования были получены четыре серии цементных композиций, составы которых представлены в табл. 4.

В соответствии с полученными составами, представленными в табл. 4, были определены строительно-технические характеристики цементного теста (табл. 5).

Исследования свойств цементного теста с добавкой, введенной в процессе сухого смешивания компонентов, демонстрируют, что значительного изменения нормальной плотности и сроков схватывания цементного теста не происходит. Для образцов с содержанием добавки 1,0 и 1,7% (образцы № 3–4) нормальная плотность возросла на 1 и 2%, а сокращение сроков схватывания происходит для образца с содержанием добавки 1,7% (образец № 4).

Затворение цемента суспензиями добавки в концентрациях 10, 30 и 50 г/л (образцы № 6–8) приводит к некоторому возрастанию нормальной плотности цементного теста на 1; 5 и 8% по отношению к контрольному образцу, содержащему только цемент и воду (образец № 1). Нормальная плотность цементного теста при введении добавки в виде суспензии с добавлением пластификатора остается практически неизменной по отношению к контрольному образцу, содержащему только цемент и воду с пластификатором (образец № 5), и снижается на 14% по отношению к образцу, содержащему только цемент и воду (образец № 1). Для образца цементного теста № 14 наблюдается некоторое увеличение значения нормальной плотности и с сокращением сроков схватывания, что, видимо, обусловлено совместным присутствием в системе поликарбоксилата и тонкодисперсной добавки, частицы которой выступают в качестве центров кристаллизации гидратных новообразований. Таким образом, по данным табл. 5 можно сделать вывод о том, что наибольший эффект на свойства цементного теста оказывает стабилизированная водно-полимерная суспензия добавки, введение которой приводит к снижению нормальной плотности цементного теста и сокращению начала и конца сроков схватывания на 30 минут для композиции с содержанием добавки 50 г/л (1,7% от массы цемента).

Далее оценивали физико-механические характеристики образцов модифицированного добавки цементного камня, полученных в результате затворения навески цемента водными и водно-полимерными суспензиями, прошедшими УЗО, а также в процессе сухого смешивания компонентов (рис. 3).

Таблица 4
Составы цементных композиций и способы их получения

№ образца	Способ приготовления	ПЦ	Концентрация добавки в воде затворения, г/л/%	Sp
1	Цемент + вода	+	–	–
2	Сухая смесь + вода	+	10/0,3	–
3		+	30/1,0	–
4		+	50/1,7	–
5	Цемент + вода с пластификатором	+	–	+
6	Цемент + водная суспензия добавки	+	10/0,3	–
7		+	30/1,0	–
8		+	50/1,7	–
9	Сухая смесь + вода с пластификатором	+	10/0,3	+
10		+	30/1,0	+
11		+	50/1,7	+
12	Цемент + водно-полимерная суспензия добавки	+	10/0,3	+
13		+	30/1,0	+
14		+	50/1,7	+

Таблица 5
Строительно-технические характеристики цементного теста

№ образца	Способ приготовления	Нормальная густота, %	Схватывание, ч-мин			
			начало		конец	
1	Цемент + вода	30,2	2	45	3	40
2	Сухая смесь + вода	30,2	2	45	3	40
3		30,5	2	45	3	40
4		30,8	2	35	2	20
5	Цемент + вода с пластификатором	26,0	2	20	3	20
6	Цемент + водная суспензия добавки	30,6	2	35	3	35
7		31,7	2	25	3	30
8		32,5	2	20	3	30
9	Сухая смесь + вода с пластификатором	26,0	2	20	3	20
10		26,0	2	15	3	20
11		26,0	2	10	3	15
12	Цемент + водно-полимерная суспензия добавки	26,0	2	10	3	20
13		26,0	2	10	3	10
14		26,5	2	05	3	05

Как видно из данных, продемонстрированных на рис.3, наиболее высокие прочностные характеристики присущи тем образцам цементного камня, в состав которых добавка вводится в виде прошедшей УЗО водной или водно-полимерной суспензии (рис. 3 б, г). Для образцов, полученных в результате процедуры су-

хого смешивания компонентов, характерны значения прочности на уровне значений контрольного образца, а также нестабильный набор прочности (коэффициент вариации превышает 10% при доверительной вероятности 0,95 и выборке из 6 определений), что косвенно свидетельствует о неравномерности рас-

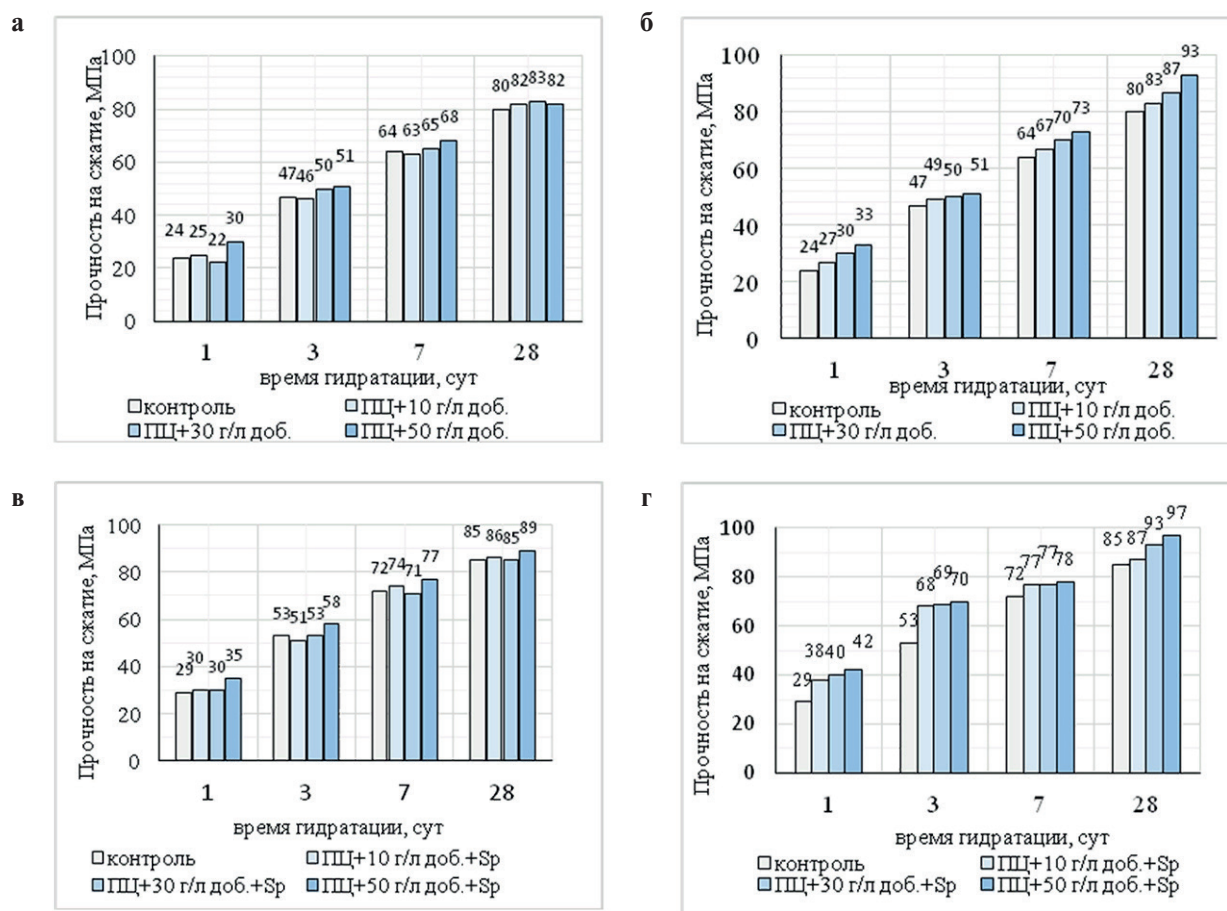


Рис. 3. Зависимость прочности образцов от времени гидратации: а) по I способу – затворение сухой смеси цемента с добавкой водой затворения; б) по II способу – затворение цемента стабилизированной УЗО водной суспензией добавки; в) по III способу – затворение сухой смеси цемента с добавкой водой затворения с пластификатором; г) по IV способу – затворение цемента стаибизированной УЗО водно-полимерной суспензией добавки

пределения частиц добавки в объеме цементного теста и цементного композита. В случае введения водной и водно-полимерной суспензии добавки в цемент вместо воды затворения наблюдается рост прочности модифицированных образцов по сравнению с контрольным образцом во все сроки твердения. Так, прирост прочности образцов по II способу составил 12,5, 25 и 37,5% в 1 сутки твердения, 4, 6 и 8% в 3 сутки, и 3,8, 8,8 и 16% в марочном возрасте относительно образца, содержащего только цемент и воду. Для образцов, приготовленных по IV способу, прирост прочности составляет 31, 38 и 44,8% в первые сутки, 28, 30 и 32% в третьи сутки и 2,4, 9,0; и 14% в марочном возрасте относительно контрольного образца, содержащего цемент, воду и пластификатор. Видно, что максимальный прирост прочности наблюдается в раннем периоде набора прочности.

Также для образцов с содержанием добавки 50 г/л (1,7%), полученных по четырем способам, с помо-

щью пикнометрического метода были определены значения пористости (рис. 4). Результаты исследований на рис. 4а показали, что значения пористости образцов, приготовленных по I способу, находятся на уровне контрольного образца без пластификатора, а по II способу отмечено снижение пористости в первые сутки на 11,8%, в марочном возрасте на 7,5%. При сравнении результатов исследований, на рис. 4б, установлено, что введение в состав цемента стабилизированной суспензии приводит к наибольшему снижению пористости как по отношению к контрольному образцу без пластификатора, так и с пластификатором.

В первые сутки пористость образца, приготовленного по IV способу, по отношению к контрольным уменьшается на 28,5% и 13%; в 28 суток твердения – на 23% и 10%, соответственно. Заметно, что наибольшее снижение пористости наблюдается именно в ранние сроки гидратационного твердения образцов.

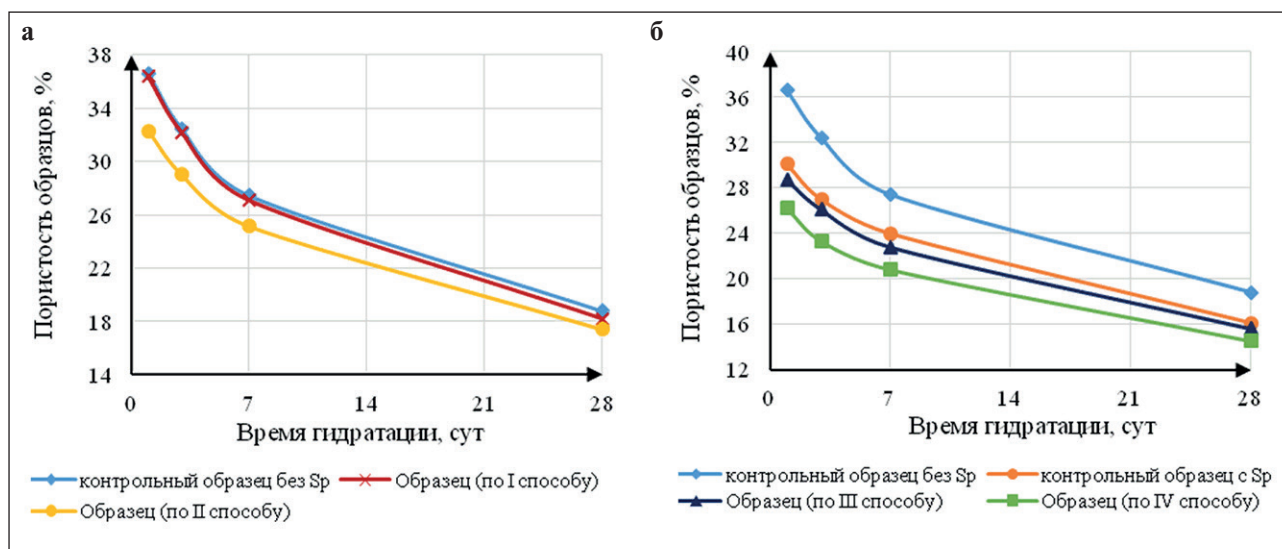


Рис. 4. Зависимость пористости образцов цементного камня с содержанием добавки 50 г/л (1,7%) от времени гидратации: а) по отношению к контрольному образцу без пластификатора; б) по отношению к двум контрольным образцам

Данный факт позволяет сделать вывод о том, что совместное влияние пластификатора и УЗО способствуют равномерному распределению частиц добавки в объеме цементных композиций, положительно влияя на их физико-механические показатели. Вероятно, это происходит за счет более интенсивного протекания процессов гидратации, более активного формирования гидратных новообразований, которое приводит к образованию более прочной и плотной структуры цементного камня. Таким образом, вводить тонкодисперсную добавку на основе оксидной системы $TiO_2-Vi_2O_3$ предпочтительнее именно в виде стабилизированной водно-полимерной суспензии, нежели чем в процессе сухого смешивания исходных компонентов, несмотря на большую трудоемкость и энергозатратность данного метода. Максимальный прирост прочности и сокращение пористости цементного камня на ранних сроках твердения позволяют рассматривать данные цементные композиции, полученные затворением цемента стабилизированными водно-полимерными суспензиями, в качестве ремонтных составов.

Одновременно с изучением строительно-технических и физико-механических характеристик модифицированных образцов цементного камня проводили также исследование способности к сопротивлению обрастанию поверхности цементного камня плесневыми грибами. Для исследования был выбран состав, отвечающий максимальному значению прочности – 50 г/л добавки, введенной в цемент в виде стабилизированной суспензии. После 28 суток выдерживания образцов в среде, благоприятной для роста и развития плесневых грибов,

признаков их роста и развития выявлено не было. Однако поверхность цементного камня все же подвергается биообрастанию, пусть и не так быстро, как это происходит случае материалов на основе древесины и полимеров. Факт отсутствия мицелия микроскопических грибов на поверхности образцов может являться следствием того, что на поверхности образцов, полученных в лаборатории, отсутствуют органические загрязнения, которые необходимы для питания, роста и размножения микроорганизмов. Вследствие этого было решено продолжить выдерживание образцов в суспензиях спор грибов в течение еще двух месяцев в среде Чапека-Докса, после чего на поверхности контрольных образцов наблюдалось разрастание мицелия преимущественно *Aspergillus niger* van Tieghem (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в соответствии с проведенными исследованиями, авторы статьи пришли к выводу, что оптимальным способом введения тонкодисперсной добавки на основе системы $TiO_2-Vi_2O_3$ является затворение цемента стабилизированной водно-полимерной суспензией добавки, в результате чего формируется более прочная и плотная структура цементного камня, особенно в ранние сроки гидратационного твердения: прирост прочности образцов с концентрацией 10, 30, 50 г/л составляет 31,0, 38,0 и 44,8% в первые сутки, 28,0, 30,0 и 32,0% в третьи сутки и 2,4, 9,0 и 14,0% в марочном возрасте относительно контрольного образца, содержащего цемент, воду и пластификатор. Проведенные исследе-

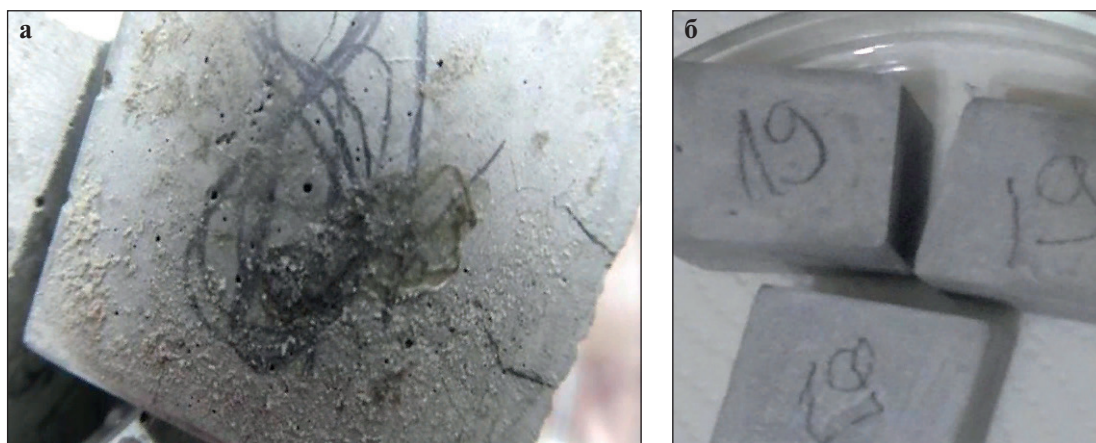


Рис. 5. Контрольный (а) и модифицированный (б) образцы цементного камня после выдерживания в суспензии спор грибов в течение 3 месяцев

дования пористости структуры цементного камня, содержащего стабилизированную суспензию добавки в количестве 50 г/л (1,7%), показали снижение в первые сутки по отношению к контрольному образцу с пластификатором на 13%, в 28 суток твердения – на 10%. Проведенные исследования на грибоустойчивость образцов, модифицированных добавкой в количестве 1,7% от массы цемента, демонстрируют,

что этот состав не подвергся обрастанию плесневыми грибами. Таким образом, авторы пришли к выводу, что цементные композиции, полученные данным способом, могут применяться в качестве ремонтных составов для заделки швов и затирок, которые могут применяться во влажных затененных помещениях, где складываются благоприятные условия для роста и размножения плесневых грибов.

Работа выполнена в рамках конкурса 2023 г. в поддержку проведения исследования аспирантов НИУ МГСУ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Inozemtcev S., Do T., Korolev E. Russian experience of research in the field of building materials with the function of self-healing. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2022; 7(1): 8-22. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-7-1-8-22>
2. Ogurtsova Yu., Antonenko M., Gubareva E., Nerovnaya S., Strokova V.V. Composition and Properties of Fine-grained Concrete for Self-cleaning Coatings. *E3S Web of Conferencess*. 2023; 410(1): 1-7. <https://doi.org/10.1051/e3s-conf/202341001011>
3. Şahin H.G., Mardani A. Self-cleaning concrete. *Materials of VI Internatioanl European conference on interdisciplinary scientific research*. 2022; 215-221.
4. Luca B., Pañțiru, A., Timu A., Bărbuță M., Diaconu L., Rujanu M., Diaconu A. Eco-concrete for obtaining “green” construction elements. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2023; 1283: 1-8. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1283/1/012007>
5. Nicula L., Manea D., Simedru D., Cadar O., Ardelean I., Mihai Liviu D. The Advantages on Using GGBS and ACBFS Aggregate to Obtain an Ecological Road Concrete. *Coatings*. 2023; 13(8): 1-27. <https://doi.org/10.3390/coatings13081368>
6. Kozlova I., Samchenko S., Zemskova O. Physico-Chemical Substantiation of Obtaining an Effective Cement Composite with Ultrafine GGBS Admixture. *Buildings*. 2023; 13(4): 1-36. <https://doi.org/10.3390/buildings13040925>
7. Lam T., Dien Vu., Hung N., Bulgakov B., Bazhenova S., Aleksandrova O.V. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie*. 2021; 11(2): 17-37. <https://doi.org/10.22227/2305-5502.2021.2.2>
8. Chougule M., Chougule V. Experimental Investigations on the Concrete Mix Design With Fly Ash. *International Journal of Innovative Research in Engineering*. 2023; 4(1): 106-109.
9. Lukpanov R., Dyusseminov D., Altynbekova A., Zhantlesova Zh. Research on the effect of microsilica on the properties of the cement-sand mixture. *Technobius*. 2022; 2(4): 1-7. <https://doi.org/10.54355/tbus/2.4.2022.0027>

10. Ghafor K., Mahmood W., Sarwar W., Mohammed A. Effect of Particle Size Distribution of Sand on Mechanical Properties of Cement Mortar Modified with Microsilica. *Aci Materials Journal*. 2019; 117(1): 47-60. <https://doi.org/10.14359/51719070>
11. Abed A., Kamal I., Mojtahedi A. Enhancing Concrete Properties Using Silica Fume: Optimized Mix Design. *Journal of Smart Buildings and Construction Technology*. 2023; 5(1): 84-91. <https://doi.org/10.30564/jsbct.v5i1.5678>
12. Yehualaw M., Fentie M., Worku B. Effect of Partial Replacement of Cement by Metakaolin on Engineering Properties of Concrete. *Advancement of Science and Technology*. 2023; 89-101. https://doi.org/10.1007/978-3-031-33610-2_5
13. Potapova E.N., Dmitrieva E. A. Vliyanie metakaolina na svojstva cementa. *Applied Science of today: Problems and New Approaches: sbornik statej Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii*. 2019; 138-142.
14. Li Sh., Shen P., Zhou H., Du Sh., Zhang Yu., Yan J. Synergistic effects of CNTs/SiO₂ composite fillers on mechanical properties of cement composites. *RSC Advances*. 2022; 42(12): 27253-27266. <https://doi.org/10.1039/D2RA04127H>
15. Leonovich S., Sadovskaya E. Nanofiber Concrete: Multi-Level Reinforcement. *Science & Technique*. 2022; 21(5): 392-396. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2022-21-5-392-396>
16. Dahlan A. Smart and Functional Materials Based Nanomaterials in Construction Styles in Nano-Architecture. *Silicon*. 2019; 11(4): 1949–1953. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-0015-x>
17. Bica B., Melo J. Concrete blocks nano-modified with zinc oxide (ZnO) for photocatalytic paving: Performance comparison with titanium dioxide (TiO₂). *Construction and Building Materials*. 2020; 252: 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119120>
18. Joshaghani A., Balapour M., Mashhadian M., Ozbakkaloglu T. Effects of nano-TiO₂, nano-Al₂O₃, and nano-Fe₂O₃ on rheology, mechanical and durability properties of self-consolidating concrete (SCC): An experimental study. *Construction and Building Materials*. 2020; 245. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118444>
19. Samchenko S., Kozlova I., Zemskova O., Dudareva M. Methodological Substantiation of the choice for a stabilizer for bismuth titanate fine particles suspensions. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(2): 97-109. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-2-97-109>
20. Kozlova I., Zemskova O., Lekanov N., Gavryutin D. Comparative analysis of methods of introducing fine perlite into cement composition. *E3S Web of Conferences*. 2023; 413: 1-10. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341304001>
21. Перцев В.Т., Козодаев С.П. Химизация и наномодифицирование – современный путь совершенствования технологии цементных систем // *Химия, физика и механика материалов*. 2020. 1(24). С. 119–128.
22. Li G., Wang L., Yu J., Yi B., He Ch., Wang Zh., Leung Ch. Mechanical properties and material characterization of cement mortar incorporating CNT-engineered polyvinyl alcohol latex. *Construction and Building Materials*. 2022; 345: 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128320>
23. Kozlova I., Zemskova O., Semenov V., Stepina I. Effect of Nano-Aluminum Component on the Cement Properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021; 1079: 1-6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1079/3/032071>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Козлова Ирина Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, iv.kozlova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-5624>

Дударева Марина Олеговна – старший преподаватель кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, modudareva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6069-0256>

ВКЛАД АВТОРОВ

Козлова И.В. – научное руководство; концепция исследования; итоговые выводы.

Дударева М.О. – написание исходного текста; проведение экспериментальной части.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 06.03.2024; одобрена после рецензирования 04.04.2024; принята к публикации 10.04.2024.

Increasing the radioshielding properties of construction materials in the microwave range

Daniil S. Podgorny , Mikhail Y. Elistratkin , Diana O. Bondarenko , Valeria V. Strokova* 

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

* Corresponding author: e-mail: vvstrokova@gmail.com

ABSTRACT

Introduction. The intensive development of technology in the modern world is accompanied by the origin of new types of man-made hazards, one of which is microwave radiation. Despite the considerable range of protective materials, not all of them are suitable for construction purposes. The main obstacle to their use is their high cost, and integrating them into the main types of wall construction materials would require significant changes to their production processes. The most practical and reasonable way to solve the issue is to introduce special additives into concretes and mortars traditionally used for the production of building products. The paper examines the effect of additives of fine-dispersed black carbon and aluminum powder in the composition of cement and gypsum matrices on radio shielding properties in the frequency range 1800–2800 MHz. **Materials and methods.** Black carbon powder was added to cement and gypsum paste in dosages of 0, 2.5, 5%, aluminum powder was added to gypsum paste in dosages of 0, 2.5, 5%. Superabsorbent polymers pre-saturated with water have been studied. Radio shielding properties have been studied on a designed experimental laboratory installation using a vector circuit analyzer NanoVNA. **Results and discussion.** The influence of black carbon and aluminum powder additives on the strength and microwave protective properties of gypsum and cement stone is considered. It is found that the addition of black carbon in an amount of up to 3–3.5% of the cement weight shows a neutral effect on the strength of cement stone, providing a decrease in the signal level of about 50% (–6 dB) observed in the ranges 1800–2100 MHz and 2300–2650 MHz, which makes this additive promising for solving the highlighted task. When additives are introduced into the gypsum matrix, the addition of black carbon reduces the radiation level to 60% (–8 dB), and aluminum powder to 69% (–10 dB) in a dosage of no more than 5% of the mass fraction of the binder on samples with a thickness of 3 cm. However, the additives considered have a noticeable negative effect on the strength characteristics of gypsum stone, which allows recommending the use of only black carbon in an amount of no more than 2.5% to obtain products that do not require high strength. **Conclusion.** The problems of creating construction materials to reduce the level of microwave radiation in the studied frequency range are outlined. Data have been obtained on increasing the shielding ability of cement and gypsum binders with the use of additives.

KEYWORDS: construction materials, microwave, microwave radiation, shielding, protection

ACKNOWLEDGEMENTS: The research is carried out within the framework of the implementation of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. FZWN-2023-0006 using equipment of High Technology Center at BSTU named after V.G. Shukhov.

FOR CITATION:

Podgorny D.S., Elistratkin M.Y., Bondarenko D.O., Strokova V.V. Increasing the radioshielding properties of construction materials in the microwave range. *Nanotechnologies in construction*. 2024; 16(2): 100–108. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-100-108>. – EDN: PVPKOA.

INTRODUCTION

The rapid development of technology in the modern world leads to the emergence of new types of man-made hazards that can pose a threat to human health and the environment. One of the hazards is microwave radia-

tion, which is widely used in technical devices, ranging from microwave ovens to wireless communication networks. Currently, scientists identify two main principles of the effect of such radiation on the human body: thermal and informational. The first refers to the heating of a substance due to the interaction of radiation with dipole mol-

ecules. The second one implies a change in the behavior of the body's cells, followed by a disfunction of the system and an increase in the risk of diseases. A number of statistical studies indicate that the electromagnetic field (EMF) can provoke the development of cancer, cardiovascular diseases and diseases of the nervous system [1–6].

Some authors point to an increased risk of carcinogenesis for people who frequently use mobile phones [2]. It is noted that pulsed microwave radiation has a negative effect on the human body. A separate risk group includes people living in close proximity (radius up to 400 m) to cellular base stations (BS). According to studies [2, 3], for this group, the risk of developing brain cancer increases during 10 years of living near BS.

Based on the above, it can be concluded that the creation of materials for microwave radiation control may become one of the key tasks of building materials science in the coming years. One of the key aspects for the creation of such materials is the development of a native instrument base for conducting relevant research.

The researchers point out several aspects that cause the high radio-absorbing characteristics of materials when microwave radiation passes through them:

- relaxation losses that are specific for dipole molecules, for example water;
- electrical losses associated with the conversion of an electromagnetic wave into eddy electric currents in a material and then into heat;
- magnetic losses (typical for ferromagnets).

The classical method of shielding electromagnetic radiation, isolating closed volumes from it, is the use of a Faraday cage, i.e. a metal grid or sheet. This method is due to the electrical conductivity of metals and the skin effect, the cell size of the shielding grid should decrease in proportion to the wavelength that needs to be shielded.

However, the integration of metal fillers and grids into the building structure is extremely difficult from a technological point of view and can contribute to the creation of multiple reflections inside the room with the formation of "hot spots".

Currently, there is a large number of specialized materials with high radio shielding properties in the microwave range:

- fiber-reinforced polymer composites (for example, carbon-epoxy), which are characterized by high physical and mechanical properties and the degree of absorption of microwave waves (a decrease in the EMR level can reach -51 dB) [10];
- composites using metal oxides (Mn, Fe, Ti, Ni, Mg, Co) [11–17]. For example, chain composites Fe_3O_4 -pores- mSiO_2 - MnO_2 , presented in the work [17] demonstrate a decrease in the level of the passing signal to 99%;
- single-layer and multilayer carbon nanotubes, fullerenes and graphene [10, 18–23]. For example, a com-

posite using graphene oxide and polypyrrole shows a decrease of the transmitted signal to 99.8% of the base and is -54.4 dB [20];

- multidimensional materials for the absorption of microwave radiation, having high efficiency due to the structural features of their structure. Such materials can be used to reduce radiation in a wide frequency range [24–28];
- functionalized surface with a large number of defects based on MoS_2 also shows high efficiency in shielding microwave radiation [29].

Such a wide range of materials really makes it possible to reduce the level of radiation in special devices and structures, however, most of the listed methods have a number of disadvantages. As a rule, they are associated with the high cost of production, the inability to scale the technological process, the toxicity of the materials used, etc. When developing building materials with special properties, it is necessary to take into account the above disadvantages, while the technology should be easily integrated into existing production lines.

In our opinion, a more realistic and rational way is to introduce additives with high conductivity, dielectric or magnetic permeability into concretes and mortars traditionally used for the production of building products. Such additives can be ferrous ore powders and non-toxic metal oxides, minerals and powders with a high carbon content. It is worth noting separately that currently insufficient research has been conducted related to the study of microwave properties of cement and gypsum stone crystallohydrates.

The analysis of scientific publications [7–31] showed that despite the great interest of the scientific community to the development of specialized materials for the absorption, reflection and transmission of microwave radiation, the number of works devoted to building materials is extremely small, which determines the relevance of their study.

METHODS AND MATERIALS

The research was carried out on the installation developed by the authors [32] (Fig. 1).

The installation consists of two horn antennas, between which the test sample is placed. The NanoVNA V2 vector circuit analyzer (S-A-A-2), pre-calibrated according to the SOLT method, was used as a signal generator and analyzer. The measurements were carried out in the spectrum of the most commonly used frequencies in modern microwave technology (1800–2800 MHz). Data analysis and output were performed using native software for the vector analyzer NanoVNA – VNA QT. The data obtained are the S-parameters of the incident and reflected wave that passed through the antennas to the device ports. The LOGMAG S12 (logarithmic value of

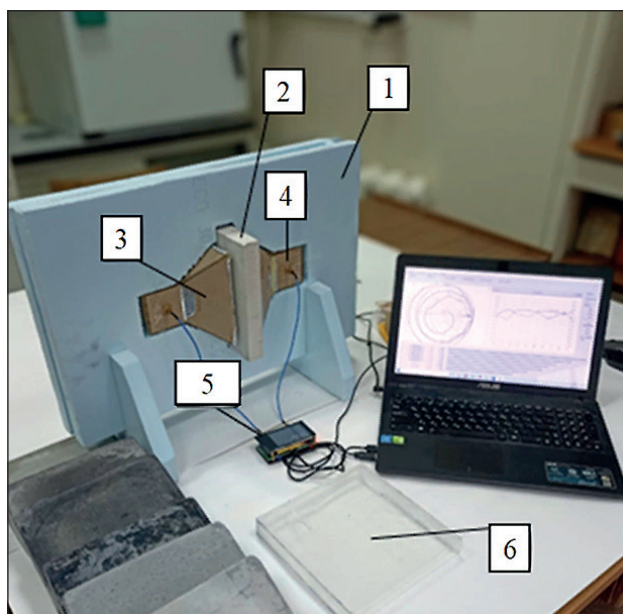


Fig. 1. Prototype of an installation for studying the radio shielding properties of materials in the microwave range:
1 – antenna holder (body), 2 – sample,
3, 4 – antennas, 5 – vector network analyzer,
6 – cell for liquid and bulk materials

the transmitted signal) parameter of the device was used to measure absorption.

The sample installation chamber is designed for the use of samples with dimensions of 200×200×30 mm, which makes it possible to consider the material containing a filler up to 10 mm quasi-homogeneous. For the study of bulk and liquid materials, a special cell with dimensions 200×200×30 mm with walls 1 mm thick, made of polymethylmethacrylate, is used.

Gypsum GVV5-16 and cement CEM I 42.5 N were used to produce radio-absorbing materials. These binders are widely used in the construction materials industry to produce a wide range of products.

Table 2
The studied samples

No of composition	Type of binder	Type of additive	Dosage, %
1	Cement	No additive	
2		Black carbon	2.5
3		Black carbon	5
4	Gypsum	No additive	
5		Black carbon	2.5
6		Black carbon	5
7		Aluminum powder	2.5
8		Aluminum powder	5

Table 1
The elemental composition of black carbon

Element	Content, by weight. %
C	90–99
H	0.3–0.5
O	0.1–7
S	0–1.5
Si	0–0.5

The first radioprotective additive, black carbon according to State Standard 7885–86, was used in both cement and gypsum matrices. The chemical composition of soot is shown in Table 1. The particle size is in the range of 10–1000 nm.

The second additive, aluminum powder according to State Standard 5494–95, was used exclusively as a gypsum modifier. The particles of this powder are petals 0.25–0.5 microns thick and 20–30 microns in diameter. Aluminum powder was not used for cement-based materials, due to the danger of its interaction with alkalis present in the cement solution.

Additive-free samples of cement and gypsum stone were used as control samples. The compositions of all studied samples are shown in Table 2. The pastes were prepared in a laboratory mixer SL-5.

In all compositions, the water-binder ratio (W/C and W/G) was equal to 0.4.

A special cell was used to evaluate the radio shielding properties of water-saturated superabsorbent polymers (SAP). SAP, according to our assumption, can be used as a possible option for creating protective microwave screens based on water and an absorbing filler for building materials.

SAP balls were prepared by placing dry balls in a separate container with water until they were completely saturated. An increase in their diameter from the initial

$r = 2$ mm to the maximum $R = 7$ mm was taken as full saturation, while the volumetric water absorption is:

$$W = \left(1 - \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 2^3}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 7^3}\right) \cdot 100\% = 97,67\%.$$

RESULTS AND DISCUSSION

The studies [7, 8] present the results of assessment of the microwave protective properties of some traditional wall materials, which show that classical building materials have rather weak protective properties, and therefore require additional measures to improve them by:

- their combination with special materials with high radioprotective properties (plasters, paints, tiles, films, etc.);
- the introduction of special additives into them, at the manufacturing stage, that increase their radio shielding properties.

The second method is the most promising due to the absence of the need to make significant changes in the technology of both production of materials and application in construction.

At the first stage of the research, the influence of radioprotective additives on the strength properties of cement and gypsum matrices was evaluated (Tables 3, 4).

Introduction of black carbon (Table 3) in an amount of 2.5% increases the strength of the stone by 14–17% during all periods of hardening, which, with sufficient protective properties, makes this additive suitable for modification of cement materials. It should be borne in mind that in the composition of real concretes, the bulk of the material volume is formed by a filler, which makes

the consumption of this additive per cubic meter relatively small.

An increase in the consumption of the additive to 5% in the early stages has a neutral effect on strength, however, in brand age, its decrease is observed by more than 12%. This dosage of the additive can be justified by a significantly higher achieved level of protective properties, in which the loss of strength can be compensated by an increase in cement consumption in concrete. Higher dosages of soot additives are not advisable, and the recommended maximum amount, based on the neutral effect on strength, is 3–3.5%.

The considered shielding additives significantly reduce the strength of gypsum stone (Table 4). On average, the drop in strength, in the case of the addition of aluminum powder, in the entire range of the considered dosages is more than 70%. This indicates the need to significantly reduce its consumption, which will negatively affect the protective properties of the material.

The addition of black carbon also has a negative effect on strength, however, in the minimum of the dosages considered (2.5%), provided that a high level of protective properties is achieved, it can be recommended for the manufacture of special compositions and products that do not have high strength requirements.

Next, a study of the radio shielding properties of the samples was carried out. Dry samples ($W_m < 0.5\%$) were placed next to the receiving antenna at a distance of 1 cm, with the distance between the apertures of the antennas being 34 cm. The distance between the waveguides was 50 cm (Fig. 2–4).

Gypsum with black carbon as a radio shielding additive showed a decrease in radiation power from 11%

Table 3
Strength characteristics of cement binder samples

Dosage of black carbon in a cement matrix, %	Strength, MPa / % change in relation to the control		
	2 days	7 days	28 days
–	21.4	42.2	61.9
2,5	25.1 / +17.6	49.7 / +17.7	70.9 / +14.5
5	21.6 / +1,1	43.3 / +2.6	54,1 / –12.5

Table 4
Strength characteristics of dried samples on gypsum binder at the age of 7 days

Type of additive	Dosage, %	Strength, MPa / % change
–	–	33.2
Aluminum powder	2.5	9.5 / –71.4
	5	7.2 / –78.3
Black carbon	2.5	20.5 / –38.3
	5	14.4 / –56.6

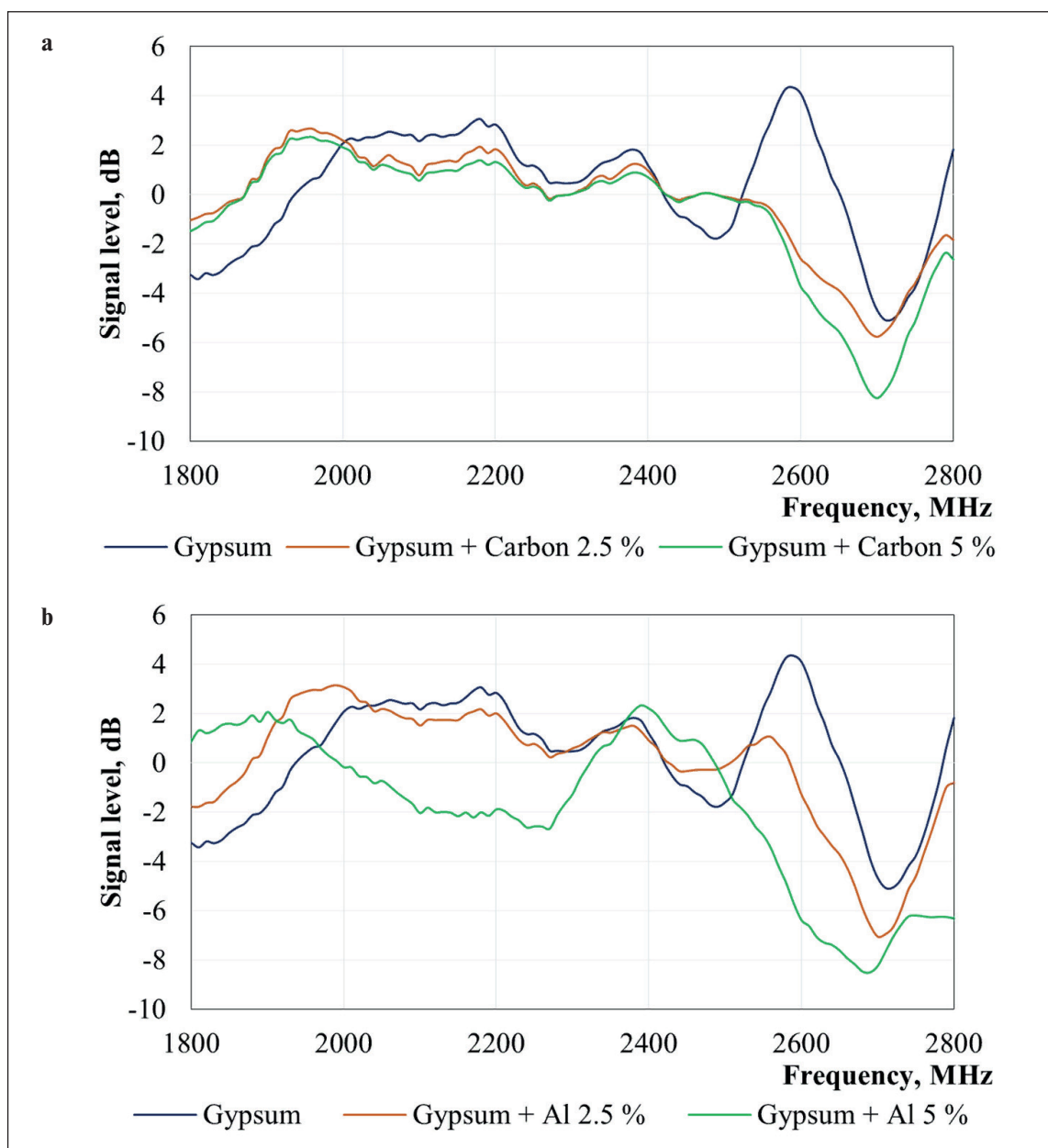


Fig. 2. The effect of additives in the gypsum matrix on fading of the radiation flux:
 a) black carbon; b) aluminum powder

(–1 dB) to 60 % (–8 dB) in the frequency ranges 2000–2400 MHz and 2550–2800 MHz (Fig. 2).

Attention is drawn to the sections of the graphs where at some frequencies there is an excess of the signal level above 0 dB. This anomaly can be associated with a number of physical effects: wave interference, wave phase shift, generation of secondary waves, in addition, gypsum stone can act as a so-called microwave lens. To clarify the nature of this phenomenon, additional research is necessary, but the fact itself makes it necessary to carefully approach the choice of material for screening a certain range, as well as to look for ways to reduce this phenomenon.

A significant effect of aluminum powder on the radio shielding properties in the gypsum matrix is observed only at a 5% dosage. The reduction in the radiation level in this case ranges from 11% (–1 dB) to 69% (–10 dB) in the frequency ranges 1980–2350 MHz and 2520–2800 MHz.

The carbon additive to the cement matrix shows its effectiveness in the frequency ranges 1800–2100 MHz and 2300–2650 MHz. At the same time, the average decrease in signal power is 50% (–6 dB).

Additionally, the screening qualities of water-saturated superabsorbent polymers, which can be used as a water

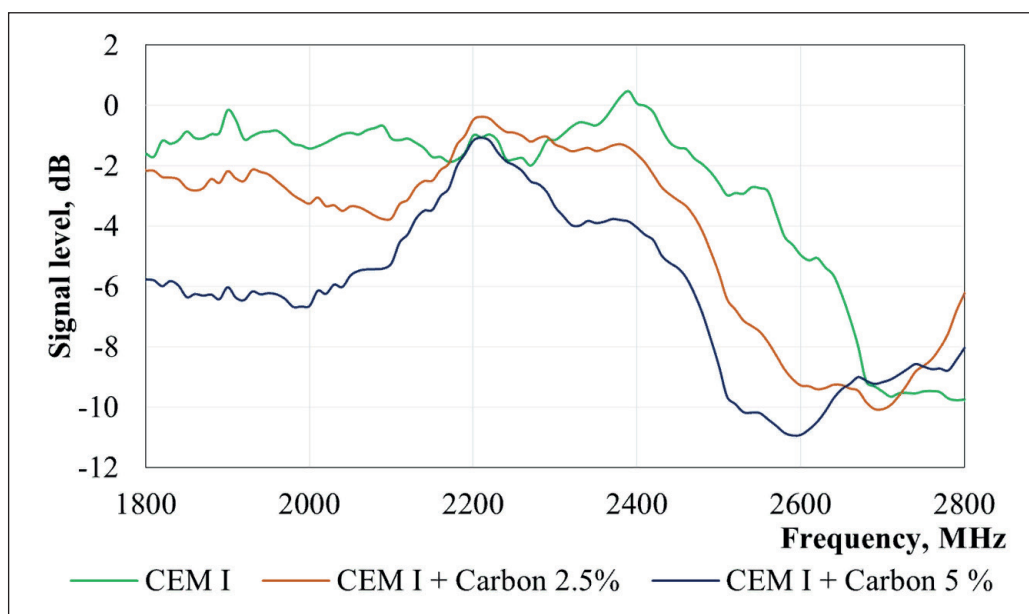


Fig. 3. The effect of black carbon in a cement matrix on fading of the radiation flux

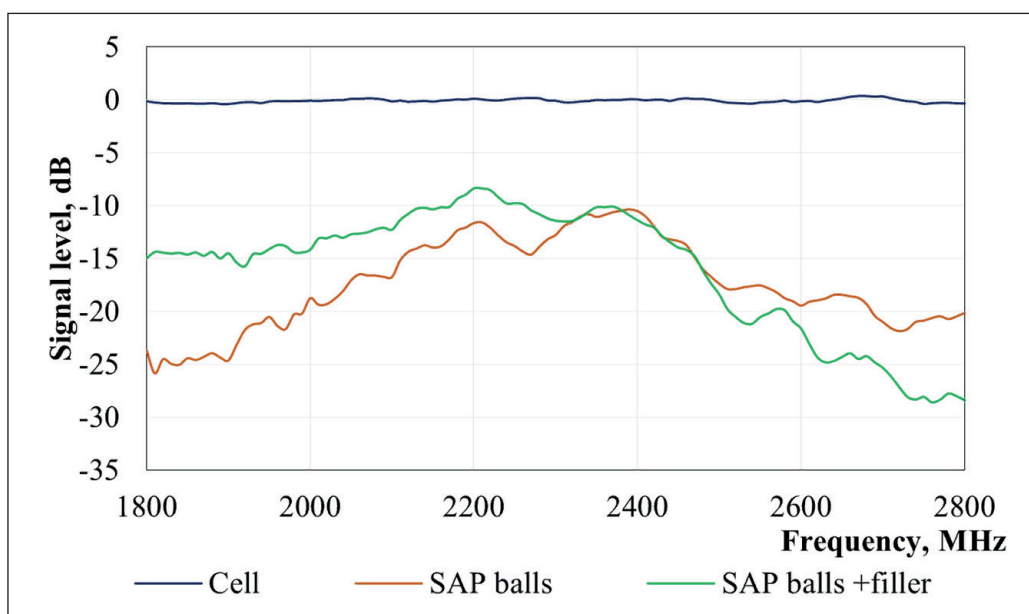


Fig. 4. Radio shielding with water-saturated superabsorbent polymers

replacement in various protective shells, were evaluated. The use of water in such an immobilized form makes it possible to completely eliminate the risk of its leakage if the protective structure is damaged. Two types of filling were considered:

- only SAP balls with an average diameter of 7 mm;
- balls with filling of intergranular voids with a gel made of a superabsorbent polymer (filler).

A study of the interference introduced by a special cell for liquid and bulk materials showed that their amount is no more than 2% (0.2 dB).

The study of SAP with filler (Fig. 4) showed a maximum decrease in the radiation level to 96% (–28 dB), the lowest – 60% (–8 dB) with a thickness of only 30 mm, due to the high dielectric constant of water and a high degree of energy absorption by it in this frequency range. When using balls without filler, the minimum power reduction was 72% (–11 dB), the maximum was 94% (–25 dB). The highest degree of shielding is achieved in the frequency range of 1800–2350 MHz. The higher efficiency of balls without filler may be due to multiple phase transitions (SAP – air) and, as a result, multiple

refraction of the signal propagation vector with subsequent loss of energy.

The results obtained show that the use of SAP in architectural and decorative products can significantly increase their radio shielding properties in the microwave range, as well as architectural expressiveness, for example, by using as a filler for transparent structures (stained glass windows, windows, etc.). It is important to note that SAP tend to lose water under normal conditions and, as a result, they are applicable in insulated systems, for example, when using them as a filler for waterproof epoxy resins.

CONCLUSION

Monitoring the level of microwave electromagnetic radiation in buildings and structures can be an important step towards reducing the risk of a number of human diseases during prolonged stay in areas with high levels of microwave radiation.

A promising direction is to increase the microwave protective properties of traditional building materials used for the construction and decoration of walls by introducing electrically conductive additives (black carbon and aluminum powder) into the matrix of such composites.

The addition of carbon black in an amount of up to 3–3.5% by weight of cement shows a neutral effect on the strength of cement stone, providing a decrease in the signal level of about 50% (–6 dB) observed in the ranges of 1800–2100 MHz and 2300–2650 MHz, which makes this additive promising for solving the highlighted task.

When additives are introduced into the gypsum matrix, the addition of black carbon reduces the radiation level to 60% (–8 dB), and aluminum powder – to 69% (–10 dB) in a dosage of no more than 5% of the mass fraction of the binder on samples with a thickness of 3 cm. However, the additives considered have a noticeable negative effect on the strength parameters of gypsum stone, which allows us to recommend the use of only carbon black in an amount of no more than 2.5% to obtain products that do not require high strength, which is quite typical for construction tasks solved by gypsum.

Water-saturated SAP can be used as a filler for architectural and construction composites with enhanced radio shielding properties. The effectiveness of this filler can reach 96% (–28 dB) with dense packing of balls with a diameter of 7 mm with a total thickness of 30 mm layer. Separately, it is worth noting the possibility of increasing their architectural expressiveness of architectural and building forms when using SAP, for example, as a filler for transparent structures (stained glass windows, windows, etc.).

REFERENCES

1. Kozlov A.N. A model for evaluating the damaging effect of powerful microwave radiation on rocket technology objects. *Vestnik of Izhevsk State Technical University*. 2007. Issue 3 (35): 109–111.
2. Durusoy R., Hassoy H. Electromagnetic fields from mobile phones and their base stations: health effects. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition)*. 2019: 300–314.
3. Kundi M., Hutter H.P. Mobile phone base stations – Effects on wellbeing and health. *Pathophysiology*. 2009; 16. Issue 2–3: 123–135.
4. Grigotiev Y.G. Cellular communication and electromagnetic health hazards of the population. modern risk assessment– from electromagnetic smog to electromagnetic chaos (literature review). *Journal of New Medical Technologies*; 26. (2): 88–95.
5. Grigoriev Yu.G. From electromagnetic smog to electromagnetic chaos. To evaluating the hazards of mobile communication for health of the population. *Medical Radiology and Radiation Safety*. 2018; 63 (3): 28–33.
6. Davydova T.I. Protection from electromagnetic microwave fields. *Automation of Control Processes*. 2008; 3: 65–68.
7. Apollonsky S.M. Protection of the technosphere from the effects of physical fields and radiation: monograph; 1. Types of physical fields and radiation. Regulatory and legal documents. Moscow: Rusains; 2018.
8. Apollonsky S.M. Protection of the technosphere from the effects of physical fields and radiation: monograph; 2. Protective materials from physical fields and radiation. M.: Rusains; 2016.
9. Belyaev A.A., Bepalova E.E., Lepeshkin V.V. Radio-absorbing materials based on finishing building materials for protection from microwave radiation of cellular base stations. *Proceedings of VIAM*. 2015; 6: 80–88.
10. Kulik V.I., Nilov A.S. Prospects of application of polymer composite materials reinforced with carbon nanoscale fillers for electromagnetic radiation screens. *Military Enginery*. Issue 16: Counter-terrorism technical devices. 2019; 1–2 (127–128): 120–127.

11. Jia H., Xing H., Ji X., Gao S. Self-template and in-situ polymerization strategy to lightweight hollow MnO₂@ polyaniline core-shell heterojunction with excellent microwave absorption properties. *Applied Surface Science*. 2021; 537. Article number 147857.
12. Du Y.C., Liu W.W., Qiang R., Wang Y., Han X.J., Ma J., Xu. Shell thickness-dependent microwave absorption of core-shell Fe₃O₄@C composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014; 6: 12997–13006.
13. Liu Q.H., Cao Q., Bi H., Liang C.Y., Yuan K.P., She W., Yang Y.J., Che R.C. CoNi@SiO₂@TiO₂ and CoNi@ air@TiO₂ microspheres with strong wideband microwave absorption. *Advanced Materials*. 2016; 28: 486–490.
14. Kang S., Qiao S., Cao Y., Hu Z., Yu J., Wang Y., Zhu J. Hyper-Cross-Linked polymers-derived porous tubular carbon nanofibers@TiO₂ toward a wide-band and lightweight microwave absorbent at a low loading content. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020; 12: 46455–46465.
15. Liu X., Chen Y., Cui X., Zeng M., Yu R., Wang G.S. Flexible nanocomposites with enhanced microwave absorption properties based on Fe₃O₄/SiO₂ nanorods and polyvinylidene fluoride. *J. Mater. Chem*. 2015; 3: 12197–12204.
16. Liu T.S., Liu N., Zhai S.R., Gao S.S., Xiao Z.Y., An Q.D., Yang D.J. Tailor-made core/shell/shell-like Fe₃O₄@ SiO₂@PPy composites with prominent microwave absorption performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019; 779: 831–843.
17. Qiao M., Li J., Wei D., He X., Lei X., Wei J., Zhang Q. Chain-like Fe₃O₄@void@mSiO₂@MnO₂ composites with multiple porous shells toward highly effective microwave absorption application. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021; 314. Article number 110867.
18. Wu Z., Pei K., Xing L., Yu X., You W., Che R. Enhanced microwave absorption performance from magnetic coupling of magnetic nanoparticles suspended within hierarchically tubular composite. *Advanced Functional Materials*. 2019; 29. Article number 1910448.
19. Cao M.S., Song W.L., Hou Z.L., Wen B., Yuan J. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites. *Carbon*. 2010; 48: 788–796.
20. Cao M., Wang X., Cao W., Yuan J. Ultrathin graphene: electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015; 3: 6589–6599.
21. Meng F., Wang H., Huang F., Guo Y., Wang Z., Hui D., Zhou Z. Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective. *Composites Part B Engineering*. 2018; 137: 260–277.
22. Cao M., Cai Y., He P., Shu J., Cao W. 2D MXenes: Electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 359: 1265–1302.
23. Wu F., Xie A., Sun M., Wang Y., Wang M. Reduced graphene oxide (RGO) modified spongelike polypyrrole (PPy) aerogel for excellent electromagnetic absorption. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015; 3: 14358–14369.
24. Li J., Zhou D., Wang P.-J., Du C., Liu W.F., Su J.Z., Pang L.X., Cao M.S., Kong L.B. Recent progress in two-dimensional materials for microwave absorption applications. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 425. Article number 131558.
25. Ning M., Lu M., Li J., Chen Z., Dou Y., Wang C., Rehman F., Cao M., Jin H. Two-dimensional nanosheets of MoS₂: a promising material with high dielectric properties and microwave absorption performance. *Nanoscale*. 2015; 7: 15734–15740.
26. Huang L., Chen C., Li Z., Zhang Y., Zhang H., Lu J., Ruan S., Zeng Y. Challenges and future perspectives on microwave absorption based on two-dimensional materials and structures. *Nanotechnology*. 2020; 31 (16). Article number 162001.
27. Liu J., Zhang H., Sun R., Liu Y., Liu Z., Zhou A., Yu Z. Hydrophobic, Flexible, and Lightweight MXene Foams for High-Performance Electromagnetic-Interference Shielding. *Advanced Materials*. 2017; 29. Article number 1702367.
28. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M.W. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced materials*. 2011; 23(37): 4248–4253.
29. Wang H., Ma H. The electromagnetic and microwave absorbing properties of MoS₂ modified Ti₃C₂T_x nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019; 30: 15250–15256.
30. Sista K.S., Dwarapudi S., Kumar D., Sinha G.R., Moon A.P. Carbonyl iron powders as absorption material for microwave interference shielding: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 853. Article number 157251.
31. Grafkina M.V., Nyunin B.N., Sviridova E.Y. Improvement of the monitoring system of electromagnetic safety of residential premises. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2013; 4: 40–42.
32. Podgornyi D.S., Elistratkin M.Y., Bondarenko D.O., Alfimova N.I., Strokova V.V. Assessment of microwave screening by construction materials. *STIN*. 2023; 8: 30–33.

AUTHORS INFORMATION

Daniil S. Podgorny – Research Engineer, Innovative Scientific-Educational and Experimental-Industrial Center of Nanostructured Composite Materials, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, dan_podgor@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7435-5005>

Mikhail Yu. Elistratkin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Assistant Professor, Department “Building Materials Science, Products and Structures”, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, mr.elistratkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3303-224X>

Diana O. Bondarenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Assistant Professor, Department “Materials Science and Technology of Materials”, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, di_bondarenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9708-2791>

Valeria V. Strokovva – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Russian Academy of Sciences, Director of Innovative Scientific-Educational and Experimental-Industrial Center of Nanostructured Composite Materials, Head of the Department “Materials Science and Technology of Materials”, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, vvstrokovva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6895-4511>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Daniil S. Podgorny – processing and analysis of experimental data using mathematical analysis methods; writing the initial text of the paper; drawing up final conclusions.

Mikhail Yu. Elistratkin – conducting experimental work; collecting and systematizing experimental data; consulting on construction materials science.

Diana O. Bondarenko – literary review; graphical and tabular presentation of research results; analysis of research results.

Valeria V. Strokovva – scientific guidance; development of the concept and methodology of research; analysis of research results; drawing up final conclusions.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 28.02.2024; approved after reviewing 25.03.2024; accepted for publication 02.04.2024.

Научная статья

УДК 691: 537.8

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-100-108>

CC BY 4.0

Повышение радиоэкранирующих свойств строительных материалов в СВЧ диапазоне

Даниил Сергеевич Подгорный , Михаил Юрьевич Елистраткин , Диана Олеговна Бондаренко ,
Валерия Валерьевна Строкова* 

Белгородский государственный технологический университет им В.Г. Шухова, Белгород, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: vvstrokova@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Введение. Интенсивное развитие техники в современном мире сопровождается возникновением новых типов техногенных опасностей, одной из которых является микроволновое излучение. Несмотря на значительный спектр защитных материалов, не все они пригодны для строительных целей. Основным препятствием является их достаточно высокая стоимость, а интеграция их в основные виды стеновых строительных материалов требует существенных изменений технологий их производства. Наиболее реалистичным и рациональным путем решения проблемы является введение в традиционно применяемые для получения строительных изделий бетоны и растворы специальных добавок. В статье исследовано влияние добавок тонкодисперсного технического углерода и алюминиевой пудры в составе цементной и гипсовой матриц на радиоэкранирующие свойства в диапазоне частот 1800–2800 МГц. **Материалы и методы исследования.** Порошок технического углерода добавляли в цементное и гипсовое тесто в дозировках 0, 2,5, 5%, алюминиевую пудру добавляли в гипсовое тесто в дозировках 0, 2,5, 5%. Исследованы предварительно насыщенные водой суперабсорбирующие полимеры. Изучены радиоэкранирующие свойства на разработанной экспериментальной лабораторной установке с применением векторного анализатора цепей NanoVNA. **Результаты и обсуждения.** Рассмотрено влияние на прочностные и СВЧ-защитные свойства гипсового и цементного камня добавок технического углерода и алюминиевой пудры. Установлено, что добавка технического углерода в количестве до 3–3,5% от массы цемента показывает нейтральное влияние на прочность цементного камня, обеспечивая снижение уровня сигнала около 50% (–6 дБ), наблюдаемое в диапазонах 1800–2100 МГц и 2300–2650 МГц, что делает данную добавку перспективной для решения обозначенной задачи. При введении добавок в гипсовую матрицу добавка технического углерода обеспечивает снижение уровня излучения до 60% (–8 дБ), а алюминиевая пудра до 69% (–10 дБ) в дозировке не более 5% от массовой доли вяжущего на образцах толщиной 3 см. Однако рассмотренные добавки оказывают ощутимое негативное влияние на прочностные показатели гипсового камня, что позволяет рекомендовать применение только технического углерода в количестве не более 2,5% для получения изделий, не требующих высокой прочности. **Заключение.** Обозначены проблемы создания строительных материалов для снижения уровня СВЧ излучения в исследуемом диапазоне частот. Получены данные по увеличению экранирующей способности цементных и гипсовых вяжущих с применением добавок.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: строительные материалы, СВЧ, микроволновое излучение, экранирование, защита.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006 с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Подгорный Д.С., Елистраткин М.Ю., Бондаренко Д.О., Строкова В.В. Повышение радиоэкранирующих свойств строительных материалов в СВЧ диапазоне // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 100–108. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-100-108>. – EDN: PVPKOA.

ВВЕДЕНИЕ

Быстрое развитие технологий в современном мире приводит к появлению новых видов техногенных опасностей, которые могут представлять угрозу для

человеческого здоровья и окружающей среды. Одной из таких опасностей является микроволновое излучение, которое используется в различных технических устройствах, начиная от микроволновых печей и заканчивая беспроводными коммуникаци-

© Подгорный Д.С., Елистраткин М.Ю., Бондаренко Д.О., Строкова В.В., 2024

онными сетями. В настоящее время ученые выделяют два основных принципа воздействия таких излучений на организм человека: тепловое и информационное. Под первым понимается нагрев вещества за счет взаимодействия излучения с дипольными молекулами. Второй же подразумевает изменение поведения клеток организма с последующим нарушением работы системы и увеличением риска заболеваний. Целый ряд статистических исследований указывает на то, что электромагнитное поле (ЭМП) способно провоцировать развитие онкологических, сердечно-сосудистых заболеваний и заболеваний нервной системы [1–6].

Некоторые авторы указывают на повышенный риск канцерогенеза для людей, часто использующих мобильные телефоны [2]. Отмечают, что именно импульсное СВЧ излучение оказывает отрицательное влияние на организм человека. Отдельной группой риска выделяют людей, проживающих в непосредственной близости (радиус до 400 м) к базовым станциям (БС) сотовой связи. Согласно исследованиям [2, 3], для данной группы повышается риск развития онкологии головного мозга в течение 10 лет проживания рядом с БС.

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что создание материалов для контроля СВЧ излучения может стать одной из ключевых задач строительного материаловедения в ближайшие годы. Одним из ключевых аспектов для создания таких материалов является развитие отечественной приборной базы для проведения соответствующих исследований.

Исследователи указывают несколько аспектов, которые обуславливают высокие радиопоглощающие характеристики материалов при прохождении через них СВЧ излучений:

- релаксационные потери, характерные для дипольных молекул, например, воды;
- электрические потери, связанные с преобразованием электромагнитной волны в вихревые электрические токи в материале, а затем в тепло;
- магнитные потери (характерные для ферромагнетиков).

Классическим методом экранирования электромагнитных излучений, изоляции от них замкнутых объемов является применение клетки Фарадея, т.е. металлической сетки или листа. Этот метод обусловлен электропроводностью металлов и скин-эффектом, размер ячейки экранирующей сетки должен уменьшаться пропорционально длине волны, которую необходимо экранировать.

Однако интеграция металлических наполнителей и сеток в конструкции здания крайне затруднительна с технологической точки зрения и может способствовать созданию множественных переотражений внутри помещения с образованием «горячих» точек.

В настоящее время существует большое количество специализированных материалов с высокими радиоэкранирующими свойствами в СВЧ диапазоне:

- волокнисто-армированные полимерные композиты (например, эпоксиглепластик), которые отличаются высокими физико-механическими свойствами и степенью поглощения СВЧ волн (снижение уровня ЭМИ может достигать –51 дБ) [10];
- композиты с применением оксидов металлов (Mn, Fe, Ti, Ni, Mg, Co) [11–17]. Например, цепопечечные композиты Fe_3O_4 -поры- $mSiO_2$ - MnO_2 , представленные в работе [17], демонстрируют снижение уровня проходящего сигнала до 99%;
- однослойные и многослойные углеродные нанотрубки, фуллерены и графен [10, 18–23]. Например, композит с применением оксида графена и полипиррола показывает снижение проходящего сигнала до 99,8 % от базового и составляет –54,4 дБ [20];
- многомерные материалы для поглощения СВЧ излучения, имеющие высокую эффективность за счет особенностей строения их структуры. Такие материалы могут применяться для снижения излучения в широком частотном диапазоне [24–28];
- функционализированная поверхность с большим количеством дефектов на основе MoS_2 также показывает высокую эффективность при экранировании СВЧ излучения [29].

Такой широкий спектр материалов действительно позволяет снижать уровень излучения в специальных устройствах и конструкциях, однако большинство перечисленных методов имеют ряд недостатков. Как правило, они связаны с высокой стоимостью производства, невозможностью масштабирования технологического процесса, токсичностью применяемых материалов и т.д. При разработке строительных материалов со специальными свойствами необходимо учитывать вышеназванные недостатки, при этом технология должна легко интегрироваться в уже существующие производственные линии.

На наш взгляд, более реалистичным и рациональным путем является введение в традиционно применяемые для получения строительных изделий бетоны и растворы добавок с высокой проводимостью, диэлектрической или магнитной проницаемостью. Такими добавками могут являться железистые рудные порошки и нетоксичные оксиды металлов, минералы и порошки с высоким содержанием углерода. Отдельно стоит отметить, что в настоящее время проведено недостаточно исследований, связанных с изучением СВЧ-свойств кристаллогидратов цементного и гипсового камня.

Анализ научных публикаций [7–31] показал, что при большом интересе научного сообщества к во-

просам разработки специализированных материалов для поглощения, отражения и пропускания микроволнового излучения количество работ, посвященных строительным материалам, крайне мало, что обуславливает актуальность их изучения.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Исследования производились на разработанной авторами установке [32] (рис. 1).

Установка представляет собой две рупорные антенны, между которыми помещается исследуемый образец. В качестве генератора и анализатора сигнала применялся векторный анализатор цепей NanoVNA V2 (S-A-A-2), предварительно откалиброванный по методике SOLT. Измерения проводились в спектре наиболее часто применяемых частот в современной СВЧ технике (1800–2800 МГц). Анализ и вывод данных производился при помощи нативного программного обеспечения для векторного анализатора NanoVNA – VNA QT. Полученные данные представляют собой S-параметры падающей и отраженной волны, прошедшей через антенны на порты устройства. Для измерения поглощения был использован LOGMAG S₁₂ (логарифмическая величина проходящего сигнала) параметр устройства.

Камера для установки образца разработана под использование образцов размерами 200×200×30 мм, что позволяет считать материал, содержащий наполнитель до 10 мм, квазиоднородным. Для исследования сыпучих и жидких материалов применяется

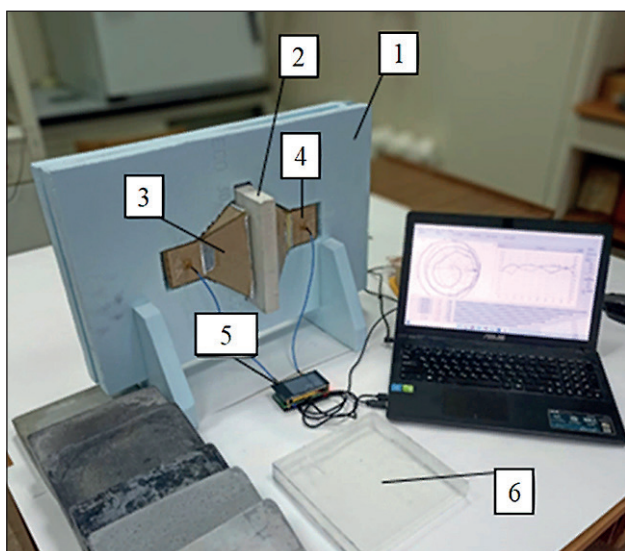


Рис. 1. Прототип установки для исследования радиозащитных свойств материалов в СВЧ диапазоне: 1 – держатель антенн (корпус), 2 – образец, 3, 4 – антенны, 5 – векторный анализатор цепей, 6 – ячейка для жидких и сыпучих материалов

Таблица 1

Элементный состав технического углерода

Элемент	Содержание, мас. %
C	90–99
H	0,3–0,5
O	0,1–7
S	0–1,5
Si	0–0,5

ся специальная ячейка размером 200×200×30 мм со стенками толщиной 1 мм, выполненная из полиметилметакрилата.

Для получения радиопоглощающих материалов применялись гипс ГВВС-16 и цемент ЦЕМ I 42,5 Н. Данные вяжущие широко используются в промышленности строительных материалов для получения широкой номенклатуры продукции.

Первая радиозащитная добавка – технический углерод по ГОСТ 7885–86 – применялась как в цементной, так и в гипсовой матрицах. Химический состав сажи представлен в табл. 1. Крупность частиц находится в диапазоне 10–1000 нм.

Вторая добавка – алюминиевая пудра по ГОСТ 5494–95 – применялась исключительно как модификатор гипса. Частицы данной пудры представляют собой лепестки толщиной 0,25–0,5 мкм и диаметром 20–30 мкм. Для материалов на основе цемента алюминиевая пудра не применялась, ввиду опасности ее взаимодействия с имеющимися в цементном растворе щелочами.

В качестве контрольных использовали бездобавочные образцы цементного и гипсового камня. Составы всех изученных образцов представлены в табл. 2. Приготовление растворов производилось в лабораторном смесителе СЛ-5.

Во всех составах водо-вяжущее отношение (В/Ц и В/Г) было равно 0,4.

Для оценки радиозащитных свойств водонасыщенных суперабсорбирующих полимеров (САП) применялась специальная ячейка. САП, по нашему предположению, может использоваться как возможный вариант создания защитных СВЧ экранов на основе воды и поглощающего наполнителя для строительных материалов.

Шары САП готовились путем помещения сухих шаров в отдельную емкость с водой до их полного насыщения. За полное насыщение принималось увеличение их диаметра с исходного $r = 2$ мм до максимального $R = 7$ мм, при этом объемное водопоглощение составляет:

$$W = \left(1 - \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}\right) \cdot 100\% = \left(1 - \frac{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 2^3}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 7^3}\right) \cdot 100\% = 97,67\%.$$

Таблица 2
Исследуемые образцы

№ состава	Вид вяжущего	Вид добавки	Дозировка, %
1	Цемент	без добавки	
2		Технический углерод	2,5
3		Технический углерод	5
4	Гипс	без добавки	
5		Технический углерод	2,5
6		Технический углерод	5
7		Алюминиевая пудра	2,5
8		Алюминиевая пудра	5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В источниках [7, 8] приводятся результаты оценки СВЧ защитных свойств некоторых традиционных стеновых материалов, которые показывают, что классические строительные материалы обладают достаточно слабыми защитными свойствами и, следовательно, требуют дополнительных мер по их повышению за счет:

- их комбинирования со специальными материалами с высокими радиозащитными свойствами (штукатурки, краски, плитки, пленки и т.п.);
- введения в них на этапе изготовления специальных добавок, повышающих их радиозащитные свойства.

Второй способ является наиболее перспективным в связи с отсутствием необходимости внесения существенных изменений в технологии как производства материалов, так и применения в строительстве.

На первом этапе исследований была осуществлена оценка влияния радиозащитных добавок на прочностные свойства цементной и гипсовой матриц (табл. 3, 4).

Введение технического углерода (табл. 3) в количестве 2,5% повышает прочность камня на 14–17% во все сроки твердения, что при достаточных

защитных свойствах делает эту добавку пригодной для модификации цементных материалов. Следует учитывать, что в составе реальных бетонов основная доля объема материала формируется заполнителем, что делает расход данной добавки на кубометр сравнительно небольшим.

Повышение расхода добавки до 5% в ранние сроки нейтрально сказывается на прочности, однако в марочном возрасте наблюдается ее снижение более чем на 12%. Данная дозировка добавки может быть оправдана существенно более высоким достигаемым уровнем защитных свойств, при котором потеря прочности может быть скомпенсирована повышением расхода цемента в бетоне. Более высокие дозировки добавки сажи нецелесообразны, а рекомендуемым максимальным количеством, исходя из нейтрального влияния на прочность, является 3–3,5%.

Рассмотренные экранирующие добавки значительно снижают прочность гипсового камня (табл. 4). В среднем, падение прочности, в случае с добавкой алюминиевой пудры во всем диапазоне рассмотренных дозировок составляет более 70%. Это свидетельствует о необходимости существенно уменьшения ее расхода, что негативно скажется на защитных свойствах материала.

Таблица 3
Прочностные характеристики образцов на цементном вяжущем

Дозировка технического углерода в цементной матрице, %	Прочность, МПа / % изменения по отношению к контрольному		
	2 сут	7 сут	28 сут
–	21,4	42,2	61,9
2,5	25,1 / +17,6	49,7 / +17,7	70,9 / +14,5
5	21,6 / +1,1	43,3 / +2,6	54,1 / –12,5

Таблица 4
Прочностные характеристики высушенных образцов на гипсовом вяжущем в возрасте 7 сут

Вид добавки	Дозировка, %	Прочность, МПа / % изменения
–	–	33,2
Алюминиевая пудра	2,5	9,5 / –71,4
	5	7,2 / –78,3
Технический углерод	2,5	20,5 / –38,3
	5	14,4 / –56,6

Добавка технического углерода также отрицательно влияет на прочность, однако в минимальной из рассмотренных дозировок (2,5%) при условии достижения высокого уровня защитных свойств может быть рекомендована для изготовления специальных составов и изделий, к которым не предъявляются высокие требования по прочности.

Далее проведено исследование радиоэкранирующих свойств образцов. Образцы в сухом состоянии

($W_m < 0,5\%$) помещались рядом с принимающей антенной на расстоянии 1 см, при этом расстояние между апертурами антенн составляло 34 см. При этом расстояние между волноводами составляло 50 см (рис. 2–4).

Гипс с применением технического углерода в качестве радиоэкранирующей добавки показал снижение мощности излучения от 11% (–1 дБ) до 60% (–8 дБ) в диапазонах частот 2000–2400 МГц и 2550–2800 МГц (рис. 2).

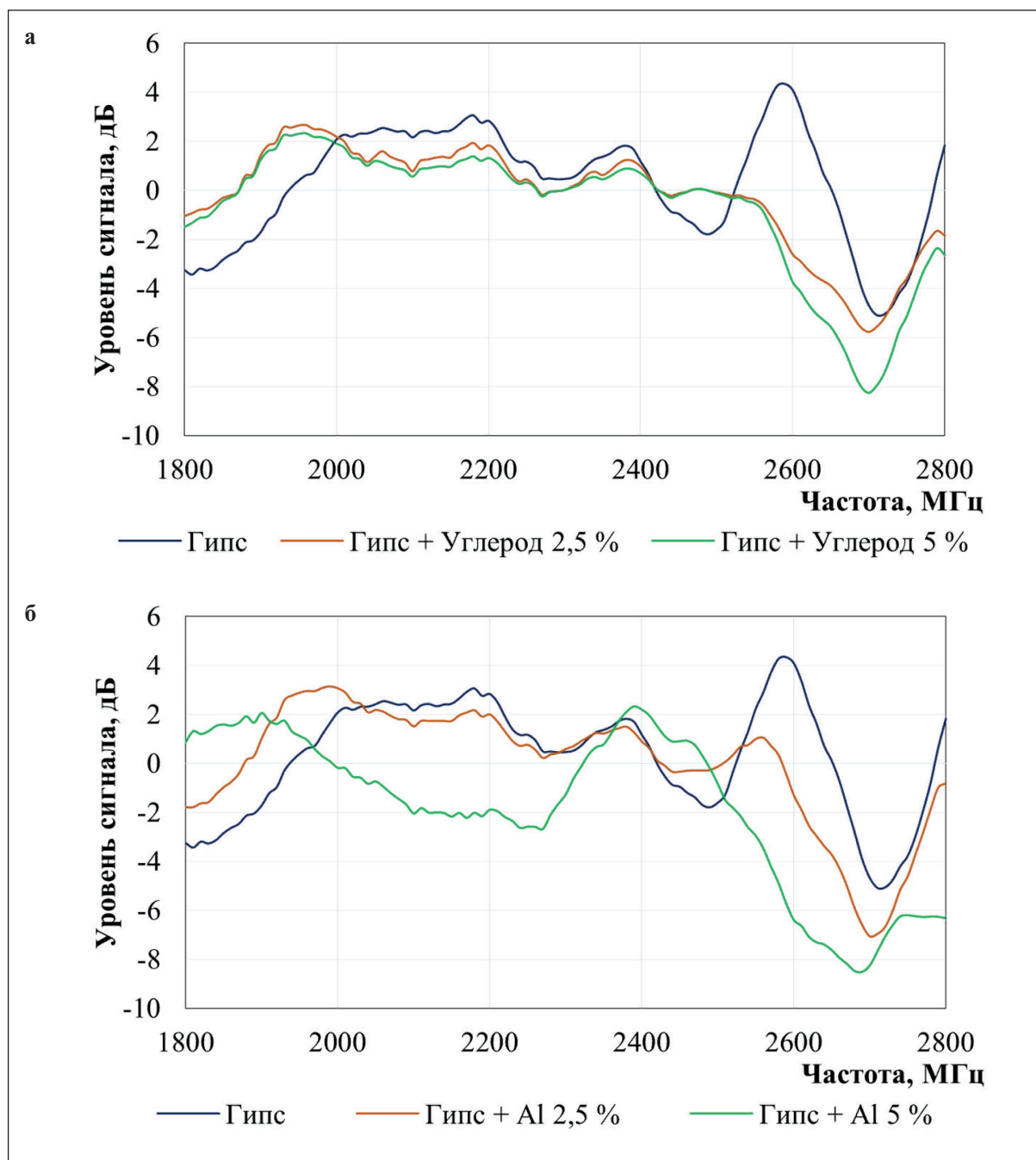


Рис. 2. Влияние добавок в гипсовой матрице на ослабление потока излучения:
 а) технический углерод; б) алюминиевая пудра

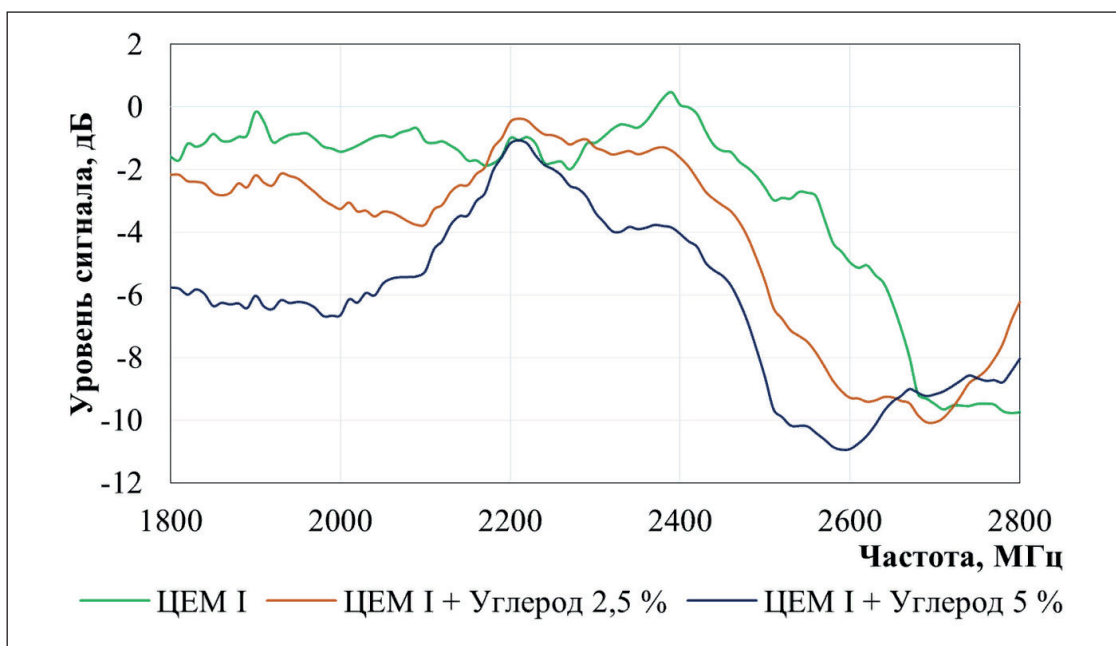


Рис. 3. Влияние технического углерода в цементной матрице на ослабление потока излучения

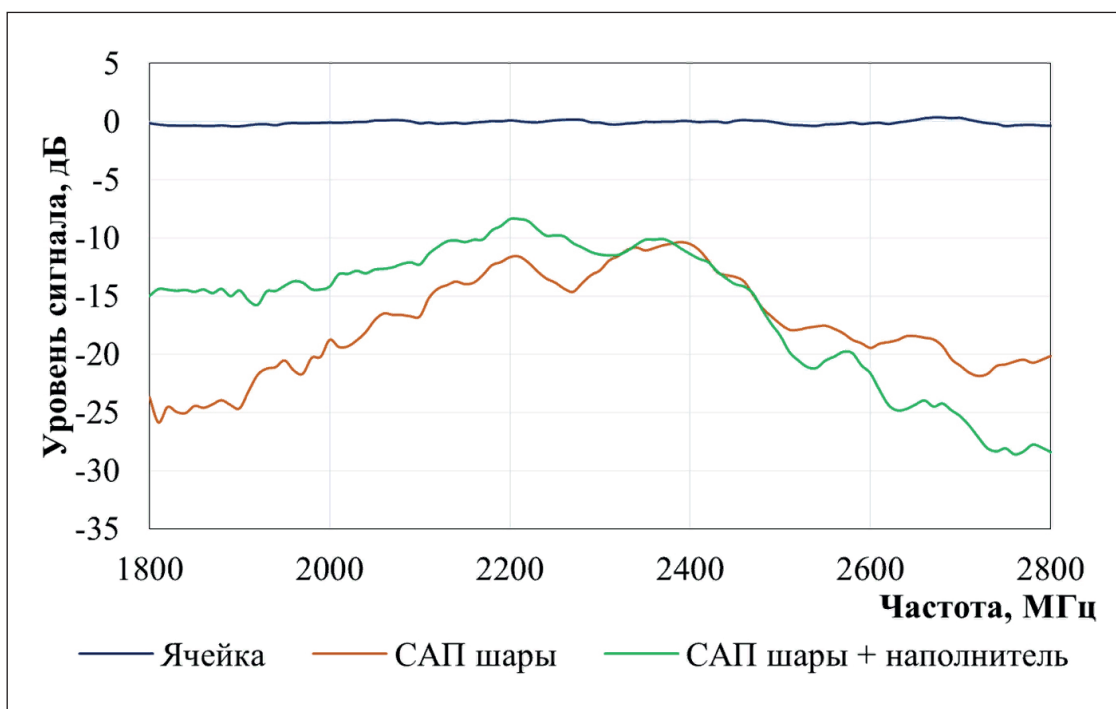


Рис. 4. Радиозранирование водонасыщенными суперабсорбирующими полимерами

Обращают на себя внимание участки графиков, где на некоторых частотах наблюдается превышение уровня сигнала выше 0 дБ. Данная аномалия может быть связана с рядом физических эффектов: интерференцией волны, сдвигом фазы волны, генерацией вторичных волн, кроме того, гипсовый камень может выступать в качестве, так называе-

мой, СВЧ-линзы. Для уточнения природы данного явления необходимо проведение дополнительных исследований, однако сам факт обуславливает необходимость внимательно подходить к выбору материала для экранирования определенного диапазона, а также искать средства уменьшения данного явления.

Значительное влияние алюминиевой пудры на радиоэкранирующие свойства в гипсовой матрице наблюдается только при дозировке 5%. Снижение уровня излучения в данном случае составляет от 11% (–1 дБ) до 69% (–10 дБ) в диапазонах частот 1980–2350 МГц и 2520–2800 МГц.

Углеродная добавка к цементной матрице показывает свою эффективность в диапазонах частот 1800–2100 МГц и 2300–2650 МГц. При этом среднее снижение мощности сигнала составляет 50% (–6 дБ).

Дополнительно была осуществлена оценка экранирующих качеств водонасыщенных суперабсорбирующих полимеров, которые могут применяться в качестве замены воды в различных защитных оболочках. Использование воды в подобном иммобилизованном виде позволяет полностью исключить риск ее утечек при повреждении защитной конструкции. Были рассмотрены два вида наполнения:

- только шары САП со средним диаметром 7 мм;
- шары, с заполнением межзерновых пустот гелем из суперабсорбирующего полимера (наполнитель).

Исследование помех, вносимых специальной ячейкой для жидких и сыпучих материалов, показало, что они составляют не более 2% (0,2 дБ).

Исследование САП с наполнителем (рис. 4) показало максимальное снижение уровня излучения до 96% (–28 дБ), наименьшее – 60% (–8 дБ) при толщине всего 30 мм, что обусловлено высокой диэлектрической проницаемостью воды и высокой степенью поглощения энергии ею в данном диапазоне частот. При использовании шаров без наполнителя минимальное значение снижения мощности составило 72% (–11 дБ), максимальное – 94% (–25 дБ). Наибольшая степень экранирования достигается в диапазоне частот 1800–2350 МГц. Более высокая эффективность шаров без наполнителя может быть обусловлена множественными фазовыми переходами (САП – воздух) и, как следствие, множественным преломлением вектора распространения сигнала с последующей потерей энергии.

Полученные результаты показывают, что использование САП в архитектурно-декоративных изделиях может значительно повысить их радиоэкранирующие свойства в СВЧ диапазоне, а также архитектурную выразительность, например, путем использования в качестве заполнителя для прозрачных конструкций (витражей, окон и т.п.). Важно отметить, что САП имеют свойство терять воду при

нормальных условиях и, как следствие, применимы в изолированных системах, например, при использовании их в качестве заполнителя водонепроницаемых эпоксидных смол.

ВЫВОДЫ

Контроль уровня электромагнитных излучений СВЧ диапазона в зданиях и сооружениях может стать важным шагом к снижению риска возникновения целого ряда заболеваний человека при его длительном пребывании в зонах с повышенным уровнем СВЧ излучения.

Перспективным направлением является повышение СВЧ защитных свойств традиционных строительных материалов, применяемых для возведения и отделки стен за счет введения в матрицу подобных композитов электропроводящих добавок (технического углерода и алюминиевой пудры).

Добавка технического углерода в количестве до 3–3,5% от массы цемента показывает нейтральное влияние на прочность цементного камня, обеспечивая снижение уровня сигнала около 50% (–6 дБ), наблюдаемое в диапазонах 1800–2100 МГц и 2300–2650 МГц, что делает данную добавку перспективной для решения обозначенной задачи.

При введении добавок в гипсовую матрицу добавка технического углерода обеспечивает снижение уровня излучения до 60% (–8 дБ), а алюминиевая пудра – до 69% (–10 дБ) в дозировке не более 5% от массовой доли вяжущего на образцах толщиной 3 см. Однако рассмотренные добавки оказывают ощутимое негативное влияние на прочностные показатели гипсового камня, что позволяет рекомендовать применение только технического углерода в количестве не более 2,5% для получения изделий, не требующих высокой прочности, что вполне типично для решаемых гипсом строительных задач.

Водонасыщенные САП могут использоваться как наполнитель для архитектурно-строительных композитов с повышенными радиоэкранирующими свойствами. Эффективность данного наполнителя может достигать 96% (–28 дБ) при плотной упаковке шаров диаметром 7 мм при общей толщине слоя 30 мм. Отдельно стоит отметить возможность повышения их архитектурной выразительности архитектурно-строительных форм при использовании САП, например, в качестве заполнителя для прозрачных конструкций (витражей, окон и т.п.).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Козлов А.Н. Модель для оценки поражающего действия мощного СВЧ-излучения на объекты ракетной техники // Вестник Ижевского государственного технического университета. 2007. № 3 (35). С. 109–111.
2. Durusoy R., Hassoy H. Electromagnetic fields from mobile phones and their base stations: health effects. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition). 2019: 300–314.
3. Kundi M., Hutter H.P. Mobile phone base stations – Effects on wellbeing and health. Pathophysiology. 2009; 16. Issue 2–3: 123–135.
4. Григорьев Ю.Г. Мобильная связь и электромагнитная опасность для здоровья населения. Современная оценка риска – от электромагнитного смога до электромагнитного хаоса (обзор литературы) // Вестник новых медицинских технологий. 2019. Т. 26. № 2. С. 88–95.
5. Григорьев Ю.Г. От электромагнитного смога до электромагнитного хаоса. К оценке опасности мобильной связи для здоровья населения // Медицинская радиология и радиационная безопасность. 2018. Т. 63. № 3. С. 28–33.
6. Давыдова Т.И. Защита от электромагнитных СВЧ-полей // Автоматизация процессов управления. 2008. № 3. С. 65–68.
7. Аполлонский С.М. Защита техносферы от воздействия физических полей и излучений: монография. Т. 1. Виды физических полей и излучений. Нормативно-правовые документы. М.: Русайнс, 2018. 332 с.
8. Аполлонский С.М. Защита техносферы от воздействия физических полей и излучений: монография. Т. 2. Защитные материалы от физических полей и излучений. М.: Русайнс, 2016. 339 с.
9. Беляев А.А., Беспалова Е.Е., Лепешкин В.В. Радиопоглощающие материалы на основе отделочных строительных материалов для защиты от СВЧ излучения базовых станций сотовой связи // Труды ВИАМ. 2015. № 6. С. 80–88.
10. Кулик В.И., Нилов А.С. Перспективы применения полимерных композиционных материалов, армированных углеродными наноразмерными наполнителями, для экранов электромагнитного излучения // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. 2019. № 1–2 (127–128). С. 120–127.
1. Jia H., Xing H., Ji X., Gao S. Self-template and in-situ polymerization strategy to lightweight hollow MnO₂@ polyaniline core-shell heterojunction with excellent microwave absorption properties. Applied Surface Science. 2021; 537. Article number 147857.
2. Du Y.C., Liu W.W., Qiang R., Wang Y., Han X.J., Ma J., Xu. Shell thickness-dependent microwave absorption of core-shell Fe₃O₄@C composites. ACS Applied Materials & Interfaces. 2014; 6: 12997–13006.
3. Liu Q.H., Cao Q., Bi H., Liang C.Y., Yuan K.P., She W., Yang Y.J., Che R.C. CoNi@SiO₂@TiO₂ and CoNi@ air@TiO₂ microspheres with strong wideband microwave absorption. Advanced Materials. 2016; 28: 486–490.
4. Kang S., Qiao S., Cao Y., Hu Z., Yu J., Wang Y., Zhu J. Hyper-Cross-Linked polymers-derived porous tubular carbon nanofibers@TiO₂ toward a wide-band and lightweight microwave absorbent at a low loading content. ACS Applied Materials & Interfaces. 2020; 12: 46455–46465.
5. Liu X., Chen Y., Cui X., Zeng M., Yu R., Wang G.S. Flexible nanocomposites with enhanced microwave absorption properties based on Fe₃O₄/SiO₂ nanorods and polyvinylidene fluoride. J. Mater. Chem. 2015; 3: 12197–12204.
6. Liu T.S., Liu N., Zhai S.R., Gao S.S., Xiao Z.Y., An Q.D., Yang D.J. Tailor-made core/shell/shell-like Fe₃O₄@ SiO₂@PPy composites with prominent microwave absorption performance. Journal of Alloys and Compounds. 2019; 779: 831–843.
7. Qiao M., Li J., Wei D., He X., Lei X., Wei J., Zhang Q. Chain-like Fe₃O₄@void@mSiO₂@MnO₂ composites with multiple porous shells toward highly effective microwave absorption application. Microporous and Mesoporous Materials. 2021; 314. Article number 110867.
8. Wu Z., Pei K., Xing L., Yu X., You W., Che R. Enhanced microwave absorption performance from magnetic coupling of magnetic nanoparticles suspended within hierarchically tubular composite. Advanced Functional Materials. 2019; 29. Article number 1910448.
9. Cao M.S., Song W.L., Hou Z.L., Wen B., Yuan J. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites. Carbon. 2010; 48: 788–796.
10. Cao M., Wang X., Cao W., Yuan J. Ultrathin graphene: electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding. Journal of Materials Chemistry C. 2015; 3: 6589–6599.

11. Meng F., Wang H., Huang F., Guo Y., Wang Z., Hui D., Zhou Z. Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective. *Composites Part B Engineering*. 2018; 137: 260–277.
12. Cao M., Cai Y., He P., Shu J., Cao W. 2D MXenes: Electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 359: 1265–1302.
13. Wu F., Xie A., Sun M., Wang Y., Wang M. Reduced graphene oxide (RGO) modified spongelike polypyrrole (PPy) aerogel for excellent electromagnetic absorption. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015; 3: 14358–14369.
14. Li J., Zhou D., Wang P.-J., Du C., Liu W.F., Su J.Z., Pang L.X., Cao M.S., Kong L.B. Recent progress in two-dimensional materials for microwave absorption applications. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 425. Article number 131558.
15. Ning M., Lu M., Li J., Chen Z., Dou Y., Wang C., Rehman F., Cao M., Jin H. Two-dimensional nanosheets of MoS₂: a promising material with high dielectric properties and microwave absorption performance. *Nanoscale*. 2015; 7: 15734–15740.
16. Huang L., Chen C., Li Z., Zhang Y., Zhang H., Lu J., Ruan S., Zeng Y. Challenges and future perspectives on microwave absorption based on two-dimensional materials and structures. *Nanotechnology*. 2020; 31 (16). Article number 162001.
17. Liu J., Zhang H., Sun R., Liu Y., Liu Z., Zhou A., Yu Z. Hydrophobic, Flexible, and Lightweight MXene Foams for High-Performance Electromagnetic-Interference Shielding. *Advanced Materials*. 2017; 29. Article number 1702367.
18. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M.W. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced materials*. 2011; 23(37): 4248–4253.
19. Wang H., Ma H. The electromagnetic and microwave absorbing properties of MoS₂ modified Ti₃C₂T_x nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019; 30: 15250–15256.
20. Sista K.S., Dwarapudi S., Kumar D., Sinha G.R., Moon A.P. Carbonyl iron powders as absorption material for microwave interference shielding: A review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 853. Article number 157251.
31. Графкина М.В., Нюнин Б.Н., Свиридова Е.Ю. Совершенствование системы мониторинга электромагнитной безопасности жилых помещений // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. № 4. С. 40–42.
32. Подгорный Д.С., Елистраткин М.Ю., Бондаренко Д.О., Алфимова Н.И., Строкова В.В. Установка для оценки экранирующих свойств строительных материалов в микроволновом диапазоне // СТИН. 2023. № 8. С. 30–33.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Подгорный Даниил Сергеевич – инженер-исследователь, Инновационный научно-образовательный и опытно-промышленный центр наноструктурированных композиционных материалов, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, dan_podgor@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7435-5005>

Елистраткин Михаил Юрьевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Строительного материаловедения, изделий и конструкций», Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, mr.elistratkin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3303-224X>

Бондаренко Диана Олеговна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Материаловедения и технологии материалов», Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, di_bondarenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9708-2791>

Строкова Валерия Валерьевна – доктор технических наук, профессор РАН, директор Инновационного научно-образовательного и опытно-промышленного центра наноструктурированных композиционных материалов, заведующий кафедрой «Материаловедения и технологии материалов», Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, vvstrokova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6895-4511>

ВКЛАД АВТОРОВ

Подгорный Д.С. – обработка и анализ экспериментальных данных с применением методов математического анализа; написание исходного текста статьи; составление итоговых выводов.

Елистраткин М.Ю. – проведение экспериментальной работы; сбор и систематизация экспериментальных данных; консультирование по вопросам строительного материаловедения.

Бондаренко Д.О. – литературный обзор; графическое и табличное представление результатов исследования; анализ результатов исследования.

Строкова В.В. – научное руководство; разработка концепции и развитие методологии исследования; анализ результатов исследования; составление итоговых выводов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 28.02.2024; одобрена после рецензирования 25.03.2024; принята к публикации 02.04.2024.

Review article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-109-124>

CC BY 4.0

Modern strategies for the creation of polymer coatings. Part II¹⁾

Irina N. Vikhareva* , Vyacheslav E. Antipin , Darya V. Enikeeva, Polina A. Kruchinina

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

* Corresponding author: e-mail: vikharevain@susu.ru

ABSTRACT

Introduction. Coatings on hard materials are widely used in many industries. Coating technologies help prevent or reduce corrosion, contamination and biofouling, chemical and structural degradation, and wear and tear of external surfaces due to exposure to the elements and natural environments. The range of materials used for functional coatings is wide enough: from organic polymers to hybrid composites and inorganic nanoparticles, depending on the desired properties and functionality of the final product. Despite the excellent anti-corrosion characteristics of non-polymer coatings, their usage causes environmental damage. Organic coatings are among the most widely used. Such compositions are applied in liquid form; organic solvents are one of the major components. Environmental concerns have encouraged the development of alternative technologies. The main areas for development are availability of raw materials and the cost of environmentally friendly coatings. **Results and discussion.** The review substantiates the relevance of research on the development of multifunctional polymer-based coatings. The market for polymer coatings is presented. Methods of surface protection, types of coatings formed, their main components, features of the formation of coatings, the influence of various factors on the formation of polymer coatings, including methods of preparation and pre-treatment of the protected surface are presented. Methods for preventing corrosion are discussed in detail, as well as the primary lines in the development of anti-corrosion coatings based on various protective mechanisms. The characteristics of the main components of protective coatings are given. The issue of destruction of polymer coatings depending on the operating environment is considered in detail. The types of media, their influence and mechanisms of action on protected objects are considered. Factors and mechanisms of destruction of polymer coatings, methods for preventing degradation of coatings are listed. The latest technologies for the formation of protective polymer coatings are highlighted. **Conclusion.** Currently, coatings provide a wide range of quality indicators. An important characteristic of modern coatings is minimal negative impact on the environment, which requires an integrated approach to the design and production of coatings.

KEYWORDS: adhesion, protection, corrosion, coating, polymer, solvent, thermosetting resin.

FOR CITATION:

Vikhareva I.N., Antipin V.E., Enikeeva D.V., Kruchinina P.A. Modern strategies for the creation of polymer coatings. Part II. *Nanotechnologies in Construction*. 2024; 16(2): 109–124. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-109-124>. – EDN: OIQCUA.

2.6. Ingredients of anti-corrosion coatings

To ensure long-term anti-corrosion protection and maintain an aesthetic appearance, it is important to select the right combination of coating components and process stages. The coating formulation includes five main groups of ingredients: binders, solvents, fillers, pigments and additives. Minerals such as magnesium silicate or calcium carbonate are often used as fillers. Their main function is to reduce the cost of the formulation. Typically, fillers do not improve anti-corrosion protection, but

some improve the specific characteristics of the coating: they help increase thermal stability, reduce flammability and smoke formation [100–101]. The author of the work investigated the range of fillers of inorganic and organic nature [102–103]. The choice of fillers used was made with the aim of incorporating production and consumption waste into the formulations of polymer materials to reduce their negative impact on the environment and sustainable development. Renewable raw materials have been tested as organic fillers, which promote the biodegradation of the resulting compositions [104–107]. Excipients

¹⁾ Continuation. Part I has been published in the journal "Nanotechnology in Construction". 2024; 16 (1).

© Vikhareva I.N., Antipin V.E., Enikeeva D.V., Kruchinina P.A., 2024

or functional additives are used in small quantities to solve certain technical problems or improve certain characteristics during production and operation. Examples include thickeners, anti-settling agents, pigment wetting improvers, ultraviolet or heat absorption stabilizers, cure accelerators, co-solvents and plasticizers [108]. Taking into account the development of work to reduce the negative environmental impact of polymer materials, one of the important aspects is the use of environmentally friendly components in the coating formulation. Among plasticizers, esters of aliphatic dicarboxylic acids are classified as non-toxic [109–112]. The author of the article obtained a wide range of similar esters and investigated them for possible use as plasticizers for various polymers [113]. In addition, such additives help to increase the thermal stability of the developed compositions [114].

Solvents

Originally, solvents made up the majority of the coating formulation and were used to dissolve and disperse the components. Solvent plays an important role in the coating and determines how well the coating will perform, as insufficient solvents can cause partial wetting of the substrate, resulting in exposed areas. Formulations often use a combination of solvents to control the rate of evaporation and dissolution of the viscous polymer binder, as well as to improve the solubility of the binder and provide good compatibility with other components while maintaining good film formation. In addition, solvents reduce the viscosity of liquid compositions, which makes it possible to apply the compositions by spraying or immersion.

A wide range of organic compounds are used as solvents, which causes problems from an environmental point of view, effects on the human body, poses a risk of fire or explosion, and requires careful storage.

The European Solvent Emissions Directive has encouraged the development of products with reduced levels of organic solvents, resulting in increased solids content in the formulation, as well as the development of powder formulations and environmentally friendly water-based formulations.

The choice of compound as a solvent for protective coatings depends on environmental requirements, application method, curing process, pigment content and the nature of the substrate. Alternatives include water-based and solvent-free coating formulations.

The solubility of polymers traditional for anti-corrosion coatings, such as epoxy, urethane, alkyd and acrylic, is generally much higher in organic solvents than in water. Binder dissolution in water poses a problem for coating formulators. The largest group of waterborne coatings are water-dispersion coatings. The first type of waterborne dispersion coatings developed were one-component

coatings based on styrene-butadiene and vinyl acrylic polymers. Then chemically curing, waterborne two-component epoxy coatings were developed, the range of which expanded with the advent of new binders [115].

The additives included in water-based coatings are fundamentally different from those used in organic solvent-based coatings. The influence of pigment morphology, surface treatment with inorganic pigments, the influence of anti-corrosion additives, fillers, and the nature of the binder material on the properties of the resulting compositions has been studied in detail in the literature [116–117].

Alkyd, acrylic latex, epoxy, and polyurethane are used in the formulation of water-borne coatings. Alkyd and acrylic latex coatings are widely used for finishing work. Epoxy is dominant for anti-corrosion purposes. Water-based compositions are developed mainly for architectural solutions in the operation of buildings for various purposes; highly effective solvent-based coatings are still widely used for industrial purposes [118].

The main disadvantages of waterborne coatings are related to the use of water as a solvent. For example, although some hardeners such as amine are alkaline in nature and resist flash rust, an effective inhibitor such as sodium nitrate must be included in waterborne coatings to prevent flash rust on welds [116]. Other disadvantages of waterborne coatings are: their inability to withstand freeze/thaw cycles; the influence of relative humidity on the rate of water evaporation; expensive raw materials; drying and formation of a hard coating of latex particles. Water evaporation from waterborne coatings occurs relatively quickly, so edge marks may occur when paint is applied to previously painted areas. Another disadvantage of waterborne coatings is the insufficient time to make corrections to a freshly applied wet coating without brush marks (short “open time”) [118]. Water-based coatings must contain biocides to prevent the formation of bacteria and fungi. Some types of water-based coatings have problems with foam formation [119]. The technical challenges of developing environmentally friendly coating systems are described in detail in a review [120].

Powder coatings are especially often developed for the automotive and mechanical engineering industries. They are produced from both thermoplastic and thermosetting polymers. Commercially available thermoplastic formulations include fluorinated polymers, vinyl and acrylic polymers, polyethylene, polypropylene and polyamides. Among the recently developed coating technologies is sol-gel technology for the formation of hybrid materials. Acrylics, polyesters, polyester epoxy resins, acrylic epoxy resins and polyurethanes are used as thermosetting polymers for coatings [121].

Advantages of powder technology: high efficiency of compositions during application, coating service life, ease of cleaning and processing, environmental friendliness.

Among the limiting points are: large investments in spraying equipment, furnaces, high energy costs associated with firing temperatures, as well as the complexity of the application technology for large and complex elements, a small palette of color possibilities, and the inadmissibility of modifying the film thickness and coating formulation during the application process. A limiting factor is also the presence of large-scale defects in the treated surface, for example, craters. In this case, the application process is stopped, it becomes necessary to remove the contaminated powder, clean the system, and introduce a new portion of powder.

Binders

When choosing the type of binder, it is necessary to take into account the provision of a set of important criteria to be achieved: adhesion of the coating to the metal, mechanical strength and low permeability. The final characteristics of the protective coating are formed precisely at the curing stage and are clearly determined by the chemical structure of the binder. Thus, the anti-corrosion characteristics and appearance of the resulting coating are based on the chemical formula of the resin.

Film formation (i.e., the transition from liquid resin to solid film) can be accomplished by three methods: evaporation of a volatile solvent, chemical reaction, or their combined use. Physically drying and chemically curing films can also be classified by the type of chemical reaction performed or the type of solvent used (Figure 7). Only ambient-curing binders are included in the design because this is the only type of binder that is relevant for heavy-duty coatings intended for large-scale structures. Additionally, hybrid binders (eg., epoxies and acrylic-modified esters) are not included in the design.

Binders for cold chemically cured protective coatings are classified by the type of chemical reaction during the formation of the hard film (Figure 6). Oxidative curing occurs in the presence of a catalyst by absorbing oxygen from the air. Likewise, moisture-curing films, such as those based on zinc silicate, absorb water from the air and cure. Coatings based on two-component systems rely on the reaction between a binder and a hardener (often in the presence of catalysts) and are supplied by the coating manufacturer in separate containers.

Physically drying coatings, depending on the nature of the solvent, can be divided into two subgroups. Typically, physically drying coatings contain large amounts of organic solvents. Water-dispersed coatings, which contain large undissolved molecules dispersed in water, are not used as anti-corrosion coatings due to insufficient performance characteristics. The mechanism of film formation in the case of water-dispersion coatings includes the following stages: evaporation of water, coalescence, changing the shape of particles of the polymer structure, cross-linking of polymer molecules with increased cohesive strength. Binders in waterborne coatings are not subject to transformation. Accordingly, physically drying organic-based solid protective coatings are typically characterized as being partially reversible, i.e. the bottom layer dissolves slightly when the top layer is applied, which improves adhesion between applied layers.

Epoxy binders in the paint and varnish industry have gained great demand due to their high operational and technological characteristics: adhesion to metal, heat resistance, resistance to solvents and chemicals [122], which is ensured by the formation of persistent carbon-carbon and ether bonds during curing [123]. However, during the use of epoxy films, yellowing of the surface occurs when exposed to ultraviolet radiation, which limits their

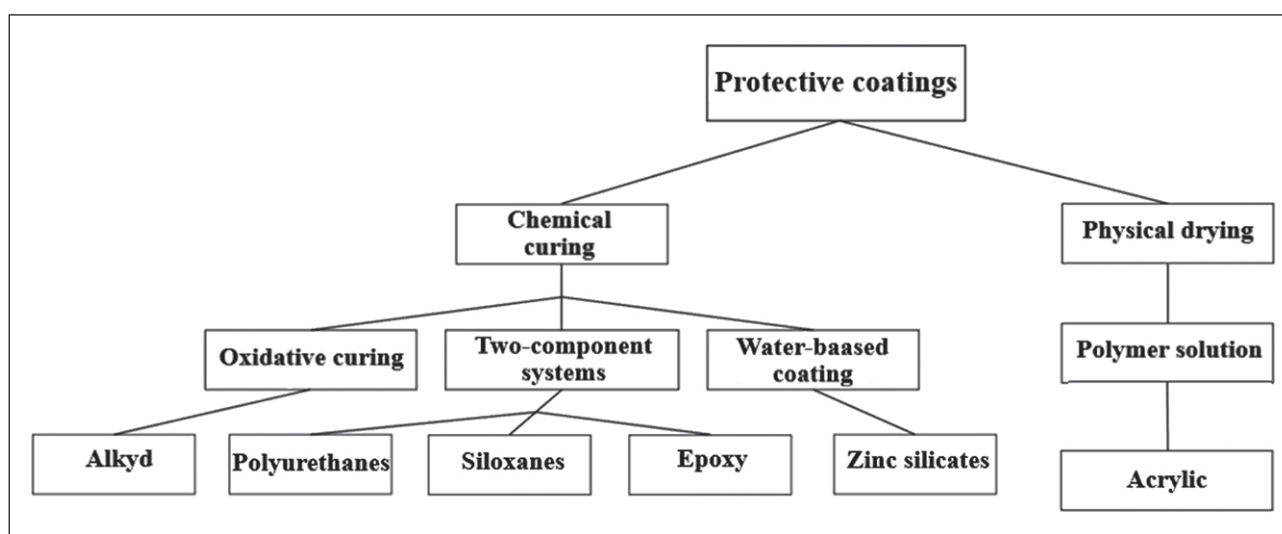


Fig. 6. Classification of protective coatings

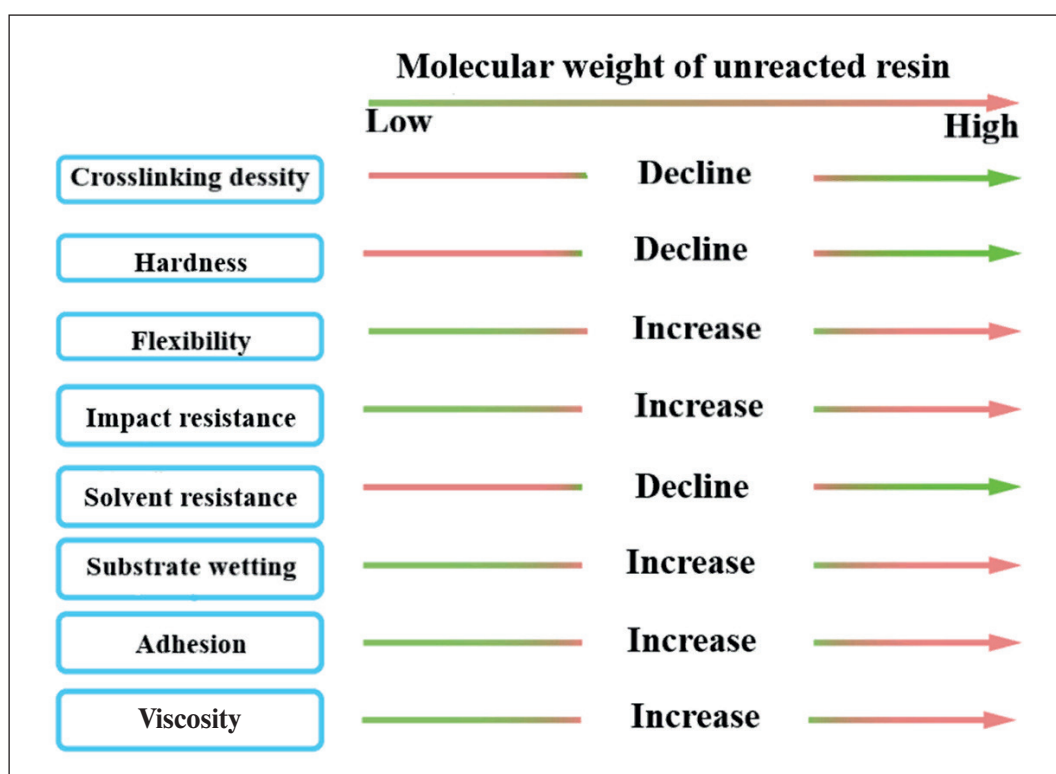


Fig. 7. Relationship between coating properties and structure of epoxy resin

use. Epoxy formulations have been developed that can maintain an aesthetic appearance and are resistant to ultraviolet radiation, but the protective anti-corrosion effect is weak. Therefore, epoxy films are often used as a primer or intermediate layer with a subsequent topcoat, such as a polyurethane-based one, providing color resistance and gloss retention [124].

Solvent-based epoxy coatings have traditionally been used in harsh environments for several decades. The application technology has proven itself, and the list of commercial products is quite extensive [124–126].

For the preparation of solvent-based epoxy resins, the most widely used diphenylolpropane derivatives are bisphenol A (a reaction product of phenols and acetone), bisphenol F (a reaction product of phenols and formaldehyde) and other modified epoxy resins such as epoxy ester and epoxy functional silanes [126]. For very aggressive environments, epoxy novolac coatings are preferred due to their high chemical resistance, which is ensured by the presence of a large number of epoxy groups per molecule compared to products based on bisphenol A and bisphenol F.

The use of epoxy resins of different molecular weights in different ratios makes it possible to develop a wide range of epoxy coatings with different characteristics (Figure 7).

Low molecular weight epoxy resins contain more functional groups per unit weight of resin compared to high molecular weight epoxy resins. This means that coat-

ings based on low molecular weight epoxy resins have a higher crosslinking density than coatings based on high molecular weight epoxy resins. The reduced crosslinking density of coatings based on high molecular weight epoxy resins leads to the formation of products with high elasticity, low hardness, and increased impact resistance [127]. A decrease in crosslinking density worsens the performance characteristics of the resulting coating in terms of resistance to chemicals [128–129]. The high degree of cross-linking of polymer coatings reduces free volume and segmental mobility [130]. Coatings based on high molecular weight resins have higher adhesion to the substrate.

The curing of epoxy resins is based on the opening of the epoxy ring by the active hydrogen atom in the amine hardener (Figure 8).

Traditionally, cycloaliphatic amines have been widely used as hardeners for epoxy materials because the resulting coatings provide a high degree of corrosion resistance. However, such products are gradually disappearing from the commercial market. As an alternative, polyamine and amide hardeners have emerged and are often used as a mixture to control film formation and produce superior coatings. The reaction between polyamide and epoxy resin is less violent and more controlled compared to cycloaliphatic amine [124]. The resulting coating is more flexible, but less corrosion resistant, has moderate resistance to acids and solvents, but is less susceptible to highlighting [128]. The toxicity of amine hardeners has

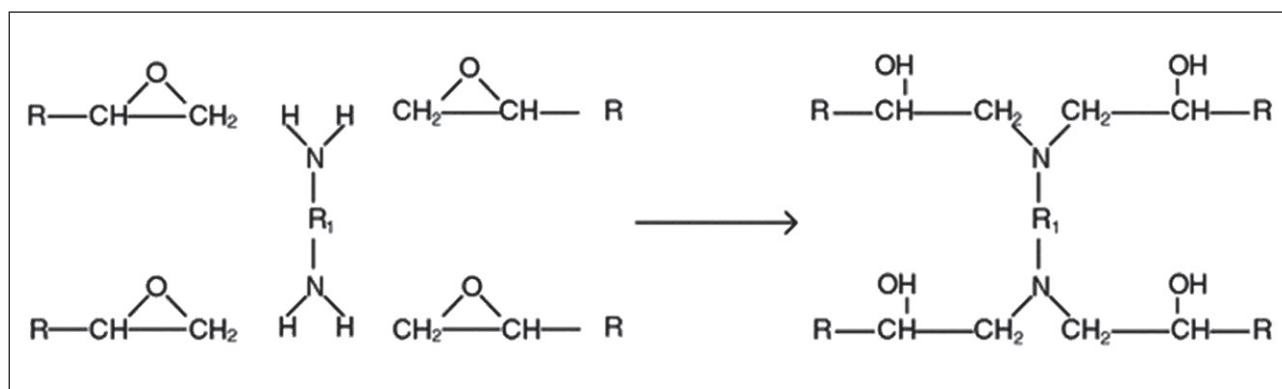


Fig. 8. Mechanism of curing of epoxy resin under the action of diamine

encouraged manufacturers to supply coatings in a form in which the original amine-epoxy adduct exists. These formulations require additional epoxy resin to complete the reaction. However, adducts are used to improve coating performance because polyamines limit reactivity and enhance UV stability and color change while maintaining the important properties of the resulting epoxy-based coatings when cured with an aliphatic amine [128].

Water-based epoxy coatings are produced using two fundamentally different technologies. Initial formulations contained liquid epoxy resins, such as bisphenol A diglycidyl ether, and a water-soluble amine hardener. To cure the resin, aqueous solutions of modified polyamidoamines or polyamides with the addition of a volatile organic acid such as acetic acid are used [131].

The second water-based epoxy coating technology uses a solid epoxy resin that is pre-dispersed in water and solvents. Water is added when the hardener and resin are mixed. In this case, the hardener passes from the aqueous solution into a dispersed epoxy particle and curing occurs. Pre-dispersion of epoxy resin can lead to the formation of heterogeneous films with epoxy and amine or amide domains, which is a key disadvantage of the described technology.

Water-based epoxy coatings are characterized by reduced anti-corrosion resistance compared to coatings based on organic solvents. However, cationic electro-deposited epoxy primers used on automobiles provide excellent corrosion protection due to excellent adhesion in wet conditions [132–133]. Innovations in waterborne, high-zinc primers (e.g., multifunctional resins and hardeners) provide superior corrosion protection for metal surfaces in highly corrosive environments, including marine environments [134]. Although the possibility of using zinc pigments in waterborne coatings poses a significant challenge due to the instability of zinc metal in water. In dilute acidic solutions, zinc releases hydrogen, which reacts explosively with oxygen. Therefore, waterborne zinc pigmented epoxy coatings are typically supplied as three-part systems.

Although modern waterborne coatings have eliminated most of the previous disadvantages, the major differences between waterborne and solvent-based coatings remain [134]. Thus, we can highlight the main advantages of waterborne coatings based on epoxy binders:

- 1) low content of organic solvents;
- 2) excellent adhesion between layers;
- 3) excellent adhesion to problematic surfaces (for example, wet concrete);

- 4) equipment manufacturability;
- 5) plasticization of the coating composition with water.

The main disadvantages of waterborne epoxy coatings:

- 1) short service life compared to organic solvent-based coatings;
- 2) limited gloss stability;
- 3) danger of flash rust on unprotected steel substrates;
- 4) low chemical resistance;
- 5) low rate of water evaporation at high humidity.

Acrylic polymers and copolymers are quite in demand in the protective coatings market due to their good adhesive and film-forming properties, photostability, non-wetting, chemical inertness, resistance to hydrolysis, and resistance to environmental influences and ultraviolet radiation during prolonged exposure [135]. However, acrylic automotive clear coats are susceptible to weathering. Modification of acrylic compositions by introducing epoxy resins, silanes and carbamates made it possible to solve this problem. Latex acrylic compositions exhibit high resistance to hydrolysis and UV radiation compared to formulations based on organic solvents. But such coatings are not chosen for constant and long-term immersion in water or soil [136].

Solvent-based acrylic coating technology has a strong position in the anti-corrosion segment. The main advantages of the technology compared to water-based systems are improved adhesion, quick drying and high strength.

The starting materials for the production of acrylic resins are acrylic and methacrylic acids or their esters. In this case, hard coatings are formed due to the evaporation of the solvent. Curing using isocyanates or amino

resins as crosslinking agents is possible. Curing does not depend on the solvent; the use of a catalyst significantly speeds up the process, for example, organometallic compounds or tertiary amines in an amount of 0.1–1.0 wt. %.

Modification of methacrylic resin with epoxy compounds made it possible to obtain coatings with high chemical and corrosion resistance while maintaining hardness and impact resistance [137].

Waterborne acrylic coatings on an industrial scale have helped reduce VOC emissions. Such compositions do not have a high anti-corrosion effect, like electrodeposited epoxy primers, but single-layer coatings are quite suitable for external use and are sufficient to provide the necessary characteristics.

Blends of copolymers and acrylic latexes allow high protection and durability to be achieved even at low thicknesses. The acrylic base is also used to develop radiation-curable coatings, which further contributes to expanding the range of environmentally friendly compositions [138].

Polysiloxanes, polymers containing the Si–O group, are synthesized from monomeric building blocks (Figure 9).

Polysiloxane coatings have excellent gloss with color retention, but the physical and mechanical properties of the resulting products are insufficient. Increased durability compared to carbon-based formulations is associated with a stronger silicon-oxygen bond – 443 kJ/mol. The strength of the carbon-carbon bond of organic binders is 360 kJ/mol [139]. To catalyze the curing of polysiloxane coatings, organic metals or compounds that react with the side groups of polysiloxane are used. Siloxane can react chemically with epoxy, acrylic or other organic compounds to form hybrid siloxane coatings. Epoxy modified siloxane provides improved gloss and color retention. The anticorrosion properties of bisphenol A diglycidyl

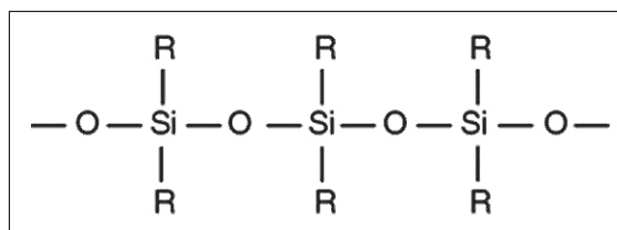


Fig. 9. Polysiloxane frame

ether were improved by modification with OH-terminated polydimethylsiloxane [138].

Zinc silicates are inorganic coatings that provide cathodic protection. The curing mechanism occurs when exposed to moisture from the atmosphere and is a reaction between polysilicic acid and zinc metal. The main amount of metallic zinc particles is surrounded by an insoluble layer of zinc silicate (Figure 10) [140–141]. The curing process is also believed to depend on the reaction between the zinc and the steel surface. In this case, to obtain a coating, the moisture content in the atmosphere is important – at least 50–60% [142]. Otherwise, the formation and precipitation of silica occurs and the required specified coating strength will not be obtained.

Ethyl silicate binders based on organic solvents usually exhibit greater protective effectiveness than water-based metal silicates, despite the formation of ethanol as a by-product during polymerization [143].

Alkyd resins are a type of polyester resin produced by the reaction between oils or fatty acids, polyols and a dibasic acid or anhydride such as phthalic anhydride, isophthalic acid or maleic anhydride [144]. Varying the amount of fatty acids and oils makes it possible to obtain alkyd resins with a wide range of properties [145].

Alkyd-based coatings are characterized by good adhesion, flexibility, durability and durability. Alkyd coatings

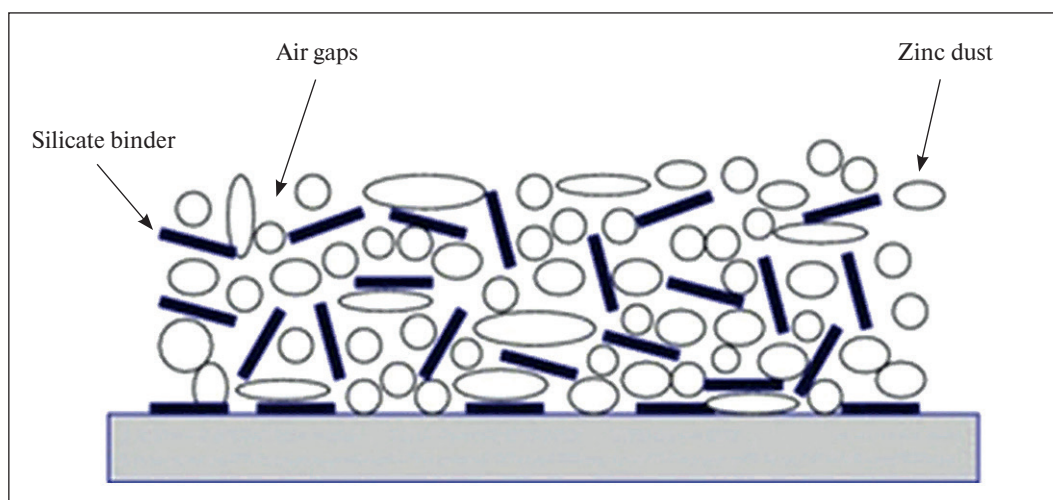


Fig. 10. Scheme of porous coating

are often used in aggressive environments as primers in conjunction with an inhibitory pigment, where the influence of water on the surface is not too great. However, their use in aggressive environments can lead to hydrolysis of the ester groups of the alkyd resin [144]. Saponification is a common problem when selecting alkyd primers for application to galvanized surfaces [145–146].

Solvent-based alkyd resins are the most widely used. Curing of oil chains in an alkyd coating proceeds through an oxidative mechanism, as a result of the action of oxygen in the air. In this case, the presence of catalysts (organic complexes of transition metal ions) is important [146].

Modification of alkyd resins to achieve improved characteristics can be carried out during the production process, using components of urethanes, polyamide, silicone or vinyl resins for this purpose. To develop anti-corrosion water-borne systems based on alkyd resins, modification with maleic acid is used, which makes it possible to increase compatibility with water. It has been found that coating properties are improved either by incorporating acid resins or multifunctional acrylates into the formulation, or by modifying the alkyd resin with methyl methacrylate.

An advantage of polyurethane coatings is their excellent weather resistance [43, 45]. Therefore, they are often used as finishing coatings. Polyurethane coatings provide improved performance, which is an essential performance criterion for industrial applications. Another advantage is the ability to “self-heal” (scratch resistance) due to the formation of hydrogen bonds. Polyurethane coatings are commercially available [148].

Among the important disadvantages of most polyurethane coatings are low resistance to mechanical deformation and thermal stability [148].

Polyurethane coatings can be one-component (moisture-curing) or two-component.

Solvent-based PU coatings are formed as a result of the reaction of an isocyanate with compounds containing an active hydrogen atom (for example, a hydroxyl or amine group) [149] (Figure 11).

The presence of cross-links in a solvent-based polyurethane cured coating provides increased tensile

strength, abrasion resistance, chemical resistance to acids, alkalis and solvents. The listed qualities are very significant in the case of industrial use of coatings. In general, curable PU films have high potential due to their ease of synthesis and processing, high glass transition temperature, ability to form high-quality films, and good solvent resistance.

Aliphatic PUs exhibit high resistance to UV radiation and maintain aesthetic characteristics. Therefore, they are often used for outdoor applications and where color stability is important. However, such polyurethanes are more expensive than those obtained using aromatic compounds.

A negative factor in the use of polyurethane coatings is the isocyanate method for producing intermediate compounds. In this regard, the authors of this work are conducting research on replacing toxic components to obtain this polymer [43, 45]. As raw materials for the production of alternative non-isocyanate polyurethanes, cyclocarbonates based on epoxidized soybean oil and epoxy resins ED-20 and ED-16 were obtained by carbonylation [43]. Calculations using machine learning were carried out to identify optimal synthesis parameters for obtaining key components [45].

Water-based polyurethanes are usually two-component systems in the form of separate aqueous dispersions of polyol and isocyanate. Such coatings exhibit low chemical and corrosion protection and are rarely used as anti-corrosion coatings [150]. Proper dispersion of constituents poses a challenge to coating formulators.

In the paint and varnish industry, several other types of binders are used to formulate anti-corrosion coatings.

Chlorinated rubber coatings are physically drying one-component coatings based on solutions of chlorinated rubber in organic solvents. This type has good water resistance and is widely used as industrial coating, on ships and offshore structures above and below the waterline. Accordingly, the resistance of such coatings to organic solvents is low [138, 139]. Protective films based on chlorinated rubber have low thermal stability and emit hydrogen chloride at high temperatures [151].

Vinyl coatings are one-component formulations based on solutions of various copolymers and polyvinyl chloride in organic solvents. They do not provide high thermal stability and decompose at high temperatures, releasing hydrogen chloride. However, vinyl-based films are widely used in various industrial environments, even in quite aggressive applications, including acids and alkalis, but exhibit low resistance to organic solvents. Vinyl coatings for use below the waterline are modified with tar [152].

Epoxy esters are one-component coatings in which the binder is synthesized by the reaction of an epoxy compound and an alkyd. The curing mechanism of epoxy esters is based on oxidation by atmospheric oxygen. Such films dry quickly. Compared to alkyds, they are harder and chemically resistant, but tend to chalk [133].

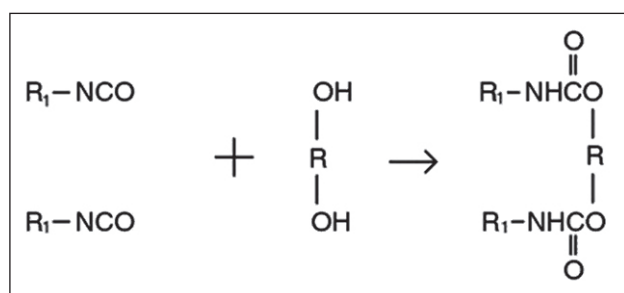


Fig. 11. Curing of isocyanate with diol

Polyester coatings are high-strength coatings reinforced with glass flakes that are applied in thick layers, often 500–1000 μm thick [133]. To chemically cure them and speed up the process, catalysts are used, for example, cobalt octoate and some amines. The coatings exhibit very high abrasion resistance and excellent resistance to aqueous environments. However, polyester coatings have a short service life [149].

Cement coatings are two-component coatings based on a mixture of cement with water or latex solution. The coatings are highly alkaline and exhibit passivation properties to the steel substrate [150]. This mechanism is used to maintain reinforcing iron in concrete [136].

Bituminous coatings are one-component formulations, based on physical drying, obtained from the residues of the fractional distillation of crude oil. This type of coating has limited resistance to UV radiation. Disadvantages and mechanical fragility can also be noted among the disadvantages. Coatings can only be produced in black or brown, which limits the potential areas of use. Excellent for elements immersed in water and widely used in areas with high humidity [136].

Tar-based coatings are a type of physically drying one-component compositions obtained from pyrolysis residues of carbon-containing raw materials (for example, coal). The anti-corrosion protection mechanism is based on the barrier effect; they do not contain anti-corrosion pigments. Coatings are highly water resistant and resistant to dilute solutions of alkalis and acids, but are susceptible to sunlight and are considered carcinogenic [136].

Coal tar epoxy coatings are two-component coatings in which the epoxy resin is modified with coal tar. The modification results in increased flexibility and water resistance and also reduces the cost of the coating. Such coatings do not contain anti-corrosion pigments and protect steel due to the barrier effect. Coal tar epoxy coatings are widely used for submerged structures. Disadvantages of coal tar epoxy coatings include sensitivity to sunlight and discoloration during application, and carcinogenicity. Many countries already have restrictions on such coverages [136].

Pigments

The ratio of pigment and binder is an indicator that determines the production of coatings with the required characteristics [153–155]. Pigment volumetric concentration (PVC) indicates the proportion of pigment and fillers in a dry coating [156]:

$$\text{PVC} = V_p / (V_p + V_b), \quad (1)$$

where V_p is the volume of fillers and pigments,

V_b is the volume of binders (polymers, resins, plasticizers).

Critical pigment volume concentration (CPVC) is a concept that was first used in 1949 [157]. CPVC is the amount of pigment at which the polymer matrix is sufficient to wet and fill the voids between individual particles of pigment and filler. To determine the CPVC, an express method is often used, which consists of determining the amount of linseed oil absorbed by the pigment. However, flaxseed oil is completely different from polymers and oligomers and, accordingly, the CPVC value obtained by this method is based on assumption and is not accurate. Other experimental methods, for example, determination of density and optical properties, give more plausible results [158–161], but such methods are labor-intensive, as they require studying changes in the properties of the coating in the range of volume pigment concentrations.

When compiling coating formulations, it is convenient to use another indicator – the ratio between PVC and CPVC, λ . Therefore, for $\lambda \leq 1$, a dry coating can be represented as a composite consisting of pigment particles randomly embedded in a continuous polymer matrix. When $\lambda \geq 1$, the polymer matrix is not enough to cover the entire surface of the pigment. Therefore, voids filled with air are formed, which dramatically affects the mechanical, thermal, transport and optical properties of the coating [156, 162–164].

To a certain extent, any particle included in a coating that is impermeable to aggressive substances provides barrier protection [165]. However, a certain type of pigments is designed exclusively to provide the barrier properties of a polymer film, which is to prevent the migration of aggressive substances to the surface of the substrate. Basically, plate-shaped pigments are located parallel to the surface of the substrate and create a tortuous path for the diffusing particles to the substrate (Figure 12). In addition, lamellar or lamellar pigments enhance the mechanical properties of the coating. While in coatings containing spherical pigments, aggressive substances easily penetrate through the coating layer.

The most widely used flake pigment for anti-corrosion barrier coatings can be considered mica iron oxide, a type of hematite (Fe_2O_3) [166–167]. The effect of the diameter of Fe_2O_3 particles on the adhesion and corrosion resistance of the coating was studied in [168]. The smallest particle size provides the best anti-corrosion protection. Depending on the type of binder in pigmented coatings with Fe_2O_3 , anti-corrosion characteristics are achieved with optimal λ values corresponding to the range of 0.67–0.82 [169].

Flake aluminum pigments are also commercially available in sheet and non-sheet grades. Their surface for use in formulations is usually treated with stearic acid to reduce surface tension. Due to the difference in surface tension between the coating and the treated surface of aluminum pigments, the particles are oriented toward the top of the coating when the coating is applied. In the case of oleic acid stabilized non-sheet aluminum pigments, the

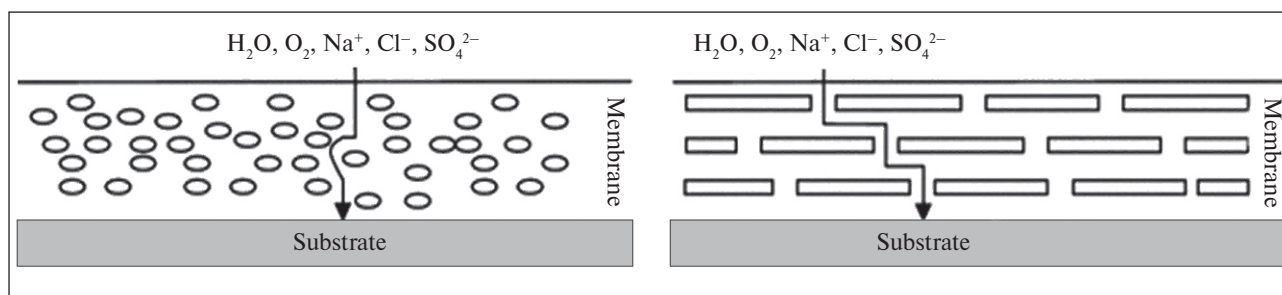


Fig. 12. Barrier effect of pigments

particles are uniformly distributed throughout the film [170]. For the preparation of barrier coatings, mainly sheet aluminum is used, which is used in the form of a paste to facilitate mixing of the composition. However, the use of aluminum sheet in anti-corrosion barrier coatings has little effect on the cathodic disbondment rate unless the coating is applied directly to the steel in the first layer [171–172]. Aluminum is slightly corroded and can act as a buffer by reacting with OH^- ions produced by the cathodic reaction and reducing cathodic stratification [173]. This theory is confirmed by microscopic and electrochemical studies of aluminum pigmented coatings [174–175].

Flake glass pigments are used less frequently in anti-corrosion barrier coatings. The large particle size (100–400 μm) limits their use only in thick coatings. Despite the flakes' impermeability to oxygen and moisture and their reflective properties, glass pigments do not improve cathode stratification resistance [176].

In addition to these pigments, barrier coatings use other inert or chemically resistant pigments, such as titanium dioxide, and fillers, such as silicates.

The anti-corrosion properties of tread coatings are largely determined by the amount of metal pigments. Any metals that are electrochemically more active than the substrate being protected can be used as sacrificial pigments in anti-corrosion coatings. However, currently, zinc particles are the most widely used among sacrificial pigments. The ability to protect the substrate from corrosion is significantly affected by the size and shape of the pigment. Small spherical particles provide higher anti-corrosion protection than large ones. For spherical zinc particles, the best anti-corrosion performance is achieved with an average diameter of 2 μm [177]. This is explained by the filling of free spaces between smaller zinc particles. In the case of larger particles, the pores are not completely filled with zinc corrosion products, which increases the permeability of the coating [177]. By widely distributing the equivalent size of spherical particles, the packing ability of the particles can be improved [178]. Accordingly, improved sealing reduces porosity and permeability while increasing the number of electrical contact points in high-zinc coatings and more galvanic current can be transferred from the metal surface.

The influence of the shape of pigment particles is due to the larger surface area to volume ratio of non-spherical particles compared to spherical ones [176]. To obtain a high degree of corrosion protection, fewer particles of lamellar zinc are required than of spherical zinc: the larger surface area of the lamellar provides better electrical conductivity [177] and lower permeability. The use of a combination of lamellar and spherical zinc particles [178] made it possible to significantly reduce the pigment content without reducing the protective effect.

The protective mechanism of zinc metal particles is the formation and precipitation of insoluble corrosion products. In epoxy coatings with a high zinc content, cyclic corrosion tests revealed the insoluble compound $ZnFe_2O_4$ in areas with defects [179]. The introduction of zinc-ferrite pigments into the compositions increases the protective effect [180]. The diagram in Figure 13 shows the dependence of the potential on the acidity of the medium, that is, on the amount of $ZnFe_2O_4$ in the Fe–Zn– H_2O –Cl system at 25°C.

High costs for zinc raw materials contribute to the development of compositions with a reduced amount of zinc in coatings. To reduce corrosion, it is possible to use partial replacement of zinc particles with conductive pigments [181]. Carbon black has been studied for this purpose, but conflicting results have been obtained [182–184]. For example, in the automotive industry, on fasteners and bicycle parts, the need to increase the service life of the coating has led to the partial replacement of zinc with zinc alloys [185–186]. The high corrosion resistance of alloyed zinc under atmospheric conditions has been well studied and described [187–188]. For corrosion protection, Zn–Ni, Zn–Co, Zn–Mn, and Zn–Mo alloys are widely used [189–196]. Their protective mechanisms are not fully understood. For nickel-alloyed zinc, the resulting nickel alloy layer is believed to act as a protective barrier and enhance corrosion protection [197]. It is assumed that in the Zn–Mn system the formation of zinc and manganese hydroxo salts occurs, which increase the durability of the coating.

Inhibitory pigments are classified into anodic and cathodic. Cathodic inhibitors, such as inorganic magne-

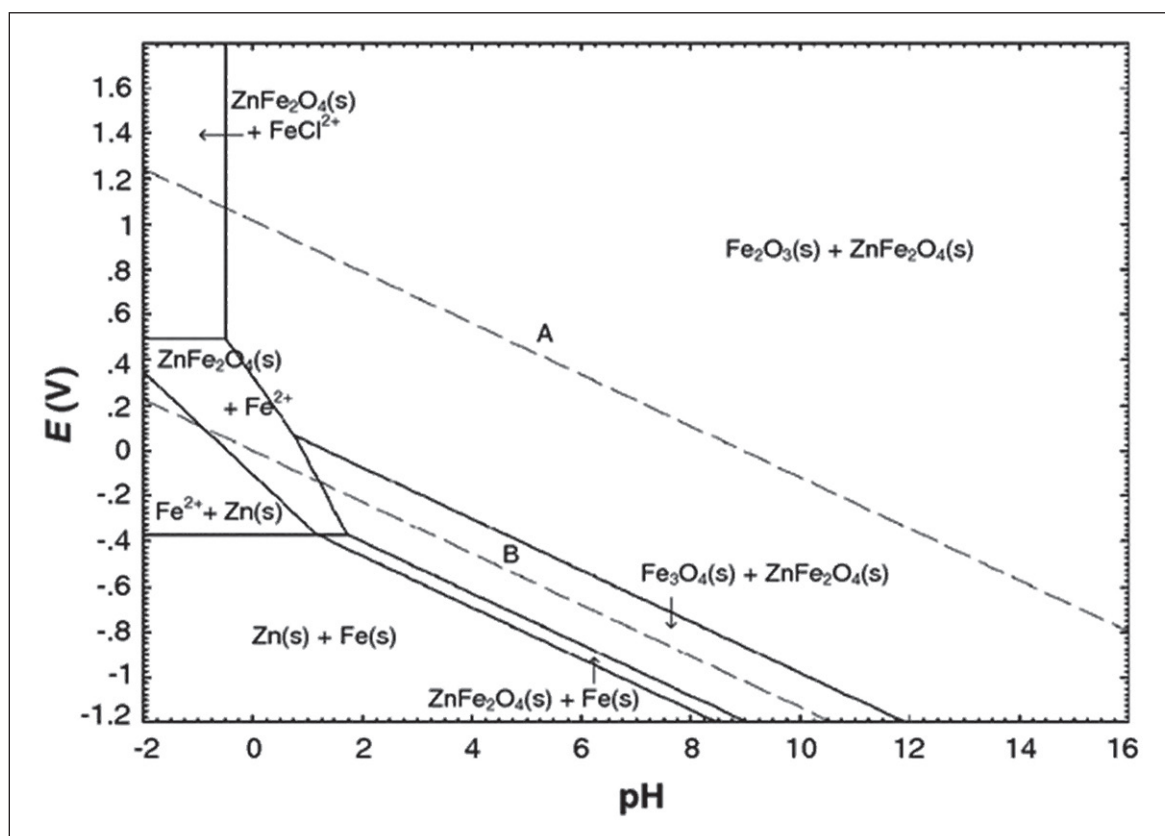
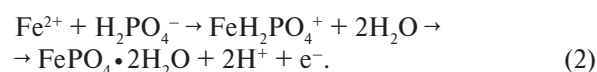


Fig. 13. Diagram of the composition and potential of the system

sium and manganese salts, inhibit corrosion by forming insoluble compounds with hydroxyl groups in the form of deposits. These pigments increase cathodic resistance to polarization. In acidic environments, inhibitors increase the concentration of H^+ ions at the cathode and enhance the polarization process. Anodic inhibitors, for example, inorganic salts - phosphates, borates and silicates, form a protective oxide film on the metal surface. Anodic inhibitors reduce the corrosion rate by increasing anodic polarization [198]. In case of insufficient amount of anodic pigment, an undesirable anode is formed towards the cathode region and an increase in the corrosion rate occurs [199]. An insufficient amount of cathodic inhibitory pigment reduces the corrosion rate as the active cathodic area decreases.

Currently, phosphate pigments are the most widely used type of inhibitory pigments in the paint and varnish industry [200]. In particular, zinc phosphate [200–203] has been studied in compositions based on various binders. Overall, zinc phosphate provides good performance for industrial applications. Zinc phosphate protection of a steel substrate is based on passivation of the metal surface [204–205], and the salt's protective mechanism involves polarization of the cathode regions due to the deposition of insoluble basic salts on the surface according to the reaction (2):



It has been proven that the best anti-corrosion coatings containing zinc phosphate are obtained at low PVC values of about 0.7 [206].

Modification of zinc phosphate with molybdenum or organic inhibitors improves the corrosion resistance of inhibitor coatings in highly contaminated industrial environments. Molybdate ions are absorbed on the surface of the steel, repassivate corrosion pits in the steel and provide an inhibitory effect. Polarization measurements have shown that the protective anodic film formed on steel suppresses oxygen reduction by blocking active cathode centers [207–209].

For many years, inorganic lead salts and chromates have been used as pigments in protective coatings [210], which are toxic and carcinogenic, and their use has declined [211]. In this regard, the search for “non-toxic” inhibitors that provide the same degree of protection is relevant.

Zinc and strontium chromates are capable of passivating metals and have long been used in coatings for various applications [212]. The inhibitory effect of these pigments has not been fully studied, but it is known that it depends on the leaching of chromate ions into solution [213]. The passivation of aluminum alloys with chromium salts has

been studied in detail [214–217]. Chromate ions (Cr^{6+}) in solution are reduced to Cr^{3+} and balance the anodic oxidation of the metal substrate, so Cr^{3+} ions are present in the surface layer [214].

Some studies have determined that the protective film is formed from a layer of hydrated chromium(III) oxide on top of a layer of mixed alumina [218]. There is also another opinion on this matter: the protective layer is formed directly by chromium (III) hydroxide [218–219]. The structure and composition of the resulting protective layer depends on several factors, such as pH and potential.

Studies on chromate passive layers on zinc are poorly represented in the literature, but a passive Cr^{3+} film without zinc has been reported [220].

Another group of inhibitory pigments are spinel-type pigments based on mixed metal oxides [221]. Spinel-type pigments are crystalline substances. The first generation of

spinel pigments was based on a combination of two ferrites with a lattice structure (ZnFe_2O_4 , CaFe_2O_4). The protective mechanism is associated with the formation of zinc and calcium soaps as a result of reaction with the binder, which simultaneously increases the mechanical strength of the coating and reduces its permeability to aggressive environments [222]. The anticorrosion resistance of coatings with spinel pigments is significantly improved by including pigments of the following types: $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [223]. In industrial conditions, the anticorrosion characteristics of coatings containing them were superior to coatings containing Zn–Al phosphomolybdate, which is more effective than zinc phosphates [224]. The promise of spinel-type pigments lies in the reduction of toxic effects compared to most pigments used in inhibitory coatings.

To be continued.

REFERENCES

100. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Builova E.A., Berestova T.V., Mazitova A.K. Additives to reduce the flammability of polymers. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14: 156–161. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161
101. Mazitova A.K., Aminova G.K., Zaripov Ilnaz I., Klyavlin M.S., Vikhareva I.N. Obtaining environmentally friendly cable PVC composites. The International Scientific and Practical Conference «Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East». 2021; 937: 022089. doi:10.1088/1755-1315/937/2/022089
102. Vikhareva I.N. Influence of dolomite on thermostability of PVC composition. ACTUAL QUESTIONS OF MODERN SCIENCE: Collection of Articles of the V International Scientific and Practical Conference. Penza: ICSSC “Science and Education”. 2023; 31–34.
103. Vikhareva I.N. Development of effective filler for polymeric materials. International Scientific and Practical Conference SUSTAINABLE DEVELOPMENT FORUM - 2023. Petrozavodsk: ICNP “NEW SCIENCE”. 2023; 34–38.
104. Pat. 2788140 Russian Federation, MPK C08J 3/205, C08L 97/02. Polymer composition / Vihareva I.N., Mazitova A.K. No. 2022105578/04; avl. 01.03.2022; publ. 17.01.2023, Bulletin No. 2.
105. Pat. 2795810 Russian Federation, MPK C08L 23/02, C08L 27/06. Polymer composition of reduced flammability / Mazitova A.K., Vihareva I.N. No. 2022114652/04; avt. 30.05.2022; publ. 11.05.2023, Bulletin No. 14.
106. Pat. 2798938 Russian Federation, MPK C08L 23/04, C08L 23/10, C08L 27/06, C08L 33/12, C08L 13/02. Biodegradable polymer composition / Vihareva I.N., Mazitova A.K., Aminova G.K., Zaripov I.I., Ovod M.V. – № 2022106819; avv. 15.03.2022; publ. 29.06.2023, Bul No. 19.
107. Pat. 2798168 Russian Federation, MPK C09C 1/02, C08K 3/26, C09C 3/04, C09C 3/06, B01J 19/10. Method of obtaining carbonate-containing filler for composite materials and rubber mixtures / Vihareva I.N., Mazitova A.K., Zaripov I.I. – No. 2022117264; filed. 24.06.2022; publ. 16.06.2023, Bulletin No. 17.
108. Kouloumbi N., Ghivalos L.G., Pantazopoulou P. Effect of Quartz Filler on Epoxy Coatings Behavior. *J. Mater. Eng. Perform.* 2003; 12: 135.
109. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. Designing of green plasticizers and assessment of the effectiveness of their use. *Polymers*. 2021; 13: 1761. DOI: 10.3390/polym13111761.
110. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. Ecotoxicity of the adipate plasticizers: Influence of the structure of the alcohol substituent. *Molecules*. 2021; 26(16): 4833.
111. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Abdrakhmanova L.K., Mazitova A.K. Biodegradation chemistry of new adipate plasticizers. *Journal of Physics: Conference Series (JPCS)*. Proceedings of III International Scientific Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering (APITECH-III 2021). 2021; 2094 (5): 052032

112. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. Study of the rheological properties of PVC composites plasticized with butoxyethyl adipates. *ChemEngineering*. 2021; 56 85.
113. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vihareva I.N. Modeling of kinetics of dibutoxyethyladipinates production. *SOCAR Proceedings Special Issue*. 2021; 2: 001-009.
114. Pat. 2776848 Russian Federation, MPK C08K 5/11, C08K 5/12, C07C 67/08. Complex ester compound, plasticizing composition on its basis, method of obtaining plasticizing composition and PVC composition containing complex ester compound or plasticizing composition / Mazitova A.K., Vihareva I.N., Aminova G.K., Akhmetov I.R., Salov A.S. No. 2020122041; filed. 29.06.2020; publ. 27.07.2022, Bulletin No. 21.
115. Almeida E., Santos D., Uruchurtu J. Corrosion Performance of Waterborne Coatings for Structural Steel. *Prog. Org. Coat.* 1999; 37: 131.
116. Galliano F., Landolt D. Evaluation of Corrosion Protection Properties of Additives for Waterborne Epoxy Coatings on Steel. *Prog. Org. Coat.* 2002; 44: 217.
117. Topcuoglu O., Altinkaya S.A., Balkose D. Characterization of Waterborne Acrylic Based Paint Films and Measurement of their Water Vapor Permeability. *Prog. Org. Coat.* 2006; 56: 269.
118. Kiil S. Drying of Latex Films and Coatings: Reconsidering the Fundamental Mechanisms. *Prog. Org. Coat.* 2006; 57: 236.
119. Schwartz J. The Importance of Low Dynamic Surface Tension in Water-Borne Coatings. *J. Coat. Technol.* 1992; 64: 65.
120. Broek A.D. Environmental Friendly Paints. Their Technical (Im)possibilities. *Prog. Org. Coat.* 1993; 22: 55.
121. Gaschke M., Dreher B. Review of Solvent-Free Liquid Epoxy Coating Technology. *J. Coat. Technol.* 1976; 48: 46.
122. Daniels E.S., Klein A. Development of Cohesive Strength in Polymer Films from Latices: Effect of Polymer Chain Interdiffusion and Crosslinking. *Prog. Org. Coat.* 1991; 19: 359.
123. Oichi M., Takamiy K., Kiyohara O., Nakanishi T. Effect of the Addition of Aramid-Silicone Block Copolymer on Phase Structure and Toughness of Cured Epoxy Resins Modified with Silicone. *Polymer*. 1998; 39: 725.
124. Weiss K.D. Paint and Coatings: A Mature Industry in Transition. *Prog. Polym. Sci.* 1997; 22: 203.
125. Bhatnagar M.S. Epoxy-Resins from 1980 to Date. *Polymer-Plast Technology Engineering*. 1993; 32: 53.
126. Rouw A.C. Model Epoxy Powder Coatings and their Adhesion to Steel. *Prog. Org. Coat.* 1998; 34: 181.
127. Salem L.S. Epoxies for Steel. *J. Protect. Coat. Linings*. 1996; 77.
128. Vecera M., Mleziva J. The Influence of the Molecular Structure on the Chemical Resistivity of Solventless and High-Solid Epoxy Resins. *Prog. Org. Coat.* 1995; 26: 251.
129. Levita G., De Petris S., Marchetti A., Lazzeri A. Crosslink Density and Fracture Toughness of Epoxy Resins. *J. Mater. Sci.* 1991; 6: 2348.
130. Di Benedetto M. Multifunctional Epoxy-Resins come of Age. *J. Coat. Technol.* 1980; 52: 65.
131. Atta A.M., Mansour R., Abdou M.I., Sayed A.M. Epoxy Resins from Rosin Acids: Synthesis and Characterization. *Polym. Adv. Technol.* 2004; 15: 514.
132. Wegmann A. Novel Waterborne Epoxy Resin Emulsion. *J. Coat. Technol.* 1993; 65: 27.
133. Miskovic-Stankovic V.B., Zotovic J.B., Kacarevic-Popovic Z., Maksimovic M.D. Corrosion Behaviour of Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel Electrochemically Modified by Zn-Ni Alloy. *Electrochim. Acta*. 1999; 44: 4269.
134. Miskovic-Stankovic V.B., Drazic D.M., Teodorovic M.J. Electrolyte Penetration Through Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel. *Corros. Sci.* 1995; 37: 241.
135. Almeida E., Santos D., Fragata F., de la Fuente D., Morcillo M. Anticorrosive Painting for a Wide Spectrum of Marine Atmospheres: Environmental-Friendly versus Traditional Paint Systems. *Prog. Org. Coat.* 2006; 57: 11.
136. Carretti E., Dei L. Physicochemical Characterization of Acrylic Polymeric Resins Coating Porous Materials of Artistic Interest. *Prog. Org. Coat.* 2004; 49: 282.
137. Kjærsmo D., Kleven K., Scheie J. Corrosion Protection. *Bording A/S, Copenhagen*. 2003.
138. Ahmad S., Ashraf S.M., Hassan S.N., Hasnat A. Synthesis, Characterization, and Performance Evaluation of Hard, Anticorrosive Coating Materials Derived from Diglycidyl Ether of Bisphenol an Acrylates and Methacrylates. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005; 95: 494.
139. Samuelsson J., Sundell P.E., Johansson M. Synthesis and Polymerization of a Radiation Curable Hyperbranched Resin Based on Epoxy Functional Fatty Acids. *Prog. Org. Coat.* 2004; 59: 193.
140. Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor and Francis, Boca Raton; 2007.

141. Munger C.G. The Chemistry of Zinc Silicate Coatings. *Corrosion Prevention & Control*. 1994; 41: 140.
142. Ahmad S., Gupta A.P., Sharmin E., Alam M., Pandey S.K. Synthesis, Characterization and Development of High-Performance Siloxane-Modified Epoxy Paints. *Prog. Org. Coat.* 2005; 54: 248.
143. Socha R.P., Pommier N., Fransaer J. Effect of Deposition Conditions on the Formation of Silica-Silicate Thin Films. *Surf. Coat. Technol.* 2007; 201: 5960.
144. Parashara G., Srivastava D., Kumar P. Ethyl silicate binders for high performance coatings. *Prog. Org. Coat.* 2001; 42: 1.
145. Aigbodion A.I., Okieimen F.E., Obazee E.O., Bakare I.O. Utilization of Maleinized Rubber Seed Oil and Its Alkyd Resin as Binders in Water-Borne Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2003; 46: 28.
146. Van Gorkum R., Bouwman E. The Oxidative Drying of Alkyd Paint Catalyzed by Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2005; 249: 1709.
147. Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas P.S., Wicks D.A. *Organic Coatings: Science and Technology*. Wiley; 1999.
148. Howarth G.A. Polyurethanes, Polyurethane Dispersions and Polyureas: Past, Present and Future. *Surf. Coat. Int.* 2003; 86: 111.
149. Chattopadhyay D.K., Raju K.V. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications. *Prog. Polym. Sci.* 2007; 32: 352.
150. Allen K.W., Hutchinson A.R., Pagliuca A. A Study of the Curing of Sealants used in Building Construction. *Int. J. Adhes.* 1994; 14: 117.
151. Coogan R.G. Post-Crosslinking of Water-Borne Urethanes. *Prog. Org. Coat.* 1997; 32: 51.
152. Hurst N.W., Jones T.A. A Review of Products Evolved from Heated Coal, Wood and PVC. *Fire and Materials*. 1985; 9: 1.
153. Lambourne R., Strivnes T.A. *Paint and Surface Coatings – Theory and Practice*. Woodhead, Cambridge; 1999.
154. Glass G.K., Reddy B., Buenfeld N.R. Corrosion Inhibition in Concrete Arising from Its Acid Neutralisation Capacity. *Corros. Sci.* 2000; 42: 1587.
155. Skerry B.S., Chen C.T., Ray C.J. Pigment Volume Concentration and Its Effect on the Corrosion Resistance Properties of Organic Paint Films. *J. Coat. Technol.* 1992; 46: 77.
156. Yang L.H., Liu F.C., Han E.H. Effect of P/B on the Properties of Anticorrosive Coatings with Different Particle Size. *Prog. Org. Coat.* 2005; 53: 91.
157. Bierwagen G.P. Critical Pigment Volume Concentration (CPVC) as a Transition Point in the Properties of Coatings. *J. Coat. Technol.* 1992; 64: 71.
158. Bierwagen G.P., Rich D.C. The Critical Pigment Volume Concentration in Latex Coatings. *Prog. Org. Coat.* 1983; 11: 339.
159. Braunshausen R.W., Baltrus R.A., Debolt L. A Review of Methods of CPVC Determination. *J. Coat. Technol.* 1992; 64: 51.
160. del Rio G., Rudin A. Latex Particle Size and CPVC. *Prog. Org. Coat.* 1996; 28: 259.
161. Stieg F.B. Density Method for Determinating the CPVC of Flat Latex Paints. *J. Coat. Technol.* 1983; 55: 111.
162. Khorassani M., Pourmahdian S., Afshar-Teromi F., Nourhani A. Estimation of Critical Volume Concentration in Latex Paint Systems using Gas Permeation. *Iranian Polymer Journal*. 2005; 14: 1000.
163. Rodriguez M.T., Gracenea J.J., Kudama A.H., Suay J.J. The Influence of Pigment Volume Concentration (PVC) on the Properties of an Epoxy Coating Part I: Thermal and Mechanical Properties. *Prog. Org. Coat.* 2004; 50: 62.
164. Rodriguez M.T., Gracenea J.J., Saura J.J., Suay J.J. The Influence of Pigment Volume Concentration (PVC) on the Properties of an Epoxy Coating Part II. Anticorrosion and Economic Properties. *Prog. Org. Coat.* 2004; 50: 68.
165. Liu B., Li Y., Lin H., Cao C. Effect of PVC on the Diffusion Behaviour of Water through Alkyd Coatings. *Corros. Sci.* 2002; 44: 2657.
166. Hare C. Protective Coatings: *Fundamentals of Chemistry and Composition*. Technology Publishing, Pittsburgh; 1994.
167. Wiktorek S. The Orientation of Micaceous Iron Oxide Particles in Organic Coatings Applied to Edges. *J. Oil Color Chem. Assoc.* 1986; 69: 172.
168. Carter E. Synthetic Micaceous Iron Oxide: A New Anticorrosive Pigment. *J. Oil and Color Chemists Association*. 1990; 73: 7.
169. Guidice C., Benitez J.C. Optimising the Corrosion Protective Abilities of Lamellar Micaceous Iron Oxide Containing Primers. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2000; 47: 226.

170. Hendry C.M. Designed Permeability of Micaceous Iron-Oxide Coatings. *J. Coat. Technol.* 1990; 62: 33.
171. Kalenda P., Kalendova A., Stengl V., Antos P., Subrt J., Kvaca Z., Bakardjieva S. Properties of Surface-Treated Mica in Anticorrosive Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2004; 49: 137.
172. Goldschmidt A., Streitberger H. *Basics of Coating Technology*. Vincentz Network, Hannover; 2003.
173. Ahmed N.M., Selim M.M. Enhancement of Properties of Red Iron Oxide-Aluminum Oxide Solid Solutions Anticorrosive Pigments. *Pigment & Resin Technology*. 2005; 34: 256.
174. Knudsen O.O., Steinsmo U. Effect of Barrier Pigments on Cathodic Disbonding. Part 2: Mechanism of the Effect of Aluminum Pigments. *J. Corros. Sci. Eng.* 1999; 2.
175. Leidheiser H., Wang W., Ingetoft L. The Mechanism for the Cathodic Delamination of Organic Coatings from a Metal Surface. *Prog. Org. Coat.* 1983; 11: 19.
176. Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon Press, London; 1966.
177. Kalendova A. Effects of Particle Sizes and Shapes of Zinc Metal on the Properties of Anticorrosive Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2003; 46: 324.
178. Lohmander S. Influence of Shape and a Shape Factor of Pigment Particles on the Packing Ability in Coating Layers. *Nordic Pulp and Paper Journal*. 2000; 15: 300.
179. Giudice C.A., Benitez J.C., Pereyra A.M. Influence of Extender Type of Performance of Modified Lamellar Zinc Primers. *JCT Research*. 2004; 1: 291.
180. Kalendova A. Mechanism of the Action of Zinc-Powder in Anticorrosive Coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2002; 49: 173.
181. Kruba L., Stucker P., Schuster T. Less Metal, More Protection. *European Coatings Journal*. 2005; 10: 38.
182. Weinell C.E., Møller P. *Accelerated Testing; Faster Development of Anti-Corrosive Coatings*. 14th Nordic Corrosion Congress. Copenhagen; 2007.
183. Marchebois H., Touzain S., Joiret S., Bernard J., Savall C. Zinc-rich Powder Coatings Corrosion in Sea Water: Influence of Conductive Pigments. *Prog. Org. Coat.* 2002; 45: 415.
184. Marchebois H., Savall C., Bernard J., Touzain S. Electrochemical Behavior of Zinc-Rich Powder Coatings in Artificial Sea Water. *Electrochim. Acta*. 2004; 49: 2945.
185. Hare C., Kunas J.S. Reduced PVC and the Design of Metal Primers. *J. Coat. Technol.* 2000; 72: 21.
186. Meroufel A., Touzain S. EIS Characterisation of New Zinc-Rich Powder Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2007; 197.
187. Marchebois H., Keddami M., Savall C., Bernard J., Touzain S. Zinc-rich Powder Coatings Characterisation in Artificial Sea Water – EIS Analysis of the Galvanic Action. *Electrochim. Acta*. 2004; 49: 1719.
188. Treacy G.N., Wilcox G.D., Richardson M.O.W. Behaviour of Molybdate-Passivated Zinc Coated Steel Exposed to Corrosive Chloride Environments. *J. Appl. Electrochem.* 1999; 29: 647.
189. Morks M.F. Magnesium Phosphate Treatment for Steel. *Mater. Lett.* 2004; 3316.
190. Sugama T., Broyer R. Advanced Poly (Acrylic) Acid-Modified Zinc Phosphate Conversion Coatings: Use of Cobalt and Nickel Cations. *Surf. Coat. Technol.* 1992; 50: 89.
191. Barat J.B., Kacarevic-Popovic Z., Miskovic-Stankovic V.B., Maksimovic V.B. Corrosion Behaviour of Epoxy Coatings Electrodeposited on Galvanized Steel and Steel Modified by Zn-Ni Alloys. *Prog. Org. Coat.* 2000; 127.
192. Marder A.R. The metallurgy of zinc-coated steel. *Prog. Mater. Sci.* 2000; 45: 191.
193. Barat J.B., Miskovic-Stankovic V.B. Protective Properties of Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel Electrochemically Modified by Zn-Ni Alloys. *Prog. Org. Coat.* 2004; 49: 183.
194. Boshkov N., Petrov K., Raichevski G. Corrosion Behaviour and Protective Ability of Multilayer Galvanic Coatings of Zn and Zn-Mn Alloys in Sulfate Containing Medium. *Surf. Coat. Technol.* 2006; 200: 5595.
195. Munz R., Wolf G.K., Guzman L., Adami M. Zinc/Manganese Multilayer Coatings for Corrosion Protection. *Thin Solid Films*. 2004; 459: 297.
196. Tsybul'skaya L.S., Gaevskaia T.V., Byk T.V., Klavsut G.N. Deposition, Structure and Properties of Electroplated Zinc Coating Alloyed with Cobalt. *Russ. J. Appl. Chem.* 2001; 74: 1678.
197. del Amo B., Veleva L., Di Sarli A.R., Elsner C.I. Performance of Coated Steel Systems Exposed to Different Media Part I. Painted Galvanized Steel. *Prog. Org. Coat.* 2004; 50: 179.
198. Kautek W., Sahre M., Paatch W. Transition-Metal Effects in the Corrosion Protection of Electroplated Zinc Alloy Coatings. *Electrochim.* 1994; 39: 1151.
199. Parsons P. *Surface Coatings*. Chapman & Hall, London; 1993.

200. Arya C., Vassie P.R.W. Influence of the Cathode-to-Anode Ratio and Separation Distance on Galvanic Corrosion Currents of Steel in Concrete Containing Chlorides. *Cement and Concrete Research*. 1995; 25: 989.
201. Mahdavian M., Attar M.M. Investigation on Zinc Phosphate Effectiveness at Different Pigment Volume Concentrations via Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochim*. 2005; 50: 4645.
202. del Amo B., Romagnoli R., Vetere V.F., Hernandez L.S. Study of the Anticorrosive Properties of Zinc Phosphate in Vinyl Paints. *Prog. Org. Coat*. 1998; 33: 28.
203. Deya M.C., Blustein G., Romagnoli R., del Amo B. The Influence of the Anion Type on the Anticorrosive Behaviour of Inorganic Phosphates. *Surf. Coat. Technol*. 2002; 150: 133.
204. Fragata F., Dopico J. Anticorrosive Behaviour of Zinc Phosphate in Alkyd and Epoxy Binders. *J. Oil Color Chem. Assoc*. 1991; 74: 92.
205. Leidheiser H. Mechanism of Corrosion Inhibition with Special Attention to Inhibitors in Organic Coatings. *J. Coat. Technol*. 1981; 53: 29.
206. Hare C. Inhibitive Primers to Passivate Steel. *J. Protect. Coat. Linings*. 1990; 7: 61.
207. Mahdavian M., Attar M.M. Evaluation of Zinc Phosphate and Zinc Chromate Effectiveness via AC and DC Methods. *Prog. Org. Coat*. 2005; 53: 191.
208. Kalendova A., Brodinova J. Spinel and Rutile Pigments Containing Mg, Ca, Zn and other Cations for Anticorrosive Coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2003; 50: 352.
209. Vippola M., Ahmaniemi S., Keranen J., Vuoristo P., Lepisto T., Mantyla T., Olsson E. Aluminum Phosphate Sealed Alumina Coating: Characterization of Microstructure. *Mater. Sci*. 2002; 1.
210. Romagnoli R., del Amo B., Vetere V., Veleva L. High Performance Anticorrosive Epoxy Paints Pigmented with Zinc Molybdenum Phosphate. *Surf. Coat. Int*. 2000; 1: 27.
211. Kalenda P. Anticorrosion Pigments and Derived Coating Systems on Their Basis. *Dyes and Pigments*. 1993; 23: 215.
212. Kalendova A., Kalenda P., Vesely D. Comparison of the Efficiency of Inorganic Nonmetal Pigments with Zinc Powder in Anticorrosion Paints. *Prog. Org. Coat*. 2006; 57: 1.
213. Bierwagen G., Battocchi D., Simões A., Stamness A., Tallman D. The Use of Multiple Electrochemical Techniques to Characterize Mg-Rich Primers for Al Alloys. *Prog. Org. Coat*. 2007; 59: 172.
214. Bastos A.C., Ferreira M.G.S., Simões A.M. Comparative Electrochemical Studies of Zinc Chromate and Zinc Phosphate as Corrosion Inhibitors for Zinc. *Prog. Org. Coat*. 2005; 52: 339.
215. Zhao J., Frankel G., McCerry R.L. Corrosion Protection of Untreated AA-2024-T3 in Chloride Solution by a Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc*. 1998; 2258.
216. Clark W.J., Ramsey J.D., McCerry R.L., Frankel G.S. A Galvanic Corrosion Approach to Investigating Chromate effects on Aluminum Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc*. 2002; 149: 179.
217. Xia L., McCerry R.L. Chemistry of a Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloy AA2024-T3 Probed by Vibrational Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc*. 1998; 145: 3083.
218. Kendig M., Davenport A.J., Isaacs H.S. The Mechanism of Corrosion Inhibition by Chromate Conversion Coatings from X-Ray Absorption near Edge Spectroscopy (XANES). *Corros. Sci*. 1993; 34: 41.
219. Isaacs H.S., Virtanen S., Ryan M.P., Schmuki P., Oblonsky L.J. Incorporation of Cr in the Passive Film on Fe from Chromate Solutions. *Electrochim*. 2002; 47: 3127.
220. Sunseri C., Piazza S., Di Quarto F. Photocurrent Spectroscopic Investigations of Passive Films on Chromium. *J. Electrochem. Soc*. 1990; 137: 2411.
221. Gabrielli C., Keddam M., Minouflet-Laurent F., Ogle K., Perrot H. Investigation of Zinc Chromatation Part II. Electrochemical Impedance Techniques. *Electrochim. Acta*. 2003; 48: 1483.
222. Kalendova A., Vesely D., Kalenda P. A study of the Effects of Pigments and Fillers on the Properties of Anticorrosive Paints. *Pigment & Resin Technology*. 2006; 35: 83.
223. Kalendova A. Alkalisating and Neutralising Effects of Anticorrosive Pigments containing Zn, Mg, Ca and Sr Cations. *Prog. Org. Coat*. 2000; 38: 199.
224. Kalendova A., Vesely D. Needle-Shaped Anticorrosion Pigments Based on the Ferrites of Zinc, Calcium and Magnesium. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2007; 54: 3.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina N. Vikhareva – Cand. Sci. (Chem.), Deputy Director of the Research Center “Nanotechnologies”, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia, vikharevain@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5681-2767>

Vyacheslav E. Antipin – Cand Sci. (Eng.), Deputy Director of the Research Center “Nanotechnologies”, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia, antipinve@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-1760>

Darya V. Enikeeva – undergraduate student, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia, enikeeva_d@list.ru

Polina A. Kruchinina – undergraduate student, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia, kruchininap01@gmail.com

AUTHORS CONTRIBUTION

Irina N. Vikhareva – research concept; development of methodology.

Vyacheslav E. Antipin – conclusions.

Darya V. Enikeeva – writing the preliminary text.

Polina A. Kruchinina – revision of the text.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 11.01.2024; approved after reviewing 02.02.2024; accepted for publication 06.02.2024.

Обзорная статья

УДК 547.057

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-109-124>

CC BY 4.0

Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть II¹⁾

Ирина Николаевна Вихарева* , Вячеслав Евгеньевич Антипин , Дарья Вячеславовна Еникеева, Полина Александровна Кручинина

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: vikharevain@susu.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. Покрытия на твердых материалах широко используются во многих отраслях промышленности. Технологии нанесения покрытий способствуют предотвращению или уменьшению коррозии, загрязнения и биообрастания, химической и структурной деградации, износа внешних поверхностей из-за воздействия элементов и природных условий. Спектр используемых материалов для функциональных покрытий достаточно широкий: от органических полимеров до гибридных композитов и неорганических наночастиц в зависимости от желаемых свойств и функциональности конечного продукта. Несмотря на отличные антикоррозионные характеристики непolyмерных покрытий, их использование наносит экологический ущерб. Наиболее широкое применение получили органические покрытия. Такие составы наносят в жидкой форме, органические растворители в них являются одним из основных компонентов. Экологические требования способствовали разработке альтернативных технологий. Доступность сырья и стоимость экологически чистого покрытия являются основными направлениями разработок. **Основная часть.** В обзоре обоснована актуальность исследований по разработке многофункциональных покрытий на основе полимеров. Представлен рынок полимерных покрытий. Приведены методы защиты поверхности, типы формируемых покрытий, их основные компоненты, особенности формирования покрытий, влияние различных факторов на формирование полимерных покрытий, включая методы подготовки и предварительной обработки защищаемой поверхности. Подробно рассмотрены методы предотвращения коррозии, а также основные направления в разработке антикоррозионных покрытий, основанные на различных защитных механизмах. Приведены характеристики основных компонентов защитных покрытий. Подробно рассмотрен вопрос разрушения полимерных покрытий в зависимости от среды эксплуатации. Рассмотрены типы сред, их влияние и механизмы действия на защищаемые объекты. Перечислены факторы и механизмы разрушения полимерных покрытий, методы предотвращения деградации покрытий. Выделены новейшие технологии формирования защитных полимерных покрытий. **Заключение.** В настоящее время покрытия обеспечивают широкий спектр качественных показателей. Важной характеристикой современных покрытий является минимальное негативное воздействие на окружающую среду, что требует комплексный подход к проектированию и производству покрытий.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: адгезия, защита, коррозия, покрытие, полимер, растворитель, терморезактивная смола.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Вихарева И.Н., Антипин В.Е., Еникеева Д.В., Кручинина П. А. Современные стратегии формирования полимерных покрытий. Часть II // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 109–124. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-109-124>. – EDN: OIQCUA.

2.6. Ингредиенты антикоррозионных покрытий

Для обеспечения длительной антикоррозионной защиты, сохранения эстетичного внешнего вида важно подобрать верное сочетание компонентов покрытия и этапов технологического процесса. В состав рецептуры покрытия входит пять основных групп

ингредиентов: связующее, растворители, наполнители, пигменты и добавки. В качестве наполнителей часто используют минералы, например, силикат магния или карбонат кальция. Основная их функция — снижение себестоимости рецептуры. Обычно наполнители не улучшают антикоррозионную защиту, однако некоторые повышают специфиче-

¹⁾ Продолжение. Часть I опубликована в журнале «Нанотехнологии в строительстве». 2024. Т. 16. № 1.

© Вихарева И.Н., Антипин В.Е., Еникеева Д.В., Кручинина П. А., 2024

ские характеристики покрытия: способствуют повышению термостабильности, снижению горючести и дымообразования [100–101]. Автором работы был исследован ассортимент наполнителей неорганической и органической природы [102–103]. Выбор используемых наполнителей был осуществлен с целью вовлечения отходов производства и потребления в рецептуры полимерных материалов для снижения их негативного воздействия на окружающую среду и для устойчивого развития. В качестве органических наполнителей было испытано возобновляемое сырье, которое способствует биоразложению получаемых композиций [104–107]. Вспомогательные вещества или функциональные добавки используют в малых количествах с целью решения определенных технических задач или повышения некоторых характеристик в процессе производства и эксплуатации. В качестве примеров можно назвать загустители, противоосаждающие добавки, улучшители смачивания пигментов, стабилизаторы поглощения ультрафиолета или тепла, ускорители отверждения, соразтворители и пластификаторы [108]. С учетом развития работ по снижению негативного экологического воздействия полимерных материалов, одним из важных аспектов является использование экологически безопасных компонентов в рецептуре покрытия. Среди пластификаторов эфиры алифатических дикарбоновых кислот относят к классу нетоксичных [109–112]. Автором статьи был получен широкий ряд подобных эфиров и исследован для возможного применения в качестве пластификаторов различных полимеров [113]. К тому же подобные добавки способствуют увеличению термостабильности разрабатываемых составов [114].

Растворители

Первоначально растворители составляли большую часть рецептуры покрытия и использовались для растворения и диспергирования компонентов. Растворитель играет важную роль в покрытии и определяет, насколько хорошо покрытие будет работать, поскольку недостаточное количество растворителей может вызвать частичное смачивание основания, что приведет к появлению незащищенных участков. В рецептурах часто используется комбинация растворителей для регулирования скорости испарения и растворения вязкого полимерного связующего, а также для лучшей растворимости связующего и обеспечения хорошей совместимости с другими компонентами с сохранением хорошего пленкообразования. К тому же растворители снижают вязкость жидких составов, что предоставляет возможность нанесения составов методом распыления или погружения.

В качестве растворителей используют широкий спектр органических соединений, что вызывает проблемы с точки зрения экологии, воздействия на организм человека, представляет опасность возгорания или взрыва, требует тщательного хранения.

Европейская директива по выбросам растворителей способствовала разработке продуктов с пониженным содержанием органических растворителей, что привело к увеличению в рецептуре содержания твердых частиц, а также разработке порошковых рецептур и экологических составов на водной основе.

Выбор соединения в качестве растворителя для защитных покрытий зависит от требований к охране окружающей среды, от способа нанесения, процесса отверждения, содержания пигментов и характера подложки. Среди альтернатив разработаны рецептуры покрытий на водной основе и покрытия, не содержащие растворителей.

Растворимость традиционных для антикоррозионных покрытий полимеров, таких как эпоксидные, уретановые, алкидные и акриловые, в основном значительно выше в органических растворителях, чем в воде. Растворение связующего в воде представляет проблему для составителей рецептур покрытий. Самой большой группой водоразбавляемых покрытий являются водно-дисперсионные покрытия. Первым разработанным типом водоразбавляемых дисперсионных покрытий были однокомпонентные покрытия на основе бутадиен-стирольных и винилакриловых полимеров. Затем были разработаны химически отверждаемые водоразбавляемые двухкомпонентные эпоксидные покрытия, ассортимент которых расширился с появлением новых связующих [115].

Добавки, входящие в состав покрытий на водной основе, кардинально отличаются от добавок для покрытий на основе органических растворителей. В литературе подробно изучено влияние морфологии пигментов, обработки поверхности неорганическими пигментами, влияние антикоррозионных добавок, наполнителей, природы связующего материала на свойства получаемых составов [116–117].

В рецептуре водоразбавляемых покрытий используют алкидные, акриловые латексные, эпоксидные, полиуретановые. Для отделочных работ широко применяют алкидные и акриловые латексные покрытия. Эпоксидные доминируют для антикоррозионного назначения. Составы на водной основе разрабатывают в основном для архитектурных решений при эксплуатации строений различного назначения, высокоэффективные покрытия на основе растворителей до сих пор широко используют для промышленных целей [118].

Основные недостатки водоразбавляемых покрытий связаны с использованием воды в качестве растворителя. Например, хотя природа некоторых отвердителей, таких как амин, — щелочная и проти-

водействует мгновенной ржавчине, но в водоразбавляемые покрытия для предотвращения мгновенной ржавчины на сварных швах должен быть включен эффективный ингибитор, такой как нитрат натрия [116]. Другими недостатками водоразбавляемых покрытий являются: их неспособность выдерживать циклы замораживания/оттаивания; влияние относительной влажности на скорость испарения воды; дорогостоящее сырье; сушка и образование твердого покрытия из частиц латекса. Испарение воды из водоразбавляемых покрытий происходит относительно быстро, поэтому при нанесении краски на ранее окрашенные участки могут образоваться следы от кромок. Еще одним недостатком водоразбавляемых покрытий является недостаточное к времени для внесения исправлений в свеженанесенное мокрое покрытие без следов кисти (короткое «открытое время») [118]. Покрытия на водной основе должны содержать биоциды для предотвращения образования бактерий и грибков. Некоторые виды покрытий на водной основе имеют проблемы с образованием пены [119]. Технические проблемы разработки экологически чистых систем покрытий подробно описаны в обзоре [120].

Порошковые покрытия особенно часто разрабатывают для автомобильной отрасли и машиностроения. Их производят как на основе термопластичных, так и на основе термореактивных полимеров. Коммерчески доступные составы на основе термопластов содержат фторированные полимеры, виниловые и акриловые полимеры, полиэтилен, полипропилен и полиамиды. Среди недавно разработанных технологий нанесения покрытий можно назвать золь-гель технологию формирования гибридных материалов. В качестве термореактивных полимеров для покрытий применяют акрилы, полиэфирсы, полиэфирные эпоксидные смолы, акриловые эпоксидные смолы и полиуретаны [121].

Достоинства порошковой технологии: высокая эффективность составов при нанесении, срок службы покрытия, легкость очистки и переработки, экологичность. Среди сдерживающих моментов: большие капиталовложения на распылительное оборудование, печи, высокие энергозатраты, связанные с температурами обжига, а также сложность технологии нанесения на крупные и сложные элементы, незначительная палитра цветовых возможностей, недопустимость модификации толщины пленки и рецептуры покрытия в процессе нанесения. Сдерживающим фактором также является наличие масштабных дефектов в обрабатываемой поверхности, например, кратеры. В таком случае процесс нанесения останавливают, возникает необходимость удаления загрязненного порошка, очистки системы, введение новой порции порошка.

Связующие вещества

При выборе типа связующего необходимо учитывать обеспечение комплекса важных достигаемых критериев: адгезии покрытия к металлу, механической прочности и низкой проницаемости. Конечные характеристики защитного покрытия формируются именно на стадии отверждения и четко определяются химической структурой связующего. Таким образом, антикоррозионные характеристики и внешний вид получаемого покрытия базируются на химической формуле смолы.

Пленкообразование (т.е. переход от жидкой смолы к твердой пленке) возможно осуществить тремя методами: испарением летучего растворителя, химической реакцией либо их совместным использованием. Физически высыхающие и химически отверждаемые пленки также можно классифицировать по типу осуществляемой химической реакции или по типу используемого растворителя (рис. 7). В схему включены только связующие, отверждаемые при температуре окружающей среды, поскольку только этот тип связующих актуален для сверхпрочных покрытий, предназначенных для крупномасштабных конструкций. Кроме того, не включены в схему гибридные связующие вещества (например, эпоксидные смолы и эфиры, модифицированные акрилом).

Связующие для защитных покрытий холодного химического отверждения классифицируют по типу химической реакции при формировании твердой пленки (рис. 6). Окислительное отверждение протекает в присутствии катализатора при поглощении кислорода воздуха. Аналогично влагоотверждаемые пленки, например, на основе кремнекислого цинка, поглощают воду из воздуха и отверждаются. Покрытия на основе двухкомпонентных систем основаны на реакции между связующим и отвердителем (часто в присутствии катализаторов) и поставляются производителем покрытия в отдельных емкостях.

Физически высыхающие покрытия в зависимости от природы растворителя можно разделить на две подгруппы. Обычно физически высыхающие покрытия содержат большое количество органических растворителей. Водно-дисперсионные покрытия, содержащие крупные нерастворенные молекулы, диспергированные в воде, не применяются в качестве антикоррозионных покрытий из-за недостаточных эксплуатационных характеристик. Механизм образования пленки в случае водно-дисперсионных покрытий включает следующие стадии: выпаривание воды, коалесценцию, изменение формы частиц полимерной структуры, сшивание полимерных молекул с усилением когезионной прочности. Связующие в составе водоразбавляемых покрытий не подвергаются преобразованиям. Соответственно,

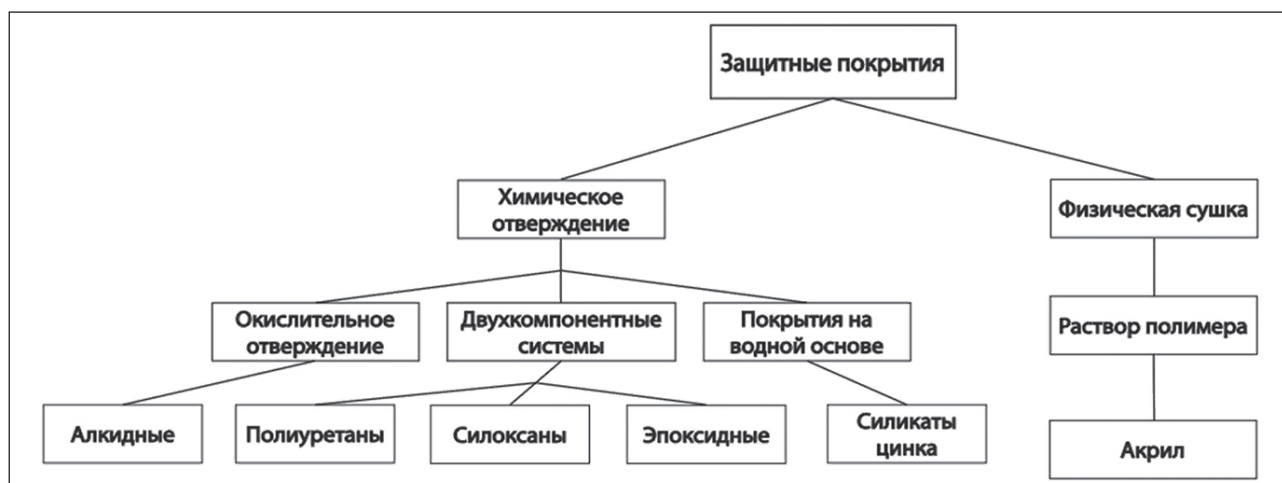


Рис. 6. Классификация защитных покрытий

физически высыхающие твердые защитные покрытия на органической основе обычно характеризуются как частично обратимые, т.е. нижний слой немного растворяется при нанесении верхнего слоя, что улучшает адгезию между нанесенными слоями.

Эпоксидные связующие в лакокрасочной промышленности получили большую востребованность благодаря высоким эксплуатационным и технологическим характеристикам: адгезии к металлу, теплоустойчивости, стойкости к растворителям и химическим веществам [122], что обеспечивается образованием при отверждении стойких углерод-углеродных и эфирных связей [123]. Однако в процессе использования эпоксидных пленок происходит пожелтение поверхности при воздействии ультрафиолетового излучения, что ограничивает их применение. Разработаны эпоксидные рецептуры, способные сохранять эстетический вид и стойкость к ультрафиолету, но защитное антикоррозийное действие слабое. Поэтому эпоксидные пленки часто используют в качестве грунтовки или промежуточного слоя с использованием следующего финишного слоя, например, на основе полиуретана, обеспечивающего стойкость к изменению цвета и сохранению блеска [124].

В агрессивных средах традиционно в течение нескольких десятилетий применяют эпоксидные покрытия на основе растворителей. Технология нанесения хорошо зарекомендовала себя, список коммерческих продуктов недостаточно обширен [124–126].

Для приготовления эпоксидных смол на основе растворителей наиболее широко применяемым производным дифенилпропана является бисфенол А (продукт

реакции фенолов и ацетона), бисфенол F (продукт реакции фенолов и формальдегида) и другие модифицированные эпоксидные смолы, такие как эпоксидный эфир и эпоксидные функциональные силаны [126]. Для очень агрессивных сред предпочтительны покрытия на основе эпоксидных новолаков из-за их высокой химической стойкости, что обеспечивается наличием большого количества эпоксидных группировок на молекулу по сравнению с продуктами на основе бисфенола А и бисфенола F.

Использование эпоксидных смол различной молекулярной массы в различных соотношениях создает возможность разработки большого ассортимента эпоксидных покрытий с различными характеристиками (рис. 7).

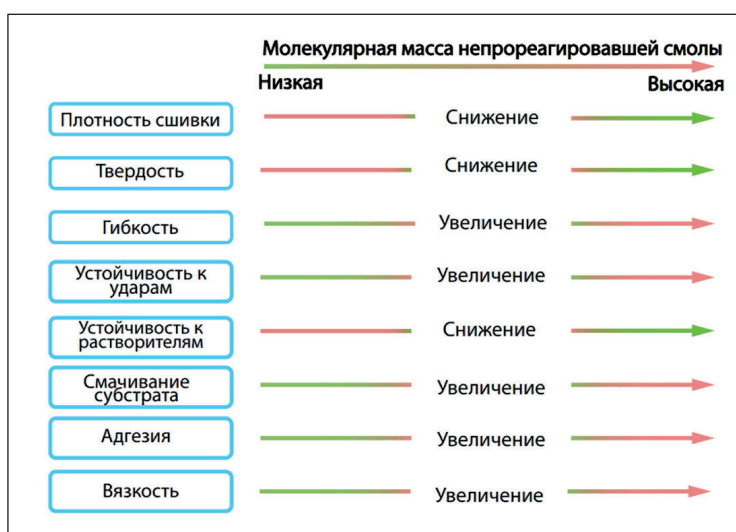


Рис. 7. Взаимосвязь свойств покрытия и строения эпоксидной смолы

Низкомолекулярные эпоксидные смолы содержат больше функциональных групп на единицу массы смолы по сравнению с высокомолекулярными эпоксидными смолами. Это означает, что покрытия на основе низкомолекулярных эпоксидных смол имеют большую плотность сшивания, чем покрытия на основе высокомолекулярных эпоксидных смол. Пониженная плотность сшивки покрытий на основе высокомолекулярных эпоксидных смол приводит к формированию продуктов с высокой эластичностью, низкой твердостью, повышенной ударопрочностью [127]. Снижение плотности сшивания ухудшает эксплуатационные характеристики получаемого покрытия в плане стойкости к химическим веществам [128–129]. Высокая степень сшивания полимерных покрытий уменьшает свободный объем и сегментарную подвижность [130]. Покрытия на основе смол с высокой молекулярной массой обладают более высокой адгезией к подложке.

Отверждение эпоксидных смол основано на замыкании эпоксидного кольца активным атомом водорода в аминовом отвердителе (рис. 8).

Традиционно циклоалифатические амины широко использовались в качестве отвердителей для эпоксидных материалов, поскольку получаемые покрытия обеспечивают высокую степень коррозионной стойкости. Однако такие продукты постепенно исчезают с коммерческого рынка. В качестве альтернативы появились полиаминные и амидные отвердители, которые часто применяют в виде смеси для контроля пленкообразования и получения превосходных покрытий. Реакция между полиамидом и эпоксидной смолой протекает менее бурно и более контролируема в сравнении с циклоалифатическим амином [124]. Получаемое покрытие – более гибкое, но менее коррозионностойкое, обладает умеренной стойкостью к кислотам и растворителям, но менее подвержено мелированию [128]. Токсичность аминовых отвердителей способствовала производителям поставлять покрытия в форме, в которой

существует исходный amino-эпоксидный аддукт. В таких составах для завершения реакции требуется дополнительная эпоксидная смола. Тем не менее, аддукты используют для улучшения характеристик покрытия, поскольку полиамины ограничивают реакционную способность и способствуют повышению к УФ-устойчивости и изменению цвета с сохранением важных свойств получаемых покрытий на основе эпоксидного связующего при отверждении алифатическим амином [128].

Эпоксидные покрытия на водной основе производят двумя принципиально различными технологиями. Первоначально рецептуры содержали жидкие эпоксидные смолы, например, диглицидиловый эфир бисфенола А и водорастворимый аминный отвердитель. Для отверждения смолы применяют водные растворы модифицированных полиамидаминов или полиамидов с добавлением летучей органической кислоты, такой как уксусная кислота [131].

Вторая технология эпоксидных покрытий на водной основе осуществляется при использовании твердой эпоксидной смолы, предварительно диспергированной в воде и растворителях. Вода добавляется при смешении отвердителя и смолы. При этом отвердитель переходит из водного раствора в дисперсную эпоксидную частицу и происходит отверждение. Предварительное диспергирование эпоксидной смолы может привести к образованию гетерогенных пленок с эпоксидными и аминными или амидными доменами, что является ключевым недостатком описанной технологии.

Эпоксидные покрытия на водной основе характеризуются пониженной антикоррозионной стойкостью в сравнении с покрытиями на основе органических растворителей. Тем не менее, катионные электроосажденные эпоксидные грунтовки, которые используются на автомобилях, обеспечивают отличную антикоррозионную защиту благодаря замечательной адгезии во влажных условиях [132–133]. Инновации в направлении водоразбавляемых грунтовок с вы-

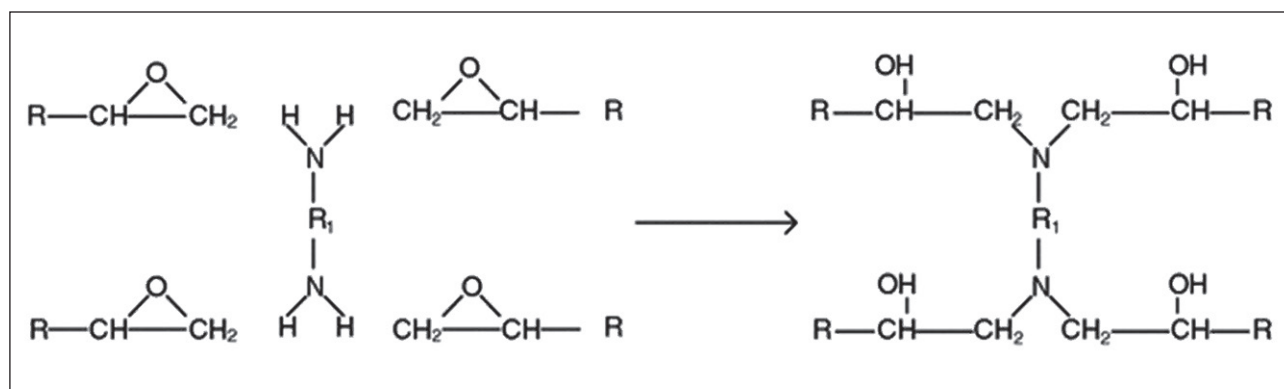


Рис. 8. Механизм отверждения эпоксидной смолы при действии диамина

соким содержанием цинка (например, полифункциональные смолы и отвердители) обеспечивают превосходную защиту металлических поверхностей от коррозии в категории высокой коррозионной активности, включая морскую атмосферу [134]. Несмотря на то что возможность использования цинковых пигментов в составе водоразбавляемых покрытий представляет значительную проблему, по причине нестабильности металлического цинка в воде, в разбавленных кислых растворах цинк выделяет водород, который вступает во взрывную реакцию с кислородом. Поэтому водоразбавляемые эпоксидные покрытия с цинковым пигментом обычно поставляются в виде трехкомпонентных систем.

Хотя современные водоразбавляемые покрытия лишены большинства прежних недостатков, основные различия между покрытиями на водной основе и покрытиями на основе растворителей сохраняются [134]. Таким образом, можно выделить основные преимущества водоразбавляемых покрытий на основе эпоксидных связующих:

- 1) низкое содержание органических растворителей;
- 2) отличная адгезия между слоями;
- 3) отличная адгезия к проблемным поверхностям (например, мокрый бетон);
- 4) технологичность оборудования;
- 5) пластификация состава покрытия водой.

Основные недостатки водоразбавляемых эпоксидных покрытий:

- 1) короткий срок службы по сравнению с органическими покрытиями на основе растворителей;
- 2) ограниченная стабильность блеска;
- 3) опасность мгновенной ржавчины на незащищенных стальных подложках;
- 4) низкая химическая стойкость;
- 5) низкая скорость испарения воды при высокой влажности.

Акриловые полимеры и сополимеры достаточно востребованы на рынке защитных покрытий благодаря хорошим адгезионным и пленкообразующим свойствам, фотостабильности, несмачиваемости, химической инертности, стойкости к гидролизу и устойчивости к воздействию окружающей среды и ультрафиолетовому излучению при длительном воздействии [135]. Однако акриловые автомобильные прозрачные лаки подвержены атмосферным воздействиям. Модификация акриловых составов введением эпоксидных смол, силанов и карбаматов позволила решить данную проблему. Латексные акриловые составы проявляют высокую стойкость к гидролизу и УФ излучению по сравнению с рецептурами на основе органических растворителей. Но для постоянного и длительного погружения в воду или почву такие покрытия не выбирают [136].

Технология акриловых покрытий на основе растворителей занимает прочные позиции в антикоррозионном сегменте. Основными преимуществами технологии по сравнению с системами на водной основе являются улучшенная адгезия, быстрое высыхание и высокая прочность.

Исходным сырьем для получения акриловых смол служат акриловая и метакриловая кислоты или их сложные эфиры. Твердые покрытия образуются в данном случае за счет испарения растворителя. Возможно отверждение с использованием изоцианатов или аминосмол в качестве сшивающих агентов. Отверждение не зависит от растворителя, использование катализатора значительно ускоряет процесс, например, металлоорганические соединения или третичные амины в количестве 0,1–1,0 масс. %.

Модификация метакриловой смолы эпоксидными соединениями позволила получить покрытия с высокой химической и коррозионной стойкостью при сохранении твердости и ударопрочности [137].

Водоразбавляемые акриловые покрытия в промышленных масштабах способствовали снижению выбросов летучих органических соединений. Такие составы не обладают высоким антикоррозионным действием, как электроосажденные эпоксидные грунтовки, но для наружного применения вполне пригодны и достаточны для обеспечения необходимыми характеристиками однослойных покрытий.

Смеси сополимеров и акриловых латексов позволяют достичь высокого защитного действия и долговечности даже при малой толщине. Акриловую основу используют также для разработки радиационно-отверждаемых покрытий, что еще более способствует расширению ассортимента экологически чистых составов [138].

Полисилоксаны – полимеры, содержащие группу Si–O, синтезируют из мономерных строительных блоков (рис. 9).

Полисилоксановые покрытия обладают превосходным блеском с сохранением цвета, но физико-механические показатели получаемых продуктов недостаточны. Повышенная долговечность по сравнению с рецептурами на основе углеродсодержащих соединений связана с более прочной связью кремний-кислород – 443 кДж/моль. Прочность углерод-углеродной связи органических связующих – 360 кДж/моль [139]. Для катализа отверждения полисилоксановых покрытий используют органические металлы или соединения, которые вступают в реакцию с боковыми группами полисилоксана. Силоксан может вступать в химическую реакцию с эпоксидной, акриловой или другими органическими соединениями с образованием гибридных силоксановых покрытий. Модифицированный эпоксидной смолой силоксан обеспечивает улучшенный блеск

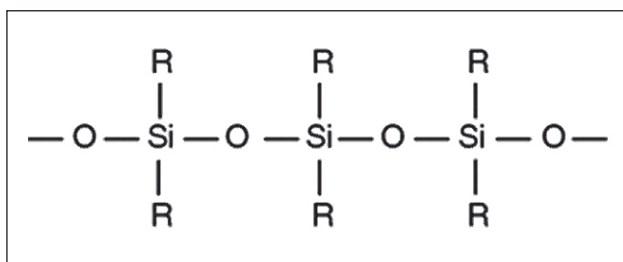


Рис. 9. Полисилоксановый каркас

и сохранение цвета. Антикоррозионные свойства диглицидилового эфира бисфенола А были улучшены путем модификации полидиметилсилоксаном с концевыми ОН-группами [138].

Силикаты цинка – неорганические покрытия, обеспечивающие катодную защиту. Механизм отверждения происходит при воздействии влаги из атмосферы и представляет собой реакцию между поликремниевой кислотой и металлическим цинком. Основное количество частиц металлического цинка окружено нерастворимым слоем силиката цинка (рис. 10) [140–141]. Считается, что процесс отверждения также зависит от реакции между цинком и стальной поверхностью. В данном случае для получения покрытия важно содержание влаги в атмосфере – не менее 50–60% [142]. В противном случае протекает образование и осаждение кремнезема и необходимая заданная прочность покрытия не будет получена.

Этилсиликатные связующие на основе органических растворителей обычно проявляют большую эффективность защитного действия, чем силикаты металлов на водной основе, несмотря на образование в процессе полимеризации побочного продукта – этанола [143].

Алкидные смолы – это тип полиэфирных смол, полученных реакцией между маслами или жирными кислотами, полиолами и двухосновной кислотой или ангидридом, такими как фталевый ангидрид, изофталевая кислота или малеиновый ангидрид [144]. Варьирование количества жирных кислот и масел позволяет получать алкидные смолы с широким спектром свойств [145].

Покрытия на алкидной основе характеризуются хорошей адгезией, гибкостью, стойкостью и долговечностью. Алкидные покрытия часто используются в агрессивных средах в качестве грунтовок совместно с ингибирующим пигментом, где влияние воды на поверхность не слишком велико. Однако их применение в агрессивных средах может приводить к гидролизу сложноэфирных групп алкидной смолы [144]. Омыление является распространенной проблемой при выборе алкидных грунтовок для нанесения на оцинкованные поверхности [145–146].

Наиболее широкое применение нашли алкидные смолы на основе растворителей. Отверждение масляных цепей в алкидном покрытии протекает по окислительному механизму, в результате действия кислорода воздуха. При этом важно наличие катализаторов (органических комплексов ионов переходных металлов) [146].

Модификацию алкидных смол для достижения улучшенных характеристик возможно проводить в процессе производства, используя с этой целью компоненты уретанов, полиамида, силикона или виниловые смолы. Для разработки антикоррозионных водоразбавляемых систем на основе алкидных смол применяют модификацию малеиновой кислотой, что позволяет увеличить совместимость с водой. Было обнаружено, что свойства покрытия улучшаются либо за счет включения в рецептуру кислотных смол

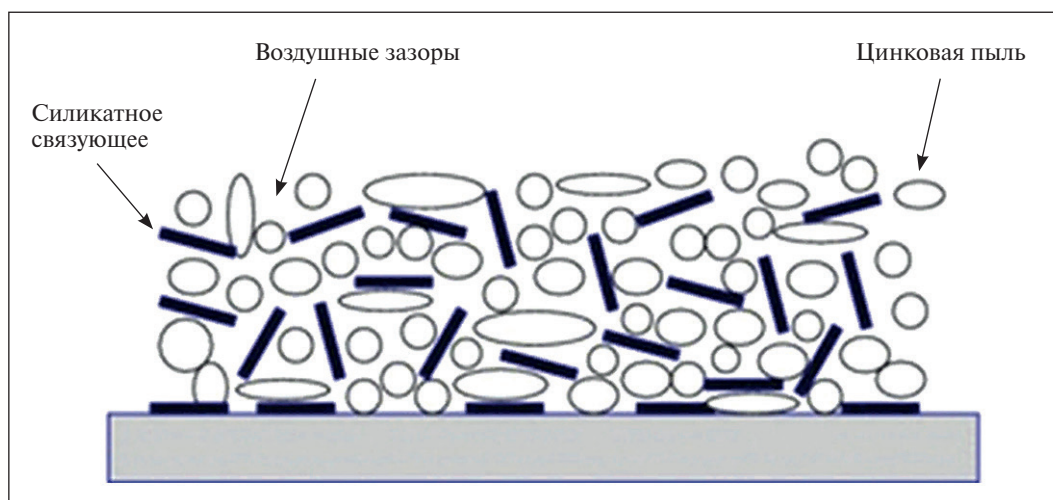


Рис. 10. Схема пористого покрытия

или многофункциональных акрилатов, либо при модификации алкидной смолы метилметакрилатом.

Преимуществом полиуретановых покрытий является их превосходная стойкость к атмосферным воздействиям [43, 45]. Поэтому их часто применяют в качестве финишных покрытий. Полиуретановые покрытия обеспечивают повышенные эксплуатационные характеристики, что является существенным критерием эффективности для промышленного применения. Еще одним преимуществом является способность к «самовосстановлению» (устойчивости к царапинам) благодаря образованию водородных связей. Полиуретановые покрытия коммерчески доступны [148].

Среди важных недостатков большинства полиуретановых покрытий являются низкая устойчивость к механическим деформациям и термостабильность [148].

Полиуретановые покрытия могут быть однокомпонентными (влагоотверждаемыми) и двухкомпонентными.

ПУ покрытия на основе растворителей образуются в результате реакции изоцианата с соединениями, содержащими активный атом водорода (например, гидроксильная или аминная группа) [149] (рис. 11).

Наличие поперечных связей в полиуретановом отверждаемом покрытии на основе растворителей обеспечивает повышенную прочность на растяжение, стойкость к истиранию, химическую стойкость к кислотам, щелочам и растворителям. Перечисленные качества весьма существенны в случае промышленного использования покрытий. В целом, отверждаемые ПУ пленки имеют высокий потенциал благодаря простоте синтеза и обработки, высокой температуре стеклования, способности образовывать высококачественные пленки, хорошей стойкости к растворителям.

Алифатические ПУ проявляют высокую стойкость к УФ излучению и сохранение эстетических характеристик. Поэтому их часто используют для наружных работ и там, где важна стабильность цвета. Однако такие полиуретаны дороже, чем полученные с использованием ароматических соединений.

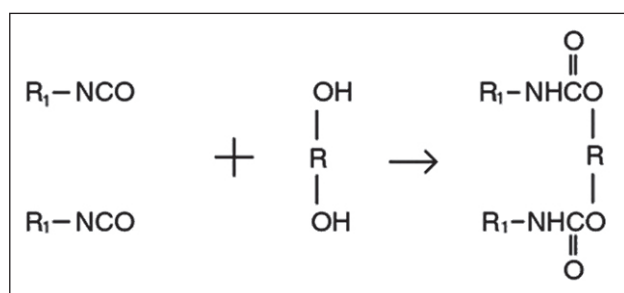


Рис. 11. Отверждение изоцианата диолом

Негативным фактором в использовании полиуретановых покрытий является изоцианатный метод получения промежуточных соединений. В связи с этим авторами данной работы проводятся исследования по замене токсичных компонентов для получения данного полимера [43, 45]. В качестве сырья для получения альтернативных неизоцианатных полиуретанов методом карбонилирования были получены циклокарбонаты на основе эпоксицианированного соевого масла и эпоксицианированных смол ЭД-20 и ЭД-16 [43]. Проведены расчеты с применением машинного обучения для выявления оптимальных параметров синтеза для получения ключевых компонентов [45].

Полиуретаны на водной основе обычно представляют собой двухкомпонентные системы в виде отдельных водных дисперсий полиола и изоцианата. Такие покрытия проявляют низкую химическую и коррозионную защиту и редко применяются в качестве антикоррозионных покрытий [150]. Надлежащее диспергирование составных частей представляет проблему для составителей рецептур покрытий.

В лакокрасочной промышленности для составления рецептур антикоррозионных покрытий применяют еще несколько типов связующих.

Хлоркаучуковые покрытия представляют собой физически высыхающие однокомпонентные покрытия на основе растворов хлоркаучука в органических растворителях. Этот тип обладает хорошей устойчивостью к воде и широко используется в качестве промышленного покрытия, на судах и морских сооружениях выше и ниже ватерлинии. Соответственно, стойкость таких покрытий к органическим растворителям низкая [138, 139]. Защитные пленки на основе хлоркаучука обладают низкой термостабильностью и при высоких температурах выделяют хлороводород [151].

Виниловые покрытия — однокомпонентные рецептуры на основе растворов различных сополимеров и поливинилхлорида в органических растворителях. Не обеспечивают высокую термостабильность и при высоких температурах разлагаются с выделением хлористого водорода. Тем не менее, пленки на основе винила широко используют в различных промышленных средах, даже в достаточно агрессивном применении, включая кислоты и щелочи, но проявляют низкую стойкость к действию органических растворителей. Виниловые покрытия для применения ниже ватерлинии модифицируют гудроном [152].

Эпоксидные эфир — однокомпонентные покрытия, связующее вещество в которых синтезируют реакцией эпоксидного компаунда и алкида. Механизм отверждения эпоксидных эфиров основан на окислении кислородом воздуха. Такие пленки быстро сохнут. По сравнению с алкидными более

твердые и химически стойкие, но имеет тенденцию к мелению [133].

Полиэфирные покрытия представляют собой высокопрочные покрытия, армированные стеклолопьями, которые наносятся толстым слоем, часто толщиной 500–1000 мкм [133]. Для их химического отверждения ускорения процесса используют катализаторы, например, октоат кобальта и некоторые амины. Покрытия проявляют очень высокую стойкость к истиранию, отличную устойчивость к водным средам. Тем не менее, полиэфирные покрытия обладают коротким сроком службы [149].

Цементные покрытия представляют собой двухкомпонентные покрытия на основе смеси цемента с водой или раствором латекса. Покрытия являются высокощелочными и проявляют пассивирующие свойства к стальной подложке [150]. Такой механизм используют для обслуживания арматурного железа в бетоне [136].

Битумные покрытия – однокомпонентные рецептуры, основаны на физическом высыхании, получают из остатков фракционной перегонки сырой нефти. Такой тип покрытий отличается ограниченной устойчивостью к УФ излучению. Среди недостатков также можно отметить обесцвечивание, механическую непрочность. Покрытия возможно изготовить только черного или коричневого цвета, что сужает потенциальные области использования. Прекрасно подходит для элементов, погруженных в воду, и широко применяется в районах с повышенной влажностью [136].

Покрытия на основе гудрона – тип физически высыхающих однокомпонентных составов, получают из остатков пиролиза углеродсодержащего сырья (например, угля). Механизм антикоррозионной защиты основан на барьерном эффекте, антикоррозионных пигментов не содержат. Покрытия обладают высокой водостойкостью, устойчивы к разбавленным растворам щелочей и кислот, но подвержены солнечному свету и считаются канцерогенами [136].

Покрытия на основе эпоксидной каменноугольной смолы представляют собой двухкомпонентные покрытия, в которых эпоксидная смола модифицирована каменноугольной смолой. Модификация приводит к повышению гибкости и водостойкости, а также снижает стоимость покрытия. Такие покрытия не содержат антикоррозионных пигментов и защищают сталь за счет барьерного эффекта. Эпоксидные покрытия на основе каменноугольной смолы широко используются для погружных конструкций. К недостаткам эпоксидных покрытий на основе каменноугольной смолы можно отнести чувствительность к солнечному свету и обесцвечивание при нанесении покрытия, канцерогенность. Во многих странах уже действуют ограничения на такие покрытия [136].

Пигменты

Соотношение пигмента и связующего является показателем, определяющим получение покрытий с необходимыми характеристиками [153–155]. Объемная концентрация пигмента (ОКП) указывает на долю пигмента и наполнителей в сухом покрытии [156]:

$$\text{ОКП} = V_p / (V_p + V_b), \quad (1)$$

где V_p – объем наполнителей и пигментов;

V_b – объем связующих соединений (полимеры, смолы, пластификаторы).

Критическая объемная концентрация пигмента (КОКП) – понятие, которое впервые было использовано в 1949 году [157]. КОКП – количество пигмента, при котором полимерная матрица достаточна для смачивания и заполнения пустот между отдельными частицами пигмента и наполнителя. Для определения КОКП часто используют экспресс-метод, который заключается в определении количества льняного масла, поглощенного пигментом. Однако льняное масло совершенно отличается от полимеров и олигомеров, и, соответственно, получаемое таким методом значение КОКП основано на предположении и не является точным. Другие экспериментальные методы, например, определение плотности, оптических свойств, дают более правдоподобные результаты [158–161], но такие методы являются трудоемкими, так как требуют исследования изменения свойств покрытия в диапазоне объемных концентраций пигмента.

При составлении рецептов покрытий удобно использовать другой показатель – соотношение между ОКП и КОКП, λ . Следовательно, при $\lambda \leq 1$ сухое покрытие можно представить в виде композита, состоящего из частиц пигмента, хаотично встроенных в непрерывную матрицу полимера. При $\lambda \geq 1$ полимерной матрицы недостаточно для покрытия всей поверхности пигмента. Поэтому образуются пустоты, наполненные воздухом, что резко влияет на механические, тепловые, транспортные и оптические свойства покрытия [156, 162–164].

В определенной степени любая частица, включенная в покрытие и непроницаемая для агрессивных веществ, обеспечивает *барьерную защиту* [165]. Тем не менее определенный тип пигментов разработан исключительно для обеспечения барьерных свойств полимерной пленки, которое заключается в препятствовании миграции агрессивных веществ к поверхности подложки. В основном пигменты пластинчатой формы расположены параллельно поверхности подложки и создают извилистый путь диффундирующим частицам к подложке (рис. 12).

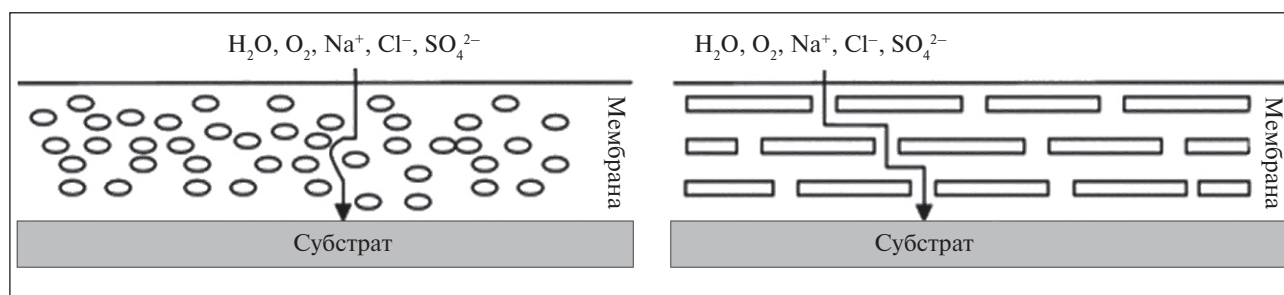


Рис. 12. Барьерный эффект пигментов

Кроме того, пластинчатые или ламеллярные пигменты усиливают механические свойства покрытия, в то время как в покрытиях с содержанием сферических пигментов агрессивные вещества легко проникают через слой покрытия.

Наиболее широко используемым пластинчатым пигментом для антикоррозионных барьерных покрытий можно считать слоюдную оксид железа, разновидность гематита (Fe_2O_3) [166–167]. Влияние диаметра частиц Fe_2O_3 на адгезию и коррозионную стойкость покрытия исследовано в работе [168]. Наименьший размер частиц обеспечивает наилучшую антикоррозионную защиту. В зависимости от типа связующего в пигментированных покрытиях с Fe_2O_3 антикоррозионные характеристики достигаются при оптимальных значениях λ , соответствующих диапазону 0,67–0,82 [169].

Также коммерчески доступны в листовых и нелистовых сортах пластинчатые алюминиевые пигменты. Их поверхность для использования в составах обрабатывается, как правило, стеариновой кислотой для снижения поверхностного натяжения. Из-за разницы в поверхностном натяжении между покрытием и обработанной поверхностью алюминиевых пигментов при нанесении покрытия частицы ориентируются в верхней части покрытия. В случае стабилизированных олеиновой кислотой нелистовых алюминиевых пигментов частицы равномерно распределены по всей пленке [170]. Для приготовления барьерных покрытий используют в основном листовый сорт алюминия, который применяется в виде пасты для облегчения смешения состава. Однако применение листового алюминия в антикоррозионных барьерных покрытиях оказывает незначительное влияние на скорость катодного отслаивания, если покрытие не наносят непосредственно на сталь в первом слое [171–172]. Алюминий слабо подвержен коррозии и может действовать как буфер, вступая в реакцию с OH^- -ионами, образующимися в результате катодной реакции и уменьшая катодное расслоение [173]. Такая теория подтверждается микроскопическими и электрохимическими исследованиями алюминиевых пигментированных покрытий [174–175].

Чешуйчатые стеклянные пигменты в антикоррозионных барьерных покрытиях используются реже. Большой размер частиц (100–400 мкм) ограничивает их использование только в покрытиях большой толщины. Несмотря на непроницаемость хлопьев по отношению к кислороду и влаге и на отражающие свойства, стеклянные пигменты не улучшают стойкость к катодному расслоению [176].

Помимо перечисленных пигментов в барьерных покрытиях используют другие инертные или химически стойкие пигменты, такие как диоксид титана и наполнители, такие как силикаты.

Антикоррозионные свойства протекторных покрытий во многом определяются количеством металлических пигментов. В качестве *жертвенных пигментов* в антикоррозионных покрытиях могут применяться любые металлы, которые электрохимически более активны, чем защищаемая подложка. Однако в настоящее время среди жертвенных пигментов наиболее широко используются частицы цинка. На способность защищать подложку от коррозии существенно влияют размер и форма пигмента. Мелкие сферические частицы обеспечивают более высокую антикоррозионную защиту, чем крупные. Для сферических частиц цинка наилучшие антикоррозионные характеристики достигаются при среднем диаметре 2 мкм [177]. Это объясняется заполнением свободных пространств между частицами цинка меньшего размера. В случае более крупных частиц заполнение пор продуктами коррозии цинка происходит неполностью, что повышает проницаемость покрытия [177]. Путем широкого распределения эквивалентного размера сферических частиц может быть улучшена упаковывающая способность частиц [178]. Соответственно улучшенное уплотнение уменьшает пористость и проницаемость, увеличивая при этом число электрических точек контакта в покрытиях с высоким содержанием цинка, и больший гальванический ток может быть передан от металлической поверхности.

Влияние формы пигментирующих частиц обусловлено большим соотношением площади поверхности к объему несферических частиц по сравнению

со сферическими [176]. Для получения высокой степени защиты от коррозии требуется меньшее количество частиц пластинчатого цинка, чем сферического цинка: большая площадь поверхности пластинок обеспечивает лучшую электропроводность [177] и меньшую проницаемость. Использование комбинация частиц цинка пластинчатой и сферической формы [178] позволило значительно снизить содержание пигмента без снижения защитного действия.

Защитный механизм частиц металлического цинка заключается в образовании и осаждении нерастворимых продуктов коррозии. В оксидных покрытиях с высоким содержанием цинка в испытаниях на циклическую коррозию обнаружено нерастворимое соединение $ZnFe_2O_4$ в местах с дефектами [179]. Введение цинк-ферритных пигментов в составы увеличивает защитное действие [180]. Диаграмма на рис. 13 показывает зависимость потенциала от кислотности среды, то есть от количества $ZnFe_2O_4$ в системе $Fe-Zn-H_2O-Cl$ при $25^\circ C$.

Высокие затраты на цинковое сырье способствует разработкам составов с уменьшенным количеством цинка в покрытиях. Для уменьшения коррозии возможно использовать частичную замену частиц цинка проводящими пигментами [181]. С этой целью изучен технический углерод, но получены противоречивые результаты [182–184]. Так, например, в автомобиль-

ной промышленности, на крепежных деталях и деталях велосипедов необходимость увеличения срока службы покрытия привела к частичной замене цинка цинковыми сплавами [185–186]. Высокая коррозионная стойкость легированного цинка в атмосферных условиях хорошо изучена и описана [187–188]. Для защиты от коррозии широко используют сплавы $Zn-Ni$, $Zn-Co$, $Zn-Mn$, $Zn-Mo$ [189–196]. Их защитные механизмы полностью не изучены. Считается, что для цинка, легированного никелем, образованный слой сплава с никелем действует как защитный барьер и повышает антикоррозионную защиту [197]. Предполагается, что в системе $Zn-Mn$ происходит образование гидроксо солей цинка и марганца, которые повышают стойкость покрытия.

Ингибирующие пигменты классифицируют на анодные и катодные. Катодные ингибиторы, например, неорганические соли магния и марганца, подавляют коррозию, образуя нерастворимые соединения с гидроксогруппами в виде отложений. Эти пигменты повышают катодную стойкость к поляризации. В кислых средах ингибиторы повышают концентрацию ионов H^+ на катоде и усиливают процесс поляризации. Анодные ингибиторы, например, неорганические соли – фосфаты, бораты и силикаты – образуют на поверхности металла защитную оксидную пленку. Анодные ингибиторы снижают скорость

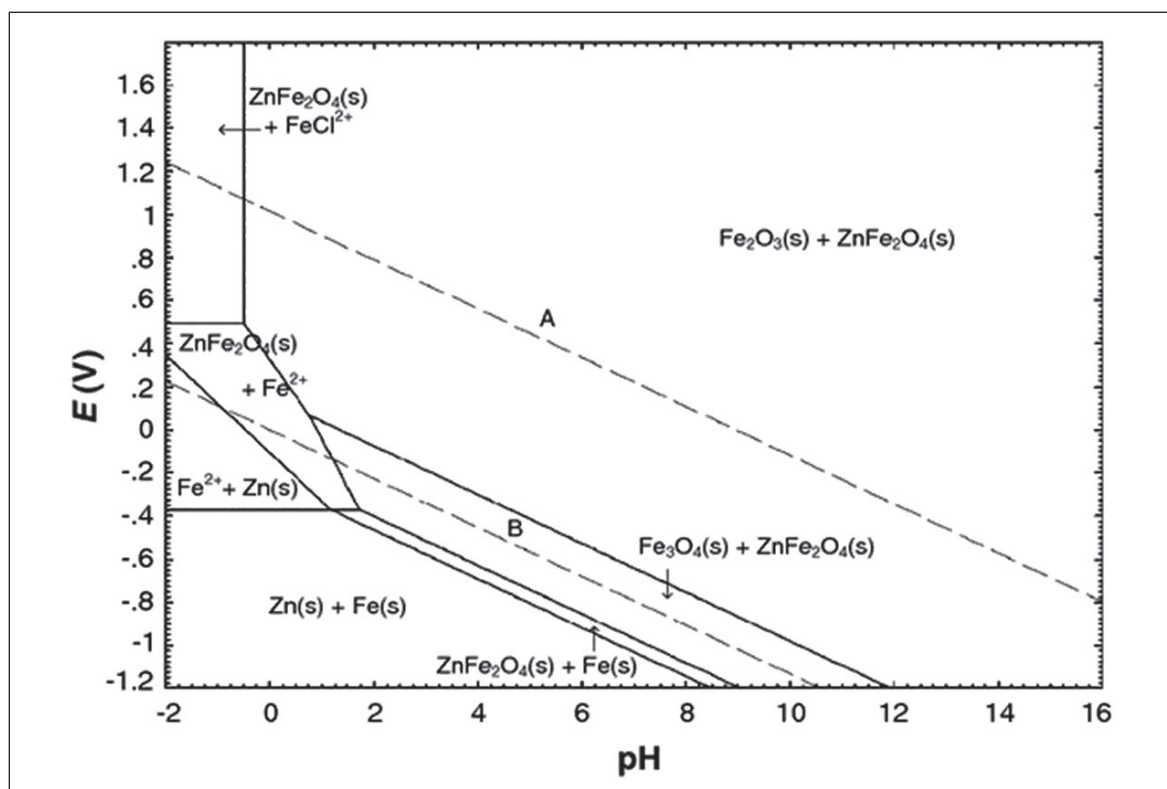
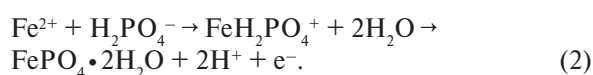


Рис. 13. Диаграмма зависимости состава и потенциала системы

коррозии за счет увеличения анодной поляризации [198]. В случае недостаточного количества анодного пигмента образуется нежелательный анод к катодной области и происходит увеличение скорости коррозии [199]. Недостаточное количество катодного ингибирующего пигмента снижает скорость коррозии при уменьшении активной катодной площади.

В настоящее время *фосфатные пигменты* – наиболее широко применяемый тип ингибирующих пигментов в лакокрасочной промышленности [200]. В частности, фосфат цинка [200–203] изучен в составах на основе различных связующих. В целом, фосфат цинка обеспечивает хороший эффект для промышленного применения. Защита фосфатом цинка стальной подложки основана на пассивации поверхности металла [204–205], а защитный механизм соли включает поляризацию катодных областей благодаря осаждению нерастворимых основных солей на поверхности в соответствии с реакцией (2):



Доказано, что наилучшие антикоррозионные покрытия с содержанием фосфата цинка получаются при низких значениях ОКП около 0,7 [206].

Модификация фосфата цинка молибденом или органическими ингибиторами улучшает коррозионную стойкость ингибирующих покрытий в промышленных средах высокой степени загрязнения. Молибдат-ионы поглощаются на поверхности стали, репассивируют коррозионные ямки в стали и обеспечивают ингибирующее действие. Поляризационные измерения показали, что образующаяся на стали защитная анодная пленка подавляет восстановление кислорода, блокируя активные катодные центры [207–209].

На протяжении многих лет в защитных покрытиях в качестве пигментов применяли неорганические соли *свинца и хроматные соединения* [210], которые токсичны и обладают канцерогенным действием, поэтому их использование сократилось [211]. В связи с этим поиск «нетоксичных» ингибиторов, обеспечивающих такую же степень защиты, является актуальным.

Хроматы цинка и стронция способны пассивировать металлы и давно используются в покрытиях для различных областей применения [212]. Ингибирующее действие данных пигментов не изучено полностью, но известно, что оно зависит от выщелачивания хромат-ионов в раствор [213]. Подробно изучена пассивация алюминиевых сплавов солями хрома [214–217]. Хромат-ионы (Cr^{6+}) в растворе восстанавливаются до Cr^{3+} и уравнивают анодное окисление металлической подложки, поэтому ионы Cr^{3+} присутствуют в поверхностном слое [214].

В некоторых работах определено, что защитная пленка образуется из слоя гидратированного оксида хрома (III) поверх слоя смешанного оксида алюминия [218]. Также по этому поводу есть другое мнение: защитный слой образует непосредственно гидроксид хрома (III) [218–219]. Структура и состав получаемого защитного слоя зависят от нескольких факторов, таких как pH и потенциал.

Исследования хроматных пассивных слоев на цинке мало представлены в литературе, но сообщается о пассивной пленке Cr^{3+} без цинка [220].

Другой группой ингибирующих пигментов являются пигменты шпинельного типа на основе смешанных оксидов металлов [221]. Пигменты шпинельного типа представляют собой кристаллические вещества. Первое поколение шпинельных пигментов было основано на комбинации двух ферритов решетчатой структуры (ZnFe_2O_4 , CaFe_2O_4). Защитный механизм связан с образованием цинковых и кальциевых мыл в результате реакции с связующим, что одновременно повышает механическую прочность покрытия и снижает его проницаемость для агрессивных сред [222]. Антикоррозионная устойчивость покрытий с пигментами шпинели значительно улучшается при включении пигментов следующего типа $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [223]. В промышленных условиях антикоррозионные характеристики покрытий с их содержанием превосходили покрытия с содержанием фосфомолибдата Zn-Al, который более эффективен, чем фосфаты цинка [224]. Перспективность пигментов шпинельного типа заключается в снижении токсического действия по сравнению с большинством используемых пигментов в ингибирующих покрытиях.

Продолжение следует.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

100. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Берестова Т.В., Мазитова А. К. Добавки для понижения горючести полимеров // Нанотехнологии в строительстве. 2022. № 2. С. 156–161. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-156-161>
101. Mazitova A.K., Aminova G.K., Zariyov Inaz I., Klyavlin M.S., Vikhareva I.N. Obtaining environmentally friendly cable PVC composites. The International Scientific and Practical Conference «Fundamental and Applied Scientific Research in the Development of Agriculture in the Far East». 2021; 937: 022089. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/937/2/022089>

102. Вихарева И.Н. Влияние доломита на термостабильность ПВХ композиции. Актуальные вопросы современной науки: сборник статей V Международной научно-практической конференции (25 февраля 2023 г., г. Пенза) // Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». 2023. С. 31–34.
103. Вихарева И.Н. Разработка эффективного наполнителя для полимерных материалов. Международная научно-практическая конференция SUSTAINABLE DEVELOPMENT FORUM – 2023 (28 февраля 2023) // Петрозаводск: МЦНП «Новая наука». 2023. С. 34–38.
104. Пат. 2788140 Российская Федерация, МПК C08J 3/205, C08L 97/02. Полимерная композиция / Вихарева И.Н., Мазитова А.К. № 2022105578/04; заявл. 01.03.2022; опубл. 17.01.2023, Бюл № 2.
105. Пат. 2795810 Российская Федерация, МПК C08L 23/02, C08L 27/06. Полимерная композиция пониженной горючести / Мазитова А.К., Вихарева И.Н. № 2022114652/04; заявл. 30.05.2022; опубл. 11.05.2023, Бюл № 14.
106. Пат. 2798938 Российская Федерация, МПК C08L 23/04, C08L 23/10, C08L 27/06, C08L 33/12, C08L 13/02. Биоразлагаемая полимерная композиция / Вихарева И.Н., Мазитова А.К., Аминова Г.К., Зарипов И.И., Овод М.В. № 2022106819; заявл. 15.03.2022; опубл. 29.06.2023, Бюл № 19.
107. Пат. 2798168 Российская Федерация, МПК C09C 1/02, C08K 3/26, C09C 3/04, C09C 3/06, B01J 19/10. Способ получения карбонатсодержащего наполнителя для композиционных материалов и резиновых смесей / Вихарева И.Н., Мазитова А.К., Зарипов И.И. № 2022117264; заявл. 24.06.2022; опубл. 16.06.2023, Бюл № 17.
108. Kouloumbi N., Ghivalos L.G., Pantazopoulou P. Effect of Quartz Filler on Epoxy Coatings Behavior. *J. Mater. Eng. Perform.* 2003; 12: 135.
109. Mazitova A.K., Aminova G.K., Vikhareva I.N. Designing of green plasticizers and assessment of the effectiveness of their use. *Polymers.* 2021; 13: 1761. DOI: 10.3390/polym13111761.
110. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. Ecotoxicity of the adipate plasticizers: Influence of the structure of the alcohol substituent. *Molecules.* 2021; 26(16): 4833.
111. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Abdrakhmanova L.K., Mazitova A.K. Biodegradation chemistry of new adipate plasticizers. *Journal of Physics: Conference Series (JPCS)*. Proceedings of III International Scientific Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering (APITECH-III 2021). 2021; 2094 (5): 052032
112. Vikhareva I.N., Aminova G.K., Mazitova A.K. Study of the rheological properties of PVC composites plasticized with butoxyethyl adipates. *Chem Engineering.* 2021; 56 85.
113. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Вихарева И.Н. Моделирование кинетики получения дибутоксиэтиладипинатов // SOCAR Proceedings Special Issue. 2021. № 2. С. 001–009.
114. Пат. 2776848 Российская Федерация, МПК C08K 5/11, C08K 5/12, C07C 67/08. Сложноэфирное соединение, пластифицирующая композиция на его основе, способ получения пластифицирующей композиции и ПВХ-композиция, содержащая сложноэфирное соединение или пластифицирующую композицию / Мазитова А.К., Вихарева И.Н., Аминова Г.К., Ахметов И.П., Салов А.С. № 2020122041; заявл. 29.06.2020; опубл. 27.07.2022, Бюл № 21.
115. Almeida E., Santos D., Uruchurtu J. Corrosion Performance of Waterborne Coatings for Structural Steel. *Prog. Org. Coat.* 1999; 37: 131.
116. Galliano F., Landolt D. Evaluation of Corrosion Protection Properties of Additives for Waterborne Epoxy Coatings on Steel. *Prog. Org. Coat.* 2002; 44: 217.
117. Topcuoglu O., Altinkaya S.A., Balkose D. Characterization of Waterborne Acrylic Based Paint Films and Measurement of their Water Vapor Permeability. *Prog. Org. Coat.* 2006; 56: 269.
118. Kiil S. Drying of Latex Films and Coatings: Reconsidering the Fundamental Mechanisms. *Prog. Org. Coat.* 2006; 57: 236.
119. Schwartz J. The Importance of Low Dynamic Surface Tension in Water-Borne Coatings. *J. Coat. Technol.* 1992; 64: 65.
120. Broek A.D. Environmental Friendly Paints. Their Technical (Im)possibilities. *Prog. Org. Coat.* 1993; 22: 55.
121. Gaschke M., Dreher B. Review of Solvent-Free Liquid Epoxy Coating Technology. *J. Coat. Technol.* 1976; 48: 46.
122. Daniels E.S., Klein A. Development of Cohesive Strength in Polymer Films from Latices: Effect of Polymer Chain Inter-diffusion and Crosslinking. *Prog. Org. Coat.* 1991; 19: 359.
123. Oichi M., Takamiy K., Kiyohara O., Nakanishi T. Effect of the Addition of Aramid-Silicone Block Copolymer on Phase Structure and Toughness of Cured Epoxy Resins Modified with Silicone. *Polymer.* 1998; 39: 725.
124. Weiss K.D. Paint and Coatings: A Mature Industry in Transition. *Prog. Polym. Sci.* 1997; 22: 203.
125. Bhatnagar M.S. Epoxy-Resins from 1980 to Date. *Polymer-Plast Technology Engineering.* 1993; 32: 53.
126. Rouw A.C. Model Epoxy Powder Coatings and their Adhesion to Steel. *Prog. Org. Coat.* 1998; 34: 181.
127. Salem L.S. Epoxies for Steel. *J. Protect. Coat. Linings.* 1996; 77.
128. Vecera M., Mleziva J. The Influence of the Molecular Structure on the Chemical Resistivity of Solventless and High-Solid Epoxy Resins. *Prog. Org. Coat.* 1995; 26: 251.
129. Levita G., De Petris S., Marchetti A., Lazzeri A. Crosslink Density and Fracture Toughness of Epoxy Resins. *J. Mater. Sci.* 1991; 6: 2348.
130. Di Benedetto M. Multifunctional Epoxy-Resins come of Age. *J. Coat. Technol.* 1980; 52: 65.
131. Atta A.M., Mansour R., Abdou M.I., Sayed A.M. Epoxy Resins from Rosin Acids: Synthesis and Characterization. *Polym. Adv. Technol.* 2004; 15: 514.
132. Wegmann A. Novel Waterborne Epoxy Resin Emulsion. *J. Coat. Technol.* 1993; 65: 27.
133. Miskovic-Stankovic V.B., Zotovic J.B., Kacarevic-Popovic Z., Maksimovic M.D. Corrosion Behaviour of Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel Electrochemically Modified by Zn-Ni Alloy. *Electrochim. Acta.* 1999; 44: 4269.

134. Miskovic-Stankovic V.B., Drazic D.M., Teodorovic M.J. Electrolyte Penetration Through Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel. *Corros. Sci.* 1995; 37: 241.
135. Almeida E., Santos D., Fragata F., de la Fuente D., Morcillo M. Anticorrosive Painting for a Wide Spectrum of Marine Atmospheres: Environmental-Friendly versus Traditional Paint Systems. *Prog. Org. Coat.* 2006; 57: 11.
136. Carretti E., Dei L. Physicochemical Characterization of Acrylic Polymeric Resins Coating Porous Materials of Artistic Interest. *Prog. Org. Coat.* 2004; 49: 282.
137. Wang, Y., Liu, F., Xue, X. Morphology and properties of UV-curing epoxy acrylate coatings modified with methacryl-POSS. *Progress in Organic Coatings.* 2015; 78: 404.
138. Ahmad S., Ashraf S.M., Hassan S.N., Hasnat A. Synthesis, Characterization, and Performance Evaluation of Hard, Anticorrosive Coating Materials Derived from Diglycidyl Ether of Bisphenol an Acrylates and Methacrylates. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005; 95: 494.
139. Samuelsson J., Sundell P.E., Johansson M. Synthesis and Polymerization of a Radiation Curable Hyperbranched Resin Based on Epoxy Functional Fatty Acids. *Prog. Org. Coat.* 2004; 59: 193.
140. Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* Taylor and Francis, Boca Raton; 2007.
141. Munger C.G. The Chemistry of Zinc Silicate Coatings. *Corrosion Prevention & Control.* 1994; 41: 140.
142. Ahmad S., Gupta A.P., Sharmin E., Alam M., Pandey S.K. Synthesis, Characterization and Development of High-Performance Siloxane-Modified Epoxy Paints. *Prog. Org. Coat.* 2005; 54: 248.
143. Socha R.P., Pommier N., Franssaer J. Effect of Deposition Conditions on the Formation of Silica-Silicate Thin Films. *Surf. Coat. Technol.* 2007; 201: 5960.
144. Parashara G., Srivastav D., Kumar P. Ethyl silicate binders for high performance coatings. *Prog. Org. Coat.* 2001; 42: 1.
145. Aigbodion A.I., Okieimen F.E., Obazee E.O., Bakare I.O. Utilization of Maleinized Rubber Seed Oil and Its Alkyd Resin as Binders in Water-Borne Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2003; 46: 28.
146. Van Gorkum R., Bouwman E. The Oxidative Drying of Alkyd Paint Catalyzed by Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2005; 249: 1709.
147. Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas P.S., Wicks D.A. *Organic Coatings: Science and Technology.* Wiley; 1999.
148. Howarth G.A. Polyurethanes, Polyurethane Dispersions and Polyureas: Past, Present and Future. *Surf. Coat. Int.* 2003; 86: 111.
149. Chattopadhyay D.K., Raju K.V. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications. *Prog. Polym. Sci.* 2007; 32: 352.
150. Allen K.W., Hutchinson A.R., Pagliuca A. A Study of the Curing of Sealants used in Building Construction. *Int. J. Adhes.* 1994; 14: 117.
151. Coogan R.G. Post-Crosslinking of Water-Borne Urethanes. *Prog. Org. Coat.* 1997; 32: 51.
152. Hurst N.W., Jones T.A. A Review of Products Evolved from Heated Coal, Wood and PVC. *Fire and Materials.* 1985; 9: 1.
153. Lambourne R., Strivnes T.A. *Paint and Surface Coatings – Theory and Practice.* Woodhead, Cambridge; 1999.
154. Glass G.K., Reddy B., Buenfeld N.R. Corrosion Inhibition in Concrete Arising from Its Acid Neutralisation Capacity. *Corros. Sci.* 2000; 42: 1587.
155. Skerry B.S., Chen C.T., Ray C.J. Pigment Volume Concentration and Its Effect on the Corrosion Resistance Properties of Organic Paint Films. *J. Coat. Technol.* 1992; 46: 77.
156. Yang L.H., Liu F.C., Han E.H. Effect of P/B on the Properties of Anticorrosive Coatings with Different Particle Size. *Prog. Org. Coat.* 2005; 53: 91.
157. Bierwagen G.P. Critical Pigment Volume Concentration (CPVC) as a Transition Point in the Properties of Coatings. *J. Coat. Technol.* 1992; 64: 71.
158. Bierwagen G.P., Rich D.C. The Critical Pigment Volume Concentration in Latex Coatings. *Prog. Org. Coat.* 1983; 11: 339.
159. Braunshausen R.W., Baltrus R.A., Debolt L. A Review of Methods of CPVC Determination. *J. Coat. Technol.* 1992; 64: 51.
160. del Rio G., Rudin A. Latex Particle Size and CPVC. *Prog. Org. Coat.* 1996; 28: 259.
161. Stieg F.B. Density Method for Determinating the CPVC of Flat Latex Paints. *J. Coat. Technol.* 1983; 55: 111.
162. Khorassani M., Pourmahdian S., Afshar-Teromi F., Nourhani A. Estimation of Critical Volume Concentration in Latex Paint Systems using Gas Permeation. *Iranian Polymer Journal.* 2005; 14: 1000.
163. Rodriguez M.T., Gracenea J.J., Kudama A.H., Suay J.J. The Influence of Pigment Volume Concentration (PVC) on the Properties of an Epoxy Coating Part I: Thermal and Mechanical Properties. *Prog. Org. Coat.* 2004; 50: 62.
164. Rodriguez M.T., Gracenea J.J., Saura J.J., Suay J.J. The Influence of Pigment Volume Concentration (PVC) on the Properties of an Epoxy Coating Part II. Anticorrosion and Economic Properties. *Prog. Org. Coat.* 2004; 50: 68.
165. Liu B., Li Y., Lin H., Cao C. Effect of PVC on the Diffusion Behaviour of Water through Alkyd Coatings. *Corros. Sci.* 2002; 44: 2657.
166. Hare C. *Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition.* Technology Publishing, Pittsburg; 1994.
167. Wiktorek S. The Orientation of Micaceous Iron Oxide Particles in Organic Coatings Applied to Edges. *J. Oil Color Chem. Assoc.* 1986; 69: 172.
168. Carter E. Synthetic Micaceous Iron Oxide: A New Anticorrosive Pigment. *J. Oil and Color Chemists Association.* 1990; 73: 7.
169. Guidice C., Benitez J.C. Optimising the Corrosion Protective Abilities of Lamellar Miceceous Iron Oxide Containing Primers. *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 2000; 47: 226.
170. Hendry C.M. Designed Permeability of Micaceous Iron-Oxide Coatings. *J. Coat. Technol.* 1990; 62: 33.

171. Kalenda P., Kalendova A., Stengl V., Antos P., Subrt J., Kvaca Z., Bakardjieva S. Properties of Surface-Treated Mica in Anticorrosive Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2004; 49: 137.
172. Goldschmidt A., Streitberger H. *Basics of Coating Technology*. Vincentz Network, Hannover; 2003.
173. Ahmed N.M., Selim M.M. Enhancement of Properties of Red Iron Oxide-Aluminum Oxide Solid Solutions Anticorrosive Pigments. *Pigment & Resin Technology*. 2005; 34: 256.
174. Knudsen O.O., Steinsmo U. Effect of Barrier Pigments on Cathodic Disbonding. Part 2: Mechanism of the Effect of Aluminum Pigments. *J. Corros. Sci. Eng.* 1999; 2.
175. Leidheiser H., Wang W., Ingetoft L. The Mechanism for the Cathodic Delamination of Organic Coatings from a Metal Surface. *Prog. Org. Coat.* 1983; 11: 19.
176. Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon Press, London; 1966.
177. Kalendova A. Effects of Particle Sizes and Shapes of Zinc Metal on the Properties of Anticorrosive Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2003; 46: 324.
178. Lohmander S. Influence of Shape and a Shape Factor of Pigment Particles on the Packing Ability in Coating Layers. *Nordic Pulp and Paper Journal*. 2000; 15: 300.
179. Giudice C.A., Benitez J.C., Pereyra A.M. Influence of Extender Type of Performance of Modified Lamellar Zinc Primers. *JCT Research*. 2004; 1: 291.
180. Kalendova A. Mechanism of the Action of Zinc-Powder in Anticorrosive Coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2002; 49: 173.
181. Kruba L., Stucker P., Schuster T. Less Metal, More Protection. *European Coatings Journal*. 2005; 10: 38.
182. Weinell C.E., Møller P. *Accelerated Testing; Faster Development of Anti-Corrosive Coatings*. 14th Nordic Corrosion Congress. Copenhagen; 2007.
183. Marchebois H., Touzain S., Joiret S., Bernard J., Savall C. Zinc-rich Powder Coatings Corrosion in Sea Water: Influence of Conductive Pigments. *Prog. Org. Coat.* 2002; 45: 415.
184. Marchebois H., Savall C., Bernard J., Touzain S. Electrochemical Behavior of Zinc-Rich Powder Coatings in Artificial Sea Water. *Electrochim. Acta*. 2004; 49: 2945.
185. Hare C., Kunas J.S. Reduced PVC and the Design of Metal Primers. *J. Coat. Technol.* 2000; 72: 21.
186. Meroufel A., Touzain S. EIS Characterisation of New Zinc-Rich Powder Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2007; 197.
187. Marchebois H., Keddami M., Savall C., Bernard J., Touzain S. Zinc-rich Powder Coatings Characterisation in Artificial Sea Water – EIS Analysis of the Galvanic Action. *Electrochim. Acta*. 2004; 49: 1719.
188. Treacy G.N., Wilcox G.D., Richardson M.O.W. Behaviour of Molybdate-Passivated Zinc Coated Steel Exposed to Corrosive Chloride Environments. *J. Appl. Electrochem.* 1999; 29: 647.
189. Morks M.F. Magnesium Phosphate Treatment for Steel. *Mater. Lett.* 2004; 3316.
190. Sugama T., Broyer R. Advanced Poly (Acrylic) Acid-Modified Zinc Phosphate Conversion Coatings: Use of Cobalt and Nickel Cations. *Surf. Coat. Technol.* 1992; 50: 89.
191. Barat J.B., Kacarevic-Popovic Z., Miskovic-Stankovic V.B., 'Maksimovic V.B. Corrosion Behaviour of Epoxy Coatings Electrodeposited on Galvanized Steel and Steel Modified by Zn-Ni Alloys. *Prog. Org. Coat.* 2000; 127.
192. Marder A.R. The metallurgy of zinc-coated steel. *Prog. Mater. Sci.* 2000; 45: 191.
193. Barat J.B., Miskovic-Stankovic V.B. Protective Properties of Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel Electrochemically Modified by Zn-Ni Alloys. *Prog. Org. Coat.* 2004; 49: 183.
194. Boshkov N., Petrov K., Raichevski G. Corrosion Behaviour and Protective Ability of Multilayer Galvanic Coatings of Zn and Zn-Mn Alloys in Sulfate Containing Medium. *Surf. Coat. Technol.* 2006; 200: 5595.
195. Munz R., Wolf G.K., Guzman L., Adami M. Zinc/Manganese Multilayer Coatings for Corrosion Protection. *Thin Solid Films*. 2004; 459: 297.
196. Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V., Byk T.V., Klavsut G.N. Deposition, Structure and Properties of Electroplated Zinc Coating Alloyed with Cobalt. *Russ. J. Appl. Chem.* 2001; 74: 1678.
197. del Amo B., Veleza L., Di Sarli A.R., Elsner C.I. Performance of Coated Steel Systems Exposed to Different Media Part I. Painted Galvanized Steel. *Prog. Org. Coat.* 2004; 50: 179.
198. Kautek W., Sahre M., Paatch W. Transition-Metal Effects in the Corrosion Protection of Electroplated Zinc Alloy Coatings. *Electrochim.* 1994; 39: 1151.
199. Parsons P. *Surface Coatings*. Chapman & Hall, London; 1993.
200. Arya C., Vassie P.R.W. Influence of the Cathode-to-Anode Ratio and Separation Distance on Galvanic Corrosion Currents of Steel in Concrete Containing Chlorides. *Cement and Concrete Research*. 1995; 25: 989.
201. Mahdavian M., Attar M.M. Investigation on Zinc Phosphate Effectiveness at Different Pigment Volume Concentrations via Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochim.* 2005; 50: 4645.
202. del Amo B., Romagnoli R., Vetere V.F., Hernandez L.S. Study of the Anticorrosive Properties of Zinc Phosphate in Vinyl Paints. *Prog. Org. Coat.* 1998; 33: 28.
203. Deya M.C., Blustein G., Romagnoli R., del Amo B. The Influence of the Anion Type on the Anticorrosive Behaviour of Inorganic Phosphates. *Surf. Coat. Technol.* 2002; 150: 133.
204. Fragata F., Dopico J. Anticorrosive Behaviour of Zinc Phosphate in Alkyd and Epoxy Binders. *J. Oil Color Chem. Assoc.* 1991; 74: 92.
205. Leidheiser H. Mechanism of Corrosion Inhibition with Special Attention to Inhibitors in Organic Coatings. *J. Coat. Technol.* 1981; 53: 29.

206. Hare C. Inhibitive Primers to Passivate Steel. *J. Protect. Coat. Linings*. 1990; 7: 61.
207. Mahdavian M., Attar M.M. Evaluation of Zinc Phosphate and Zinc Chromate Effectiveness via AC and DC Methods. *Prog. Org. Coat.* 2005; 53: 191.
208. Kalendova A., Brodinova J. Spinel and Rutile Pigments Containing Mg, Ca, Zn and other Cations for Anticorrosive Coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2003; 50: 352.
209. Vippola M., Ahmaniemi S., Keranen J., Vuoristo P., Lepisto T., Mantyla T., Olsson E. Aluminum Phosphate Sealed Alumina Coating: Characterization of Microstructure. *Mater. Sci.* 2002; 1.
210. Romagnoli R., del Amo B., Vetere V., Veleva L. High Performance Anticorrosive Epoxy Paints Pigmented with Zinc Molybdenum Phosphate. *Surf. Coat. Int.* 2000; 1: 27.
211. Kalenda P. Anticorrosion Pigments and Derived Coating Systems on Their Basis. *Dyes and Pigments*. 1993; 23: 215.
212. Kalendova A., Kalenda P., Vesely D. Comparison of the Efficiency of Inorganic Nonmetal Pigments with Zinc Powder in Anticorrosion Paints. *Prog. Org. Coat.* 2006; 57: 1.
213. Bierwagen G., Battocchi D., Simões A., Stamness A., Tallman D. The Use of Multiple Electrochemical Techniques to Characterize Mg-Rich Primers for Al Alloys. *Prog. Org. Coat.* 2007; 59: 172.
214. Bastos A.C., Ferreira M.G.S., Simões A.M. Comparative Electrochemical Studies of Zinc Chromate and Zinc Phosphate as Corrosion Inhibitors for Zinc. *Prog. Org. Coat.* 2005; 52: 339.
215. Zhao J., Frankel G., McCerry R.L. Corrosion Protection of Untreated AA-2024-T3 in Chloride Solution by a Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 1998; 2258.
216. Clark W.J., Ramsey J.D., McCerry R.L., Frankel G.S. A Galvanic Corrosion Approach to Investigating Chromate effects on Aluminum Alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* 2002; 149: 179.
217. Xia L., McCerry R.L. Chemistry of a Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloy AA2024-T3 Probed by Vibrational Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 1998; 145: 3083.
218. Kendig M., Davenport A.J., Isaacs H.S. The Mechanism of Corrosion Inhibition by Chromate Conversion Coatings from X-Ray Absorption near Edge Spectroscopy (XANES). *Corros. Sci.* 1993; 34: 41.
219. Isaacs H.S., Virtanen S., Ryan M.P., Schmuki P., Oblonsky L.J. Incorporation of Cr in the Passive Film on Fe from Chromate Solutions. *Electrochim.* 2002; 47: 3127.
220. Sunseri C., Piazza S., Di Quarto F. Photocurrent Spectroscopic Investigations of Passive Films on Chromium. *J. Electrochem. Soc.* 1990; 137: 2411.
221. Gabrielli C., Keddam M., Minouflet-Laurent F., Ogle K., Perrot H. Investigation of Zinc Chromatation Part II. Electrochemical Impedance Techniques. *Electrochim. Acta.* 2003; 48: 1483.
222. Kalendova A., Vesely D., Kalenda P. A study of the Effects of Pigments and Fillers on the Properties of Anticorrosive Paints. *Pigment & Resin Technology*. 2006; 35: 83.
223. Kalendova A. Alkalising and Neutralising Effects of Anticorrosive Pigments containing Zn, Mg, Ca and Sr Cations. *Prog. Org. Coat.* 2000; 38: 199.
224. Kalendova A., Vesely D. Needle-Shaped Anticorrosion Pigments Based on the Ferrites of Zinc, Calcium and Magnesium. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2007; 54: 3.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Вихарева Ирина Николаевна – кандидат химических наук, заместитель директора НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия, vikharevain@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5681-2767>

Антипин Вячеслав Евгеньевич – кандидат технических наук, заместитель директора НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия, antipinve@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-1760>

Еникеева Дарья Вячеславовна – магистрант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия, enikeeva_d@list.ru

Кручинина Полина Александровна – магистрант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия, kruchininap01@gmail.com

ВКЛАД АВТОРОВ

Вихарева И.Н. – концепция исследования; развитие методологии.

Антипин В.Е. – итоговые выводы.

Еникеева Д.В. – написание исходного текста.

Кручинина П.А. – доработка текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 11.01.2024; одобрена после рецензирования 02.02.2024; принята к публикации 06.02.2024.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-125-139>

CC BY 4.0

Experimental study of asphalt concrete as the optimal material for lining irrigation canals

Zhangazy N. Moldamuratov^{1,2} , Aiganym B. Ismailova² , Ainur Z. Tukhtamisheva² ,
Zhandos E. Yeskermessov³ , Murat A. Rakhimov^{4*} 

¹ International Educational Corporation, Almaty, Kazakhstan

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russian Federation

³ Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan

⁴ Karaganda Technical University named after A. Saginov, Karaganda, Kazakhstan

* Corresponding author: e-mail: rahimov67@mail.ru

ABSTRACT

Introduction. The main losses of water in irrigation systems occur due to filtration, determined by the properties of the soil in which the canal passes. Loss due to filtration in irrigation systems amounts up to 50% of the water taken for irrigation. In addition to the physical and chemical properties of the soil, the size of the wetted perimeter, the water horizon in the canal, the groundwater level and other factors are also of great importance. **Methods and materials.** The selection of asphalt concrete proportioning was carried out by laboratory method and Tsiat curves. The study was carried out on the chemical and physical properties of Shymkent bitumen and their mixtures with Aktau bitumen; loess aggregate, limestone and Shymkent cement were used. Micro- and nanostructural analysis of the resulting asphalt concrete was carried out by scanning electron microscope (SEM). **Results and discussion.** Asphalt concrete prepared with cement has shown a decrease in temporary compressive strength at 50°C by 70–38%, prepared with limestone – by 47–33%, and prepared with loess – by 66–20%. **Conclusion.** Ground limestone turned out to be the best aggregate for asphalt concrete, as it produces higher quality asphalt concrete than other aggregates. Ground limestone gives a particularly dramatic increase in the quality of asphalt concrete in fine-grained asphalt concrete. An increase in temperature from 20 to 50°C sharply reduces the temporary compressive strength of asphalt concrete and less sharply with an increase from 50 to 70°C.

KEYWORDS: asphalt concrete, irrigation canals, lining, bitumen, nanostructured microfillers, mineral mixture.

ACKNOWLEDGEMENTS: The study was financially supported by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan as part of the scientific project No. AP13268964.

FOR CITATION:

Moldamuratov Zh.N., Ismailova A.B., Tukhtamisheva A.Z., Yeskermessov Zh.E., Rakhimov M.A. Experimental study of asphalt concrete as the optimal material for lining irrigation canals. *Nanotechnologies in Construction*. 2024; 16 (2): 125–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-125-139>. – EDN: AROTER.

INTRODUCTION

One of the main tasks of irrigation is the rational use of available water resources for irrigation, i.e., their distribution throughout the irrigation network without large losses along the way. Loss due to filtration in irrigation systems amounts to up to 50% of the water taken for irrigation and is the main reason for the unfavorable balance of groundwater in the irrigated area, causing waterlogging and, as a consequence, salinization of areas. Therefore,

the issue of lining canals with appropriate materials is of great importance in irrigation [1–3].

Modern researchers (Petrusevich V.V., Garbuz A.Yu., Talalaeva V.F., etc.) are actively developing various hydrophobic coatings for hydraulic structures. Mainly considering the influence of compositions of water-repellent agents on the physical and mechanical properties of asphalt concrete pavements [1, 3]; technologies for repairing concrete lining of canals [4–6]; optimization of the location of expansion joints in concrete lining of canals, etc. [7–10].

© Moldamuratov Zh.N., Ismailova A.B., Tukhtamisheva A.Z., Yeskermessov Zh.E., Rakhimov M.A., 2024

Asphalt concrete, as a material for lining irrigation canals, has the following advantages compared to other materials [1–5]:

1. It is waterproof, which cannot be said about cement concrete;

2. Compared to cement concrete, it has some plasticity, i.e. the ability to deform. This gives it the opportunity, to a certain extent, to follow the deformations of the bottom and side surfaces of the canal, without much loss of its waterproof properties;

3. It has the ability to harden quickly (2–3 days), which makes it possible to quickly put canals into operation, which cannot be achieved when lining canals with cement concrete;

4. Asphalt concrete lining, in the event of cracks and local damage, can be easily and quickly repaired. In addition, the material of old clothing can be reused with the addition of some new bitumen;

5. Asphalt concrete is practically not exposed to mineral groundwater and waste water;

6. Asphalt concrete is frost-resistant.

The above properties of asphalt concrete attracted attention and prompted us to study the issue of using asphalt concrete for lining irrigation canals using local materials.

Today, Austrian and German construction companies are actively using hydrophobic asphalt concrete coatings for lining irrigation canals (Fig. 1).

The Kazakh Main Academy of Architecture and Construction (KazGASA) has been engaged in such research for a number of years. Their continuation is this work, which began in the second half of 2022 [2, 5, 7]. Its tasks included resolving the following issues:

1. Study of the chemical and physical properties of Shymkent bitumen and their mixtures with Aktau bitumen;

2. Study of loess, limestone and Shymkent cement aggregates;

3. Research of inert materials;

4. Selection of asphalt concrete recipes using the laboratory method and Tsia curves with the above aggregates.

The purpose of this was to determine the best method for selecting asphalt concrete;

5. Study of the influence of various aggregates on the quality of asphalt concrete and the possibility of using loess as a filler;

6. Study of the influence of Shymkent bitumen and their mixture with Aktau bitumen on the quality of asphalt concrete and the possibility of using them in asphalt concrete;

7. Study of the influence of temperature on the quality of asphalt concrete.

Let's move on to consider the results of these studies.

MATERIALS AND METHODS

Properties of bitumen

Aktau and Shymkent bitumens, as well as their mixtures, were used as a binder in asphalt concrete. Aktau bitumen was used in the design of recipes and in studying the influence of various aggregates on the quality of asphalt concrete.

To select the appropriate grade of Aktau bitumen, a study of the physical properties of available bitumen was carried out (Table 1).

Bitumen penetration was determined with a Lintel PN-20 automatic penetrometer. Ductility was determined with a digital ductilometer (Fig. 2).

From Table 1 it can be seen that the most suitable for asphalt concrete is the bitumen of barrel No. 3, which was chosen for the work.

To study Shymkent bitumen and their mixture with Aktau bitumen for the quality of asphalt concrete, bitumen grade BND 60/90, delivered from Bitumen Plant LLP (Shymkent city, Republic of Kazakhstan) were tested (Table 2).

As can be seen from Table 2, Shymkent bitumens have high penetration and low ductility, so that according to technical conditions they should be considered unsuitable for asphalt concrete. The best bitumen from the above

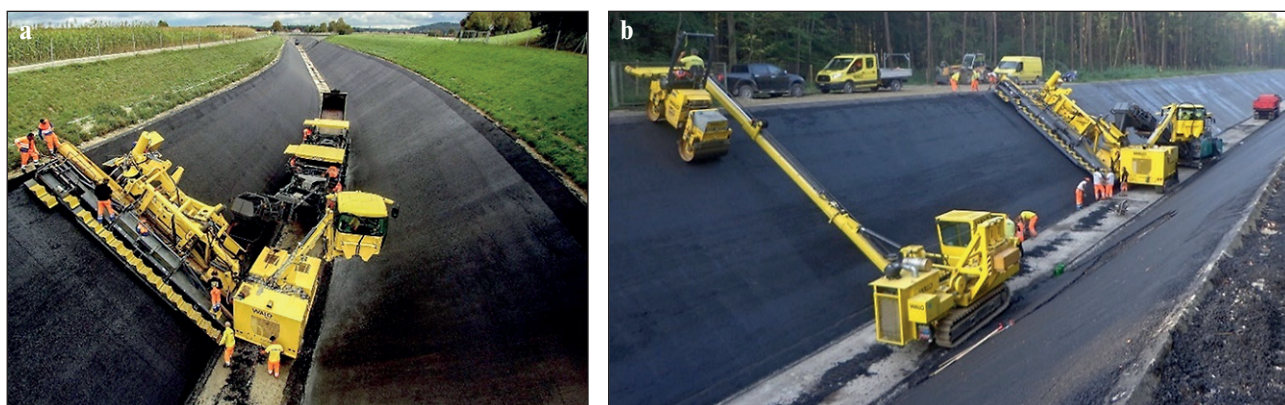


Fig. 1. Irrigation canals lined with asphalt concrete: a – Alz Canal, Germany; b – Canal of Saint Pantaleon, Austria

Table 1
Physical properties of bitumen

Physical properties of bitumen	No. of bitumen barrels					
	1	2	3	4	5	6
Penetration at 25°C	84	15	41	109	25.5	13.5
Ductility at 25°C	>100	3.8	39.5	58.7	3.0	4.2
Softening temperature for ring and ball	47°C	80.5°C	57°C	42.5°C	68°C	80.5°C

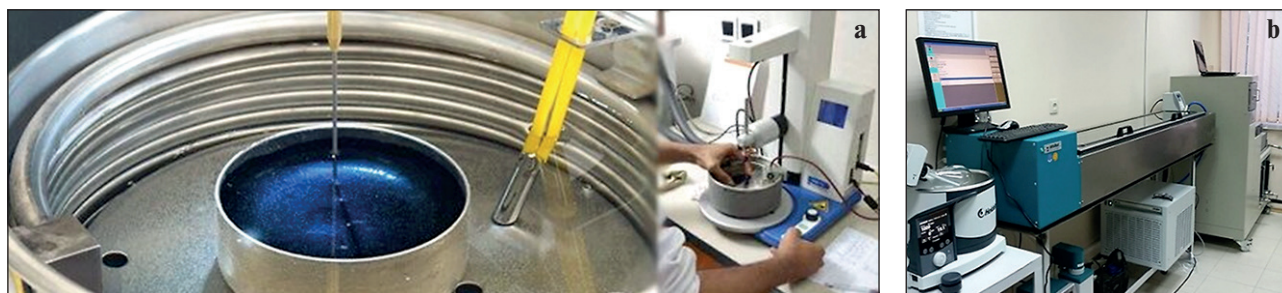


Fig. 2. Determination of penetration and ductility of bitumen: a – Automatic penetrometer – Lintel PN-20; b – Digital ductilometer, 1500 mm

Table 2
Physical properties of bitumen

Physical properties of bitumen	No. of bitumen barrels										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Penetration at 25°C	92	90	92.6	27.3	–	101	100	12.5	102.7	22.5	23.1
Ductility at 25°C	2.8	2.4	7.2	2.3	–	2.7	2.7	1	2.4	2.1	1.9
Softening temperature of the ring and ball in degrees, °C	79.5	87	49	90	37	82	82	>100	93.5	>100	>100

Shymkent bitumens is the bitumen of barrel 3, which was chosen to study the influence of the available Shymkent bitumen on the quality of asphalt concrete.

To improve the quality of Shymkent bitumen, Aktau bitumen was added to it in various proportions, and the mixtures thus obtained were studied for physical properties.

Based on the experience of previous works [3–8], Shymkent bitumen No. 11 was mixed with Aktau bitumen No. 3 and Shymkent bitumen No. 11 with Aktau bitumen No. 1. The results of studies of these mixtures are summarized in Table 3.

A mixture of bitumens No. 5 turned out to be suitable for asphalt concrete, i.e. a mixture with a ratio of 25 to 75% Shymkent to Aktau bitumen, which must be recognized as economically unprofitable.

To study the mixture of Shymkent and Aktau bitumen for the quality of asphalt concrete, mixture No. 5 was chosen.

Based on this, it follows that Shymkent bitumen of the above quality does not meet the technical conditions, so it must be considered unsuitable for asphalt concrete. The quality of Shymkent bitumen can be improved by adding a relatively large amount of Aktau bitumen. But economically this is of little benefit.

Aggregates and inert materials used for asphalt concrete

For asphalt concrete, materials were used that were available at the asphalt concrete plant in Almaty, namely:

1. Granite crushed stone, 17–6 mm in size;
2. Granite fines, 6–0 mm in size;
3. Kaskelen sand;
4. Shymkent cement as a filler;
5. Ground limestone as aggregate.

In addition, ground loess taken from the territory of KazGASA was used as a micro-aggregate.

Table 3
Physical properties of bitumen mixtures

Mix no.	Mixture composition	Penetration at 25°C	Ductility at 25°C	Softening temperature of the ring and ball in degrees, °C
1	Shymkent No. 11-30% +Aktau No. 3-70%	41.5	7	63
2	Shymkent No. 11-90% +Aktau No. 1-10%	32	2.2	100
3	Shymkent No. 11-75% +Aktau No. 3-25%	33	2.9	87
4	Shymkent No. 11-50% +Aktau No. 3-50%	41.1	6.1	65
5	Shymkent No. 11-25% +Aktau No. 3-75%	55	31.5	55

The granulometric composition of the above materials is summarized in Table 4.

The specific gravity of the materials was determined by the Le Chatelier-Candlot flask [9–11]. The volumetric weight of the materials was determined by shaking the material with a volume of 1000 cm³ to a constant weight using a Tettmyer shaking apparatus (Tettmyer pestle – Vicat device). It was necessary to abandon the determination of volumetric weight by the compaction method

on a Baumé pile driver, since different materials require different and large numbers of blows to obtain a constant volumetric weight (Fig. 3).

From Table 4 it is clear that in terms of granulometric composition, Shymkent cement, limestone and loess basically meet the requirements for aggregates, i.e., more than 60% passes through a sieve with a hole of 0.066 mm and on a sieve with a hole of 0.5 mm, no more than 2% remains (according to Tsiat’s technical specifications, it is

Table 4
Granulometric composition of materials

Name of materials	Particle size analysis in %									Specific gravity	Volume weight
	6–4 mm	4–2 mm	2–1.0 mm	1.0–0.49 mm	0.49–0.20 mm	0.20–0.12 mm	0.12–0.06 mm	<0.06 mm	Spraying		
1. Granite fines 6–0 mm in size	46.6 43.76	19.8 22.17	7.3 7.64	8.00 8.40	9.0 7.3	3.2 2.83	4.7 2.41	1.2 5.2	0.20 0.20	2.72	1.89 1.91
2. Kaskelen sand	–	2.83 2.87	1.38 1.75	9.26 8.80	54.3 53.95	18.40 18.50	8.87 9.85	0.50 4.20	4.46 0.08	2.67 2.68	1.72 1.73
3. Shymkent cement	–	0.81 0.96	0.29 0.28	0.63 0.73	2.56 2.68	6.71 7.01	23.24 23.08	65.36 65.02	0.40 1.24	3.13 3.16	1.87 1.88
4. Limestone filler	–	–	0.18	1.04	8.25	11.85	14.97	62.25	1.46	2.68	–
5. Loess grinding No. 1	–	0.13	0.72	1.59	14.73	11.97	10.16	58.92	1.78	2.65	1.60 1.61
grinding No. 2	–	–	0.18	1.01	8.25	11.85	14.97	62.25	1.46		
grinding No. 3	–	–	0.10	2.02	16.43	8.33	8.65	63.59	0.48		
grinding No. 4	–	–	–	2.36	16.76	9.66	6.9	61.28	0.83		
6. Crushed stone size 17–6 mm	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2.72	1.42 1.42

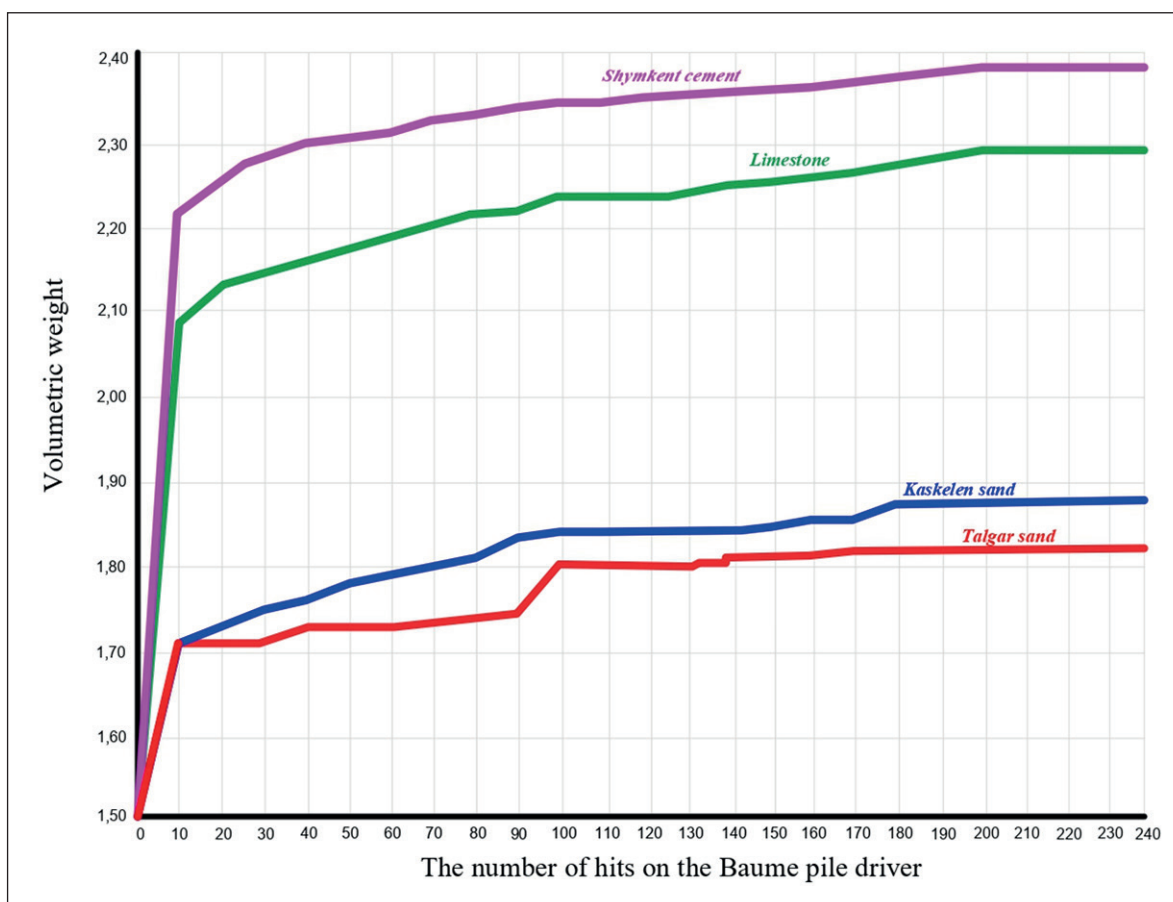


Fig. 3. Specific gravity of materials

required that at least 65% pass through a sieve with a hole of 0.088 mm and at least 100% pass through a sieve with a hole of 0.5 mm) [12, 13–15]. The chemical analysis of the above aggregates is as follows (Table 5).

Selection of asphalt concrete recipes

From the available materials, mineral mixtures of asphalt concrete recipes were selected using two meth-

ods: the laboratory selection method and the Tsiat curve method [16, 17]. For each of these methods, two recipes were selected with each aggregate, namely, one recipe for fine-grained asphalt concrete and one recipe for medium-grained asphalt concrete [18–22].

The selection of mineral mixtures of recipes according to the laboratory method was carried out in a cubic form with compaction on a Baume pile driver [23]. Using this method, the following mixtures were selected (Table 6).

Table 5

Chemical analysis of aggregates

No.	Name of elements of chemical analysis	Shymkent cement in %	Ground limestone %	Loess in %
1	Hygroscopic water	0.48	0.18	1.75
2	Ignition loss	2.78	38.96	14.24
3	Silica SiO ₂	21.70	4.18	51.11
4	Sulfuric anhydride SO ₃	1.55	0.63	0.97
5	Calcium oxide CaO	59.60	51.40	12.32
6	Magnesium oxide MgO	3.52	1.38	1.72
7	Sum of oxides Te ₂ O ₃ ÷Al ₂ O ₃	10.05	3.75	17.81

Table 6
Selection of mineral mixtures

Recipe no.	Composition of recipes in %						Total
	Crushed stone size 17-6 mm	Granite fines size 6–0 mm	Kaskelen sand	Shymkent cement	Ground limestone	Loess	
1	–	58.82	23.52	17.66	–	–	100
1-a	–	55.55	22.23	–	22.22	–	100
1-b	–	58.82	23.53	–	–	17.65	100
2	35.71	25.00	17.86	21.43	–	–	100
2-a	35.71	25.00	17.86	–	21.43	–	100
2-b	35.71	25.00	17.86	–	–	21.43	100

Mineral mixtures selected according to the Tsiat curves and the resulting curves are shown in the graphs (Fig. 4 and 5). To select the amount of bitumen for the above mineral mixtures of the recipes, the specific gravity, volumetric gravity and their porosity were determined [20–24].

The specific gravity of mineral mixtures was determined by the formula [13]:

$$D_n = \frac{100}{\frac{P_1}{D_1} + \frac{P_2}{D_2} + \frac{P_3}{D_3} + \frac{P_4}{D_4}}$$

where P_1, P_2, P_3, P_4 is the amount of crushed stone, granite fines, sand and filler in the mineral mixture in %, D_1, D_2, D_3, D_4 are the specific gravities of crushed stone, granite fines, sand and filler.

Volumetric weight was determined by shaking a mineral mixture with a volume of 1000 cm³ to a constant weight [13, 14].

The porosity of mineral mixtures was determined using the formula [14]:

$$A_n = 100 \left(1 - \frac{R_n}{D_n} \right),$$

where R_n is the volumetric weight of the mineral mixture.

The approximate amount of bitumen for recipes was determined by the formula [14, 15]:

$$\tilde{O} = 100 \left(\frac{A_n * a}{R_n} \right),$$

where a is the coefficient assumed to be equal to 0.85 for hot and dry climates.

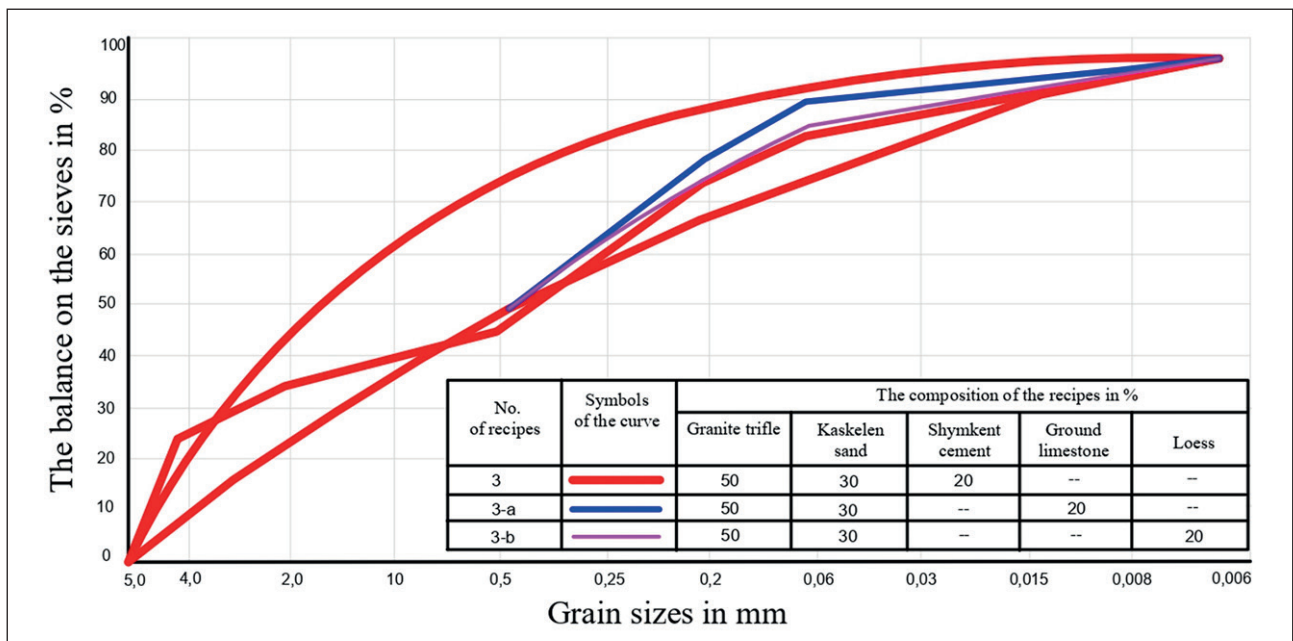


Fig. 4. Mineral mixtures recipes

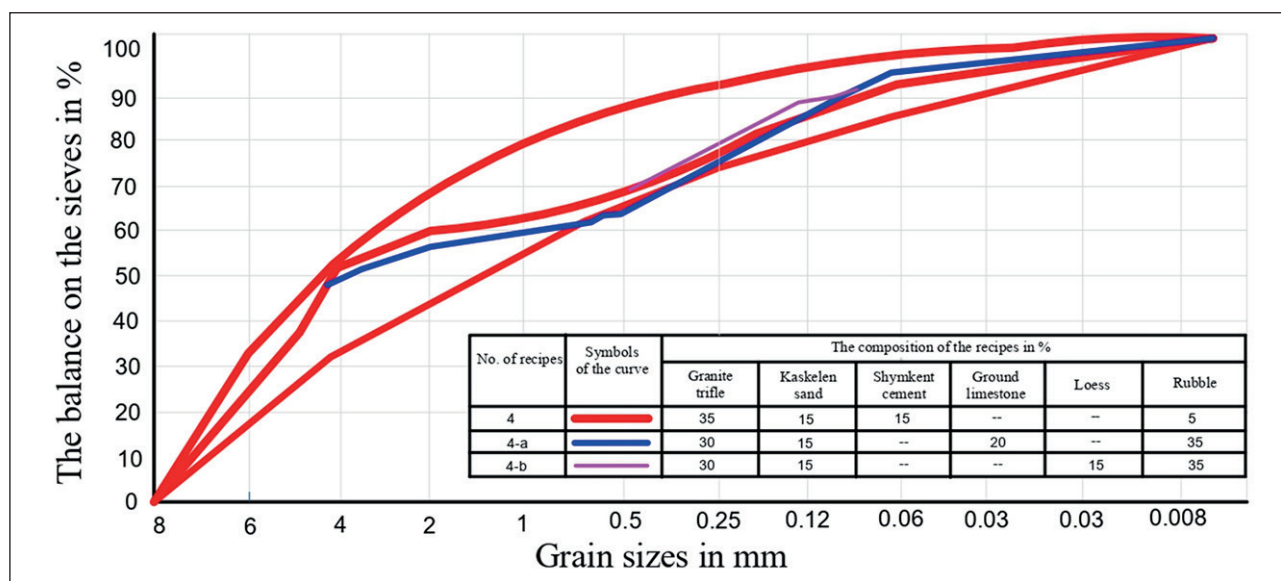


Fig. 5. Mineral mixtures recipes

The results obtained are summarized in Table 7.

To finally determine the amount of bitumen for each recipe, several batches of asphalt concrete mixtures were prepared with different amounts of bitumen.

The asphalt concrete mixture was prepared in a paddle mixer as follows: a mineral mixture was prepared according to a specific recipe and heated to a temperature of 175°C, at the same time the bitumen was heated to 175°C [14]. After heating, the mineral mixture and bitumen were placed in a mixer and mixed thoroughly for 5 minutes, while maintaining 240 revolutions of the mixer shaft the entire time. From the mixture prepared in this way, 6 cubes measuring 7×7×7 cm were made for testing temporary compressive strength at temperatures of 20 and 50 or 70°C and 1 sample measuring 20×20×2.5 cm for testing water permeability (Fig. 6).

After preparing and cooling the samples, they were measured, weighed, and their specific gravity, volu-

metric gravity, and residual porosity were determined [14–16].

The specific gravity of the samples was determined by the formula [13]:

$$D_a = \frac{(n + 100)D_n}{100\Delta + nD_n}$$

where n is the percentage of bitumen in the mixture, and Δ is its specific gravity.

The volumetric weight of the samples was determined by dividing the weight by the volume [13, 14].

Residual porosity was determined using the formula [13]:

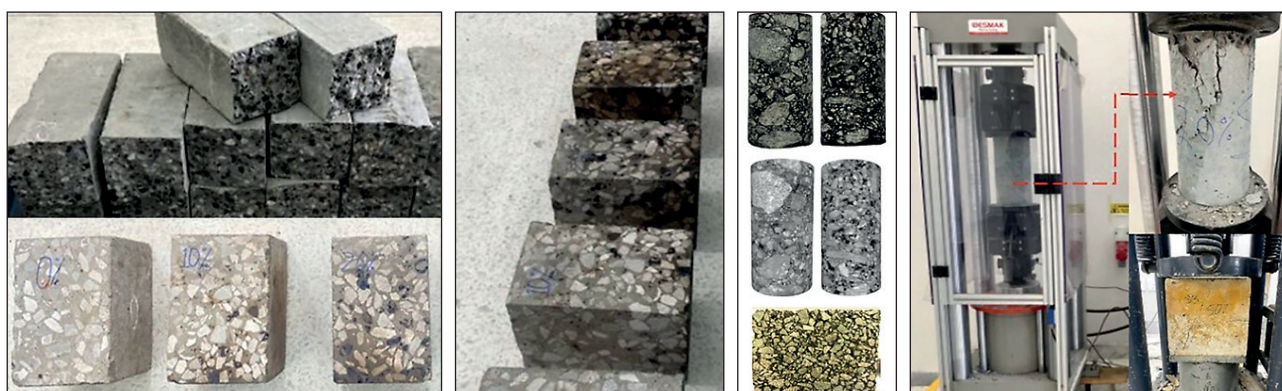
$$A_a = 100 \left(1 - \frac{R_a}{D_a} \right)$$

Before testing for temporary compressive strength, samples were kept for 4 hours in a thermostat at a certain

Table 7

Comparative table of mineral mixtures

Name	Recipe no.											
	1	1-a	1-b	2	2-a	2-b	3	3-a	3-b	4	4-a	4-b
Selection method	Laboratory						According to the Tsia curves					
Specific gravity of mineral mixture	2.78	2.70	2.70	2.76	2.70	2.70	2.78	2.70	2.70	2.78	2.70	2.70
Volumetric weight of the mineral mixture	2.14	2.10	2.05	2.25	2.13	2.13	2.11	2.10	2.03	2.23	2.14	2.11
Porosity of mineral mixture	23.00	22.2	24.10	18.5	21.10	21.10	24.10	22.2	24.80	19.80	20.20	21.80
Approximate amount of bitumen	9.14	8.99	9.99	6.99	8.42	8.42	9.71	8.99	10.38	7.55	8.07	8.78



Pic. 6. Testing of asphalt concrete samples for temporary compressive strength

temperature, and then tested on a hydraulic press (Fig. 6) [17–20].

The water permeability test was carried out on the VIP-1 device as follows: first, the sample was exposed to a water pressure of 0.5 atm. for 1 hour, and then every hour the pressure increased by 0.5 atmospheres until it reached 2.0 atmospheres [22, 23].

RESULTS AND DISCUSSIONS

Considering the test results for temporary compressive strength and water permeability in Table 8, we find the optimal amounts of bitumen for each recipe. The test results are summarized in Table 8.

Comparing recipes selected by the laboratory method (Nos. 1, 2, 1-a, 1-b and 2-b) with recipes selected according to the Tsiat curves (3, 4, 3-a, 4-a, 3-b and 4-b), the following conclusions can be drawn:

1. Fine-grained asphalt mixtures selected according to the Tsiat curves (recipes No. 3, 3-a and 3-b) with various aggregates turned out to be of higher quality than similar mixtures selected using the laboratory method (recipes No. 1, 1-a and 1-b).

2. Medium-grained asphalt concrete mixtures selected by the laboratory method with various aggregates (recipes No. 2 and 2-b) turned out to be of higher quality than similar mixtures selected according to Tsiat curves (recipes No. 4 and 4-b). An exception to this is recipe

Table 8

Test results of recipes for temporary compressive strength and water permeability

Recipe no.	Amount of bitumen in %	Specific gravity of asphalt concrete mass	Volumetric weight of asphalt concrete mass	Residual porosity of asphalt concrete mass	Water permeability in %	Temporary compressive strength				Water permeability			
						At a temperature of –20°C	At a temperature of –50°C	At a temperature of –70°C	Processing thickness in cm	At 0.5 atm. within 1 hour	At 1.0 atm. within 1 hour	At 1.5 atm. within 1 hour	At 2.0 atm. within 1 hour
1	10	2.39	2.28	4.50	–	28.04	–	–	2.95	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	Water appeared near the clamp
1	9.5	2.41	2.26	6.20	–	29.70	18.60	–	2.50	Water near the clamp	Water near the clamp	The water has passed	The water didn't pass
1	9.0	2.42	2.27	6.20	0.65	34.34	14.40	15.00	2.48	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	*
1	8.5	2.44	2.21	9.50	–	33.78	18.10	–	2.25	*	*	The water has passed	–
1	8.0	2.46	2.21	10.80	–	32.31	20.20	–	2.71	The water has passed	–	–	–
1-a	9.5	2.35	2.31	1.70	–	31.35	–	–	3.24	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass
1-a	8.5	2.38	2.24	5.90	–	43.60	33.00	–	2.91	*	*	The water has passed	–
1-a	8.0	2.40	2.25	6.3	–	51.10	–	–	2.61	*	*	The water didn't pass	The water passed through the crack
1-a	7.5	2.41	2.18	9.5	–	54.90	36.80	–	3.17	*	*	*	The water has passed

MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Recipe no.	Amount of bitumen in %	Specific gravity of asphalt concrete mass	Volumetric weight of asphalt concrete mass	Residual porosity of asphalt concrete mass	Water permeability in %	Temporary compressive strength				Water permeability			
						At a temperature of – 20 °C	At a temperature of – 50 °C	At a temperature of – 70 °C	Processing thickness in cm	At 0.5 atm. within 1 hour	At 1.0 atm. within 1 hour	At 1.5 atm. within 1 hour	At 2.0 atm. within 1 hour
1-a	7.0	2.43	1.98	18.5	–	28.60	13.80	–	2.88	The water has passed	–	–	–
1-b	9.5	2.35	2.16	8.1	–	31.00	18.80	–	3.24	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass
1-b	9.0	2.37	2.23	5.9	–	36.40	29.10	–	3.10	The water has passed	–	–	–
1-b	8.5	2.38	2.17	8.8	–	31.86	24.00	–	3.01	*	The water has passed	The water has passed	The water has passed
1-b	8.0	2.40	2.09	3.1	–	34.80	15.00	–	2.43	*	–	–	–
1-b	7.5	2.41	2.07	14.1	–	34.10	17.90	–	2.96	*	–	–	–
2	7.5	2.46	2.28	7.3	–	26.53	10.00	–	2.73	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	–
2	7.0	2.48	2.25	9.3	–	26.90	20.30	–	2.85	*	*	*	–
2	6.5	2.49	2.20	11.6	–	37.99	23.45	–	2.66	*	*	A drop appeared at the ring	A drop appeared at the ring
2	6.0	2.51	2.19	12.7	–	31.36	23.00	–	2.71	The water passed by the ring	–	–	–
2-a	8.0	2.40	2.30	4.17	–	32.70	–	–	3.19	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass
2-a	7.5	2.42	2.34	3.3	–	35.40	33.50	–	3.12	*	*	*	*
2-a	7.0	2.43	2.29	5.4	–	35.90	23.40	–	2.82	*	*	*	Water appeared in the crack
2-a	6.5	2.45	2.28	6.9	–	32.90	23.10	–	3.06	*	*	*	The water has passed
2-a	6.0	2.47	2.10	15.10	–	37.28	10.60	–	2.64	The water has passed	–	–	–
2-b	8.5	2.38	2.23	6.3	–	30.60	20.50	–	3.16	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water has passed
2-b	8.0	2.40	2.23	6.6	–	32.61	13.60	–	3.31	*	*	*	The water didn't pass
2-b	7.5	2.41	2.20	8.7	–	39.60	13.50	–	2.70	The water has passed	–	–	–
2-b	7.0	2.43	2.22	8.7	–	26.70	16.60	–	3.51	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water has passed
3	10.0	2.39	2.27	5.13	–	25.29	–	–	2.47	*	*	*	*
3	9.5	2.41	2.17	9.98	–	25.70	–	–	2.19	*	A drop appeared in the crack	–	–
3	9.0	2.42	2.16	10.70	–	25.23	9.90	–	2.17	A drop appeared at the ring	A drop appeared in the crack	–	–
3	8.5	2.44	2.17	11.70	–	29.60	19.23	–	2.79	*	The water has passed	–	–
3	8.0	2.46	2.18	11.06	–	33.50	15.90	–	2.63	The water has passed	–	–	–
3	7.5	2.47	2.20	10.90	–	39.50	20.61	–	3.15	The water didn't pass	The water has passed	–	–
3	7.0	2.49	2.07	16.90	–	30.50	15.50	–	2.46	The water has passed	–	–	–
3-a	9.0	2.37	2.27	4.20	–	39.40	38.70	–	3.08	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass
3-a	8.5	2.38	2.27	4.60	–	38.50	33.60	–	2.99	*	*	*	*
3-a	8.0	2.40	2.24	6.70	–	51.20	23.20	–	2.41	The water has passed	–	–	–
3-a	7.5	2.41	2.23	7.30	0.65	57.30	37.70	15.50	3.29	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass
3-a	7.0	2.43	2.14	11.60	–	50.50	32.0	–	2.61	*	*	*	*
3-b	6.5	2.45	1.94	18.60	–	38.33	12.6	–	2.66	The water has passed	–	–	–
3-b	10.0	2.34	2.17	7.30	1.15	33.60	20.60	16.20	2.80	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass

Recipe no.	Amount of bitumen in %	Specific gravity of asphalt concrete mass	Volumetric weight of asphalt concrete mass	Residual porosity of asphalt concrete mass	Water permeability in %	Temporary compressive strength				Water permeability			
						At a temperature of – 20 °C	At a temperature of – 50 °C	At a temperature of – 70 °C	Processing thickness in cm	At 0.5 atm. within 1 hour	At 1.0 atm. within 1 hour	At 1.5 atm. within 1 hour	At 2.0 atm. within 1 hour
3-b	9.5	2.35	2.17	7.70	–	34.00	22.20	–	2.96	The water has passed	–	–	–
3-b	9.0	2.36	2.14	9.30	–	36.00	23.30	–	2.97	*	–	–	–
3-b	8.5	2.38	2.14	10.00	–	39.50	23.00	–	2.96	*	–	–	–
4	8.0	2.46	2.30	6.5	–	25.20	–	–	2.80	The water didn't pass	The water didn't pass	–	–
4	7.5	2.47	2.28	7.7	–	24.85	–	–	2.75	*	The water has passed	–	–
4	7.0	2.49	2.22	10.8	–	27.85	11.71	–	2.26	The water passed by the ring	–	–	–
4	6.5	2.51	2.16	13.90	–	27.97	16.00	–	2.66	The water has passed	–	–	–
4	6.0	2.53	2.18	13.80	–	34.11	10.21	–	2.66	*	–	–	–
4	5.5	2.54	2.04	19.70	–	21.60	9.6	–	3.21	*	–	–	–
4-a	8.0	2.49	2.31	3.65	–	26.30	–	–	3.66	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass
4-a	7.0	2.43	2.28	6.20	–	34.75	19.0	–	2.51	The water has passed	–	–	–
4-a	6.5	2.45	2.25	8.00	–	36.64	32.10	–	2.12	*	–	–	–
4-a	6.0	2.47	2.20	10.90	–	39.82	21.00	–	3.50	*	–	–	–
4-b	8.0	2.40	2.28	5.00	–	23.20	22.00	–	3.36	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass
4-b	7.5	2.42	2.19	9.50	–	31.00	20.40	–	3.42	*	*	*	*
4-b	7.0	2.43	2.16	11.10	–	31.90	14.00	–	3.52	The water has passed	–	–	–
4-b	6.5	2.45	2.12	12.70	–	27.80	11.80	–	3.37	*	–	–	–

No. 4-a, which turned out to be of higher quality than recipe No. 2-a, selected by the laboratory method.

3. Most asphalt concrete mixtures selected according to the Tsiat curves have a lower optimal amount of bitumen than similar asphalt concrete mixtures selected using the laboratory method (Table 9), with the exception of recipes (Nos. 1-a, 3-a and 2-b, 4-b).

Noteworthy is the high residual porosity of asphalt concrete mixtures selected according to the Tsiat curves in comparison with similar mixtures selected using the laboratory method, which is apparently explained by the following reasons: a) less bitumen; b) heterogeneity of the asphalt mixture, which gives sharp fluctuations in the volumetric weights of the samples, which in turn affects the residual porosity; c) apparently, because the residual

porosity according to the above formula turns out to be exaggerated.

The porous micro- and nanostructure of the highest quality asphalt concrete samples was also analyzed by scanning electron microscope (SEM). Analysis of porous structures using SEM correlates with results obtained in vitro (Fig. 7).

The influence of various aggregates on the quality of asphalt concrete

From a review of Table 8, it is clear that fine-grained asphalt concrete prepared with limestone aggregate according to recipes No. 1-a and 3-a is of higher quality than fine-grained asphalt concrete prepared with loess and cement

Table 9

Optimal amount of bitumen according to different recipes

Recipe no.	1	2	3	4	1-a	2-a	3-a	4-a	1-b	2-b	3-b	4-b
Amount of bitumen in %	9.0	6.5	7.5	6.0	7.5	7.0	7.5	6.0	9.0	7.5	8.5	7.5

Note: 1. For recipe No. 1-b, the optimal amount of bitumen was chosen, equal to 9.0%, based on the temporary compressive strength of the samples; in terms of water permeability, 9.5% should be chosen.

2. For recipe No. 2-b, the optimal amount of bitumen was selected, equal to 7.5%, at which asphalt concrete has the greatest temporary compressive strength. The water permeability of asphalt concrete with this amount of bitumen is explained by the small thickness of the slab.

3. For recipe No. 3-b, the optimal amount of bitumen was chosen, equal to 8.5%, since with this amount of bitumen the asphalt concrete has the greatest temporary compression resistance. If we proceed from water permeability, then the optimal amount of bitumen should be 10.0%.

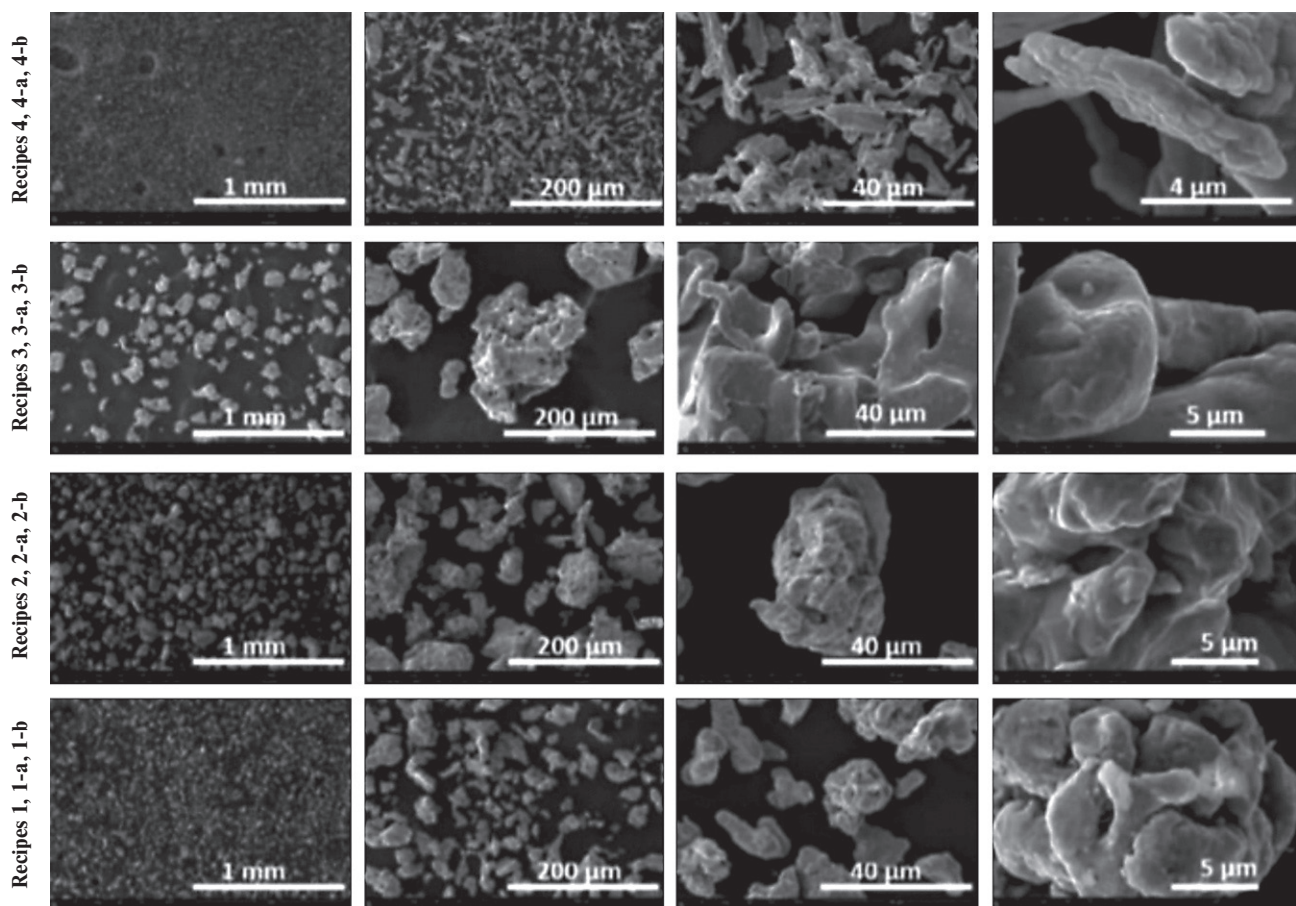


Fig. 7. SEM – images of the structure of asphalt concrete samples

as filler, i.e., according to recipes No. No. 1-b, 3-b, 1 and 3. Comparing fine-grained asphalt concrete prepared with loess (recipes No. 1 and 3-b) with similar asphalt concrete prepared with cement (recipes No. 1 and 3), we note that according to the temporary In terms of compression resistance, the first is of higher quality than the second, but in terms of water resistance it is worse than the second.

Looking at Table 8, we see that medium-grained asphalt concrete, selected using a laboratory method and prepared with loess according to recipe No. 2-b, has the greatest temporary compressive strength, then comes asphalt concrete prepared with cement according to recipe No. 2, and in last place is asphalt concrete prepared with limestone filler according to recipe No. 2-a. But in terms of water resistance, in first place is asphalt concrete prepared with limestone aggregate (according to recipe No. 2-a), then comes asphalt concrete prepared with cement according to recipe No. 2, and in last place is asphalt concrete prepared with loess according to recipe No. 2-b.

Moving on to the analysis of medium-grained asphalt concrete prepared according to recipes No. 4, 4-a and 4-b, selected according to the Tsiat curves with various aggregates, we note that in terms of temporary compressive strength, the best is asphalt concrete prepared with

limestone according to recipe No. 4-a, then comes asphalt concrete prepared with cement according to recipe No. 4, and in last place is asphalt concrete prepared with loess according to recipe No. 4-b.

In terms of water resistance, the best was asphalt concrete prepared with loess according to recipe No. 4-b, which is explained by a 1% greater amount of bitumen compared to asphalt concrete prepared with limestone aggregate according to recipe No. 4-a and with cement according to recipe No. 4, and therefore not can be considered an advantage of loess.

Considering the particular importance of waterproofness of asphalt concrete intended for lining canals, it is necessary to draw the following conclusions from the above:

1. The best aggregate for asphalt concrete is ground limestone as it produces higher quality asphalt concrete than other aggregates. Limestone aggregate gives a particularly dramatic increase in quality in fine-grained asphalt concrete.

2. Cement and loess, as fillers, are in second place and produce asphalt concrete, almost similar in quality, but with a tendency to improve the quality of asphalt concrete when using cement as a filler.

The influence of Shymkent bitumen and its mixture with Aktau bitumen on the quality of asphalt concrete

To prepare asphalt concrete with Shymkent bitumen and its mixture with Aktau bitumen, recipes No. 1, 3-a and 3-b were chosen, i.e., one recipe for each aggregate.

Recipes such as fine-grained asphalt concrete were chosen for the reason that, having a larger amount of bitumen compared to medium-grained asphalt concrete, they would show a more dramatic effect of Shymkent bitumen and its mixture on the quality of asphalt concrete.

The test results for asphalt concrete prepared according to these recipes are shown in Table 10.

From Table 10 it can be seen that better quality asphalt concrete is obtained with Aktau bitumen and worse quality with Shymkent bitumen, which is apparently explained by the chemical and physical properties of Shymkent bitumen.

Adding a small amount of Shymkent bitumen (23%) to Aktau bitumen (75%) sharply reduces the quality of asphalt concrete, although the latter is slightly better in quality than asphalt concrete prepared with pure Shymkent bitumen.

It should be noted that here, too, the previously made conclusion about limestone as the best aggregate for fine-grained asphalt concrete compared to cement and loess is confirmed.

The influence of temperature on the quality of asphalt concrete

As can be seen from Tables 8 and 10, with increasing temperature, the temporary compressive strength of asphalt concrete decreases greatly. With an increase in temperature from 20 to 50°C, the temporary compressive strength decreases sharply, and with an increase to 70°C, less sharply (recipe No. 1 with 9.0% bitumen, recipe No. 3-b with 10% bitumen from Table 8).

Taking the temporary compressive strength of asphalt concrete at 20°C as 100% and expressing the temporary compressive resistance at 50°C as a percentage of the first, we obtain the following data for recipes with optimal amounts of bitumen (Table 11):

From Table 11 it can be seen that asphalt concrete prepared with cement reduces the temporary compressive strength at 50°C by 70–38%, prepared with limestone – by 47–33%, and prepared with loess – by 66–20%.

Thus, the smallest fluctuation in temporary compressive strength is produced by asphalt concrete prepared with limestone, which once again confirms the conclusion that limestone is the best aggregate among the aggregates studied in this work.

Regarding the influence of the amount of bitumen on the temporary compressive strength of asphalt concrete at a temperature of 50°C, no conclusions can be drawn,

Table 10
Asphalt concrete test results

Recipe no.	Name of bitumen	Amount of bitumen in %	Specific gravity of asphalt concrete mixture	Volumetric weight of asphalt concrete	Residual porosity of asphalt concrete mixture	Water absorption in %	Compression resistance time, kg/cm ²		Water permeability				
							At 20°C	At 50°C	Sample thickness	At 0.5 atm. pressure for 1.0 hour	At 1.0 atm. pressure for 1.0 hour	At 1.5 atm. pressure for 1.0 hour	At 2.0 atm. pressure for 1.0 hour
1	Aktau	9.0	2.42	2.27	6.20	0.65	34.34	14.40	2.48	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water has passed
2	Shymkent	9.0	2.42	2.22	8.30	–	17.40	6.10	3.60	*	The water has passed	–	–
3	Bitumen mixture	9.0	2.42	2.13	12.00	–	18.80	13.00	3.12	*	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass
3-a	Aktau	7.5	2.41	2.23	7.50	0.65	57.30	36.70	3.29	*	*	*	*
3-b	Shymkent	7.5	2.41	2.19	9.10	–	29.60	11.40	3.08	*	*	*	*
3-a	Bitumen mixture	7.5	2.41	2.18	9.50	–	34.00	20.60	3.16	The water has passed	–	–	–
3-b	Aktau	10.0	2.34	2.17	7.30	1.15	33.50	20.60	2.80	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass	The water didn't pass
3-b	Shymkent	10.0	2.34	2.21	5.60	–	19.90	13.00	3.22	*	*	*	–
3-b	Bitumen mixture	10.0	2.34	2.20	6.00	–	25.00	20.10	3.43	*	*	–	–

Table 11

Recipes with optimal amounts of bitumen

Recipe no.	Filler name	% bitumin	Temporary compressive strength			
			At a temperature of 20°C		At a temperature of 50°C	
			kg/cm ²	%	kg/cm ²	%
1	Cement	9.0	34.34	100	14.40	42
2-a	Lime	7.5	54.90	100	36.80	67
1-b	Loess	9.0	36.40	100	29.10	80
2	Cement	6.5	37.99	100	23.45	62
2-a	Lime	7.0	35.90	100	23.40	65
2-b	Loess	7.5	39.60	100	13.50	34
3	Cement	7.5	38.50	100	20.61	54
3-a	Lime	7.5	57.30	100	36.70	64
3-b	Loess	8.5	39.50	100	23.00	58
4	Cement	6.0	34.11	100	10.21	30
4-a	Lime	6.0	39.82	100	21.00	53
4-b	Loess	7.5	31.00	100	20.40	66

since contradictory data were obtained in Table 8 and this issue requires further research.

CONCLUSION

In conclusion, the following conclusions can be drawn:

1. Shymkent bitumen in its properties does not meet the technical requirements for bitumen used for asphalt concrete (low ductility and high penetration). But based on this, it cannot be concluded that it is impossible to obtain higher-quality bitumen from Shymkent oils, therefore Shymkent bitumens are subject to further study, subject to a change in the technological process of their production.

2. Shymkent bitumen is of little use for preparing asphalt concrete, since it reduces the quality of asphalt concrete by almost 50% compared to Aktau bitumen.

3. The quality of Shymkent bitumen can be improved by adding a relatively large amount of Aktau bitumen to it, but this is not economically profitable, since this slightly increases the quality of asphalt concrete.

4. The best aggregate for asphalt concrete is ground limestone as it produces higher quality asphalt concrete than other aggregates. Ground limestone gives a particularly dramatic increase in the quality of asphalt concrete in fine-grained asphalt concrete.

5. Cement and loess, as fillers, are in second place and produce asphalt concrete, almost similar in quality, but with a tendency to improve the quality of asphalt concrete when using cement as a filler.

6. An increase in temperature from 20 to 50°C sharply reduces the temporary compressive strength of asphalt concrete and less sharply with an increase from 50 to 70°C. The smallest fluctuation in temporary compressive strength with increasing temperature is produced by asphalt concrete prepared with ground limestone as a filler.

7. Regarding selection methods, it is necessary to draw the following conclusion: it is better to select fine-grained asphalt concrete using the Tsiat curves and select medium-grained asphalt concrete using the laboratory method, since this produces higher-quality asphalt concrete.

REFERENCES

1. Petrushevich V. V. Study of the Influence of the Composition of Hydrophobic Preventive “Protect-01” on the Physical and Mechanical Properties of Asphalt Concrete Pavement Materials. *Science & Technique*. 2023; 22(4): 294–300. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2023-22-4-294-300>

2. Moldamuratov Z.N., Iglikov A.A., Sennikov M.N., Madaliyeva E.B., Turalina M.T. Irrigation channel lining using shotcrete with additives. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(3): 227–240. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-227-240>
3. Garbuz A. Yu., & Talalaeva V. F. Repair technology of canal concrete lining with bitumen-polymer mastic. *Land Reclamation and Hydraulic Engineering*. 2021; (3). <https://doi.org/10.31774/2712-9357-2021-11-3-299-313>
4. Fahmi A., Yarishah J. D., & Mansoub F. H. Examining fundamental problems of APC canal concrete lining and strategies to solve them. *Indian Journal of Science and Technology*. 2015; 8(23). <https://doi.org/10.17485/ijst/2015/v8i23/74066>
5. Moldamuratov Z.N., Ussenkulov Z.A., Yeskermessov Z.E., Shanshabayev N.A., Bapanova Zh.Zh., Nogaibekova M.T., Joldassov S.K. Experimental study of the effect of surfactants and water-cement ratio on abrasion resistance of hydraulic concretes. *Rasayan Journal of Chemistry*. 2023; 16(3): 1116–1126. <http://doi.org/10.31788/RJC.2023.1638391>
6. Morgado F., Lopes G.J., de Brito J., & Feiteira J. Portuguese Irrigation Canals: Lining Solutions, Anomalies, and Rehabilitation. *Journal of Performance of Constructed Facilities*. 2012; 26(4): 507–515. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)cf.1943-5509.0000230](https://doi.org/10.1061/(asce)cf.1943-5509.0000230)
7. Ahmadi H., Rahimi H., & Abdollahi J. Optimizing the location of contraction-expansion joints in concrete canal lining. *Irrigation and Drainage*. 2009; 58(1): 116–125. <https://doi.org/10.1002/ird.401>
8. Moldamuratov Z.N., Imambayeva R.S., Imambaev N.S., Iglikov A.A., Tattibayev S.Zh. Polymer concrete production technology with improved characteristics based on furfural for use in hydraulic engineering construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(4): 306–318. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-4-306-318>
9. Salmasi F., Khatibi R., & Nourani B. Investigating reduction of uplift forces by longitudinal drains with underlined canals. *ISH Journal of Hydraulic Engineering*. 2018; 24(1): 81–91. <https://doi.org/10.1080/09715010.2017.1350605>
10. Akkuzu E. Usefulness of Empirical Equations in Assessing Canal Losses through Seepage in Concrete-Lined Canal. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*. 2012; 138(5): 455–460. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ir.1943-4774.0000414](https://doi.org/10.1061/(asce)ir.1943-4774.0000414)
11. Swamee P. K., Mishra G. C., & Chahar B. R. Design of Minimum Seepage Loss Canal Sections. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*. 2000; 126(1): 28–32. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9437\(2000\)126:1\(28\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9437(2000)126:1(28))
12. Jakiyayev B.D., Moldamuratov Z.N., Bayaliyeva G.M., Ussenbayev B.U., Yeskermessov Z.E. Study of local erosion and development of effective structures of transverse bank protection structures. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*. 2021; 9(3): 457–473. <http://dx.doi.org/10.21533/pen.v9i3.2191>
13. Wachyan E., & Rushton K.R. Water losses from irrigation canals. *Journal of Hydrology*. 1987; 92(3–4): 275–288. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(87\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0022-1694(87)90018-7)
14. Albayati A. H. A review of rutting in asphalt concrete pavement. *Open Engineering. De Gruyter Open Ltd*. 2023. <https://doi.org/10.1515/eng-2022-0463>
15. Joumblat R., Al Basiouni Al Masri Z., Al Khateeb G., Elkordi A., El Tallis A.R., & Absi J. State-of-the-Art Review on Permanent Deformation Characterization of Asphalt Concrete Pavements. *Sustainability (Switzerland)*. MDPI. 2023. <https://doi.org/10.3390/su15021166>
16. Kabdushev A.A., Agzamov F.A., Manapbayev B.Zh., Moldamuratov Z.N. Microstructural analysis of strain-resistant cement designed for well construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(6): 564–573. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-6-564-573>
17. Li Y., & Yang N. An Improved Crack Identification Method for Asphalt Concrete Pavement. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2023; 13(15). <https://doi.org/10.3390/app13158696>
18. Gorbachev A. A., Vorobyov A. A., Pokrovskaya O. D., & Kukushkina Ya. V. Analysis of the physical qualities of asphalt concrete pavement samples and determination of their own resonant characteristics. *International Journal of Advanced Studies*. 2023; 13(1): 212–228. <https://doi.org/10.12731/2227-930x-2023-13-1-212-228>
19. Suleimenov Z.T., Sagyndykov A.A., Moldamuratov Z.N., Bayaliyeva G.M., Alimbayeva Z.B. High-strength wall ceramics based on phosphorus slag and bentonite clay. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 11–17. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-11-17>
20. Karthikeyan K., Kothandaraman S., & Sarang G. Perspectives on the utilization of reclaimed asphalt pavement in concrete pavement construction: A critical review. *Case Studies in Construction Materials*. 2023; 19. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02242>
21. Evangelista L., & de Brito J. Mechanical behaviour of concrete made with fine recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Composites*. 2007; 29(5): 397–401. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.004>
22. Lukashovich V. N., & Lukashovich O. D. Modification of conditions and properties of dispersed reinforcing fiber during construction and operation of asphalt concrete pavements. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo*

Arkhitekturno-Stroitel'nogo Universiteta. Journal of Construction and Architecture. 2023; 25(3): 185–196. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2023-25-3-185-196>

23. Manapbayev B., Alimbayev B., Amanbayev E., Kabdushev A., Moldamuratov Z. Study of internal corrosion on the turning angles in steel pipes. *E3S Web of Conferences.* 2021; 225: 01004. <https://doi.org/10.1051/e3s-conf/202122501004>

24. Zhuang S., Wang J., Li M., Yang C., Chen J., Zhang X., Ren J. Rutting and Fatigue Resistance of High-Modulus Asphalt Mixture Considering the Combined Effects of Moisture Content and Temperature. *Buildings.* 2023; 13(7). <https://doi.org/10.3390/buildings13071608>

25. Lv S., Liu C., Chen D., Zheng J., You Z., & You L. Normalization of fatigue characteristics for asphalt mixtures under different stress states. *Construction and Building Materials.* 2018; 177: 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.109>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Zhangazy N. Moldamuratov – PhD, professor-researcher at the Faculty of General Construction, International Educational Corporation, Almaty, Kazakhstan, Associate professor at the Higher School of Advanced Digital Technologies of Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russian Federation, zhanga_m_n@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4573-1179>

Aiganym B. Ismailova – PhD, associate professor at the Faculty of Construction Technologies, Infrastructure and Management, International Educational Corporation, Almaty, Kazakhstan, i-smile@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4234-0615>

Ainur Z. Tukhtamishева – PhD, associate professor at the Faculty of Construction Technologies, Infrastructure and Management, International Educational Corporation, Almaty, Kazakhstan, aynurjan_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8945-3783>

Zhandos E. Yeskermessov – PhD, associate professor at the Department of Construction and Materials Production, Taraz Regional University named after M.Kh. Dulaty, Taraz, Kazakhstan, jake_19_84@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6464-2748>

Murat A. Rakhimov – Cand. Sci. (Eng.), professor at the Department of Construction Materials and Technologies, Karaganda Technical University named after A. Saginov, Karaganda, Kazakhstan, rahimov67@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8523-5292>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Zhangazy N. Moldamuratov – research supervision; research concept; methodology development; scientific editing of text; final conclusions.

Aiganym B. Ismailova – article writing, scientific text editing, identification of dependencies.

Ainur Z. Tukhtamishева – sample preparation, article writing, experimental data processing, material accumulation.

Zhandos E. Yeskermessov – formulation of computational tasks, analysis of research results.

Murat A. Rakhimov – literature review; conducting the experimental part of the research.

The authors declare no conflicts of interest.

The article was submitted 11.03.2024; approved after reviewing 08.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.

Научная статья

УДК 624.012.44

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-125-139>

CC BY 4.0

Экспериментальное исследование асфальтобетона в качестве оптимального материала для облицовки оросительных каналов

Жангазы Нуржанович Молдамуратов^{1,2} , Айганым Бахтияровна Исмаилова² ,
Айнур Зокировна Тухтамишева² , Жандос Елеукунович Ескермесов³ , Мурат Аманжолович Рахимов^{4*} 

¹ Международная образовательная корпорация, Алматы, Казахстан

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

³ Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан

⁴ Карагандинский технический университет имени А. Сагинова, Караганда, Казахстан

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: rahimov67@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. Основные потери воды в оросительных системах происходят вследствие фильтрации, обуславливающейся свойствами грунтов, в которых проходит канал. Потеря на фильтрацию в оросительных системах составляет до 50% забираемой для орошения воды. Кроме физико-химических свойств грунта, имеет большое значение также величина смоченного периметра, горизонт воды в канале, уровень грунтовых вод и другие факторы. **Методы и материалы.** Подбор рецептов асфальтобетона выполнялся по лабораторному методу и по кривым Циата. Исследование проводилось по химическим и физическим свойствам шымкентских битумов и их смесей с актауским битумом; применялись заполнитель-лесс, известняк и шымкентский цемент. Микро- и наноструктурный анализ полученного асфальтобетона проводился методом растрового электронного микроскопа (SEM). **Результаты и обсуждение.** Асфальтобетон, приготовленный с цементом, показал понижение временного сопротивления сжатию при 50°C на 70–38%, приготовленный с известняком – на 47–33%, и приготовленный с лессом – на 66–20%. **Заключение и выводы.** Лучшим заполнителем для асфальтобетона оказался молотый известняк, так как он дает более высокое качество асфальтобетону, чем другие заполнители. Особенно резкое повышение качества асфальтобетона молотый известняк дает в мелкозернистом асфальтобетоне. Повышение температуры с 20 до 50°C резко понижает временное сопротивление сжатию асфальтобетона и менее резко с повышением от 50 до 70°C.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: асфальтобетон, оросительные каналы, облицовка, битум, наноструктурированные микрозаполнители, минеральная смесь.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках научного проекта № AP13268964.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Молдамуратов Ж.Н., Исмаилова А.Б., Тухтамишева А.З., Ескермесов Ж.Е., Рахимов М.А. Экспериментальное исследование асфальтобетона в качестве оптимального материала для облицовки оросительных каналов // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 125–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-125-139>. – EDN: AROTER.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач ирригации является рациональное использование для орошения имеющихся водных ресурсов, т.е. распределение их по оросительной сети без больших потерь в пути. Потеря на фильтрацию в оросительных системах составляет до 50% забираемой для орошения воды

и является основной причиной неблагоприятного баланса грунтовых вод орошаемой территории, вызывающая заболачивание и, как следствие этого, засоление площадей. Поэтому большое значение в ирригации имеет вопрос облицовки каналов соответствующими материалами [1–3].

Современные исследователи (Petrusevich V.V., Garbuz A.Yu., Talalaeva V.F. и др.) активно занима-

© Молдамуратов Ж.Н., Исмаилова А.Б., Тухтамишева А.З., Ескермесов Ж.Е., Рахимов М.А., 2024

ются разработкой различных гидрофобных покрытий для гидротехнических сооружений, в основном рассматривая вопросы влияния составов гидрофобизирующих средств на физико-механические свойства асфальтобетонных покрытий [1, 3], технологии ремонта бетонной облицовки каналов [4–6], оптимизации расположения деформационных швов в бетонной облицовке каналов и пр. [7–10].

Асфальтобетон как материал для облицовки оросительных каналов имеет по сравнению с другими материалами следующие преимущества [1–5]:

1. Он водонепроницаем, что нельзя сказать про цементный бетон;

2. По сравнению с цементным бетоном, обладает некоторой пластичностью, т. е. способностью к деформации. Это дает ему возможность до известной степени следовать за деформациями дна и боковых поверхностей канала, без большой потери своих водонепроницаемых свойств;

3. Обладает способностью быстро твердеть (2–3 дня), что дает возможность быстро пускать в эксплуатацию каналы, чего нельзя достигнуть при облицовке каналов цементным бетоном;

4. Асфальтобетонная облицовка, в случае появления трещин и местных разрушений, может быть легко и быстро отремонтирована. Кроме того, материал старой одежды может быть вновь применен в дело с добавкой некоторого количества нового битума;

5. Асфальтобетон практически не подвергается действию минеральных грунтовых и сбросных вод;

6. Асфальтобетон морозоупорен.

Вышеуказанные свойства асфальтобетона обратили на себя внимание и толкнули на исследование вопроса применения асфальтобетона для облицовки оросительных каналов с применением местных материалов.

На сегодняшний день австрийские и немецкие строительные компании активно используют гидро-

фобные асфальтобетонные покрытия для облицовки оросительных каналов (рис. 1).

Таковыми исследованиями Казахская головная архитектурно-строительная академия (КазГАСА) уже занимается на протяжении ряда лет. Продолжением их является эта работа, начатая во втором полугодии 2022 года [2, 5, 7]. В задачи ее входило разрешение следующих вопросов:

1. Исследование химических и физических свойств шымкентских битумов и их смесей с актауским битумом;

2. Исследование заполнителей-лесса, известняка и шымкентского цемента;

3. Исследование инертных материалов;

4. Подбор рецептов асфальтобетона по лабораторному методу и по кривым Циата с вышеуказанными заполнителями. Задачей этого было определить лучший метод подбора асфальтобетона;

5. Исследование влияния различных заполнителей на качество асфальтобетона и возможность применения лесса в качестве заполнителя;

6. Исследование влияния шымкентских битумов и их смеси с актауским битумом на качество асфальтобетона и возможность применения их в асфальтобетоне;

7. Исследование влияния температуры на качество асфальтобетона.

Перейдем к рассмотрению результатов этих исследований.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Свойства битумов

В качестве связующего вещества в асфальтобетоне применялись актауские и шымкентские битумы, а также и их смеси. Актауский битум применялся при проектировке рецептов и при исследовании влияния



Рис. 1. Оросительные каналы, облицованные асфальтобетонным покрытием:
а – Альц-канал, Германия; б – канал Святого Панталеона, Австрия

различных заполнителей на качество асфальтобетона.

Для выбора соответствующей марки актауского битума было произведено исследование физических свойств имеющихся битумов (табл. 1).

Пенетрация битумов определялась автоматическим пенетрометром Линтел ПН-20. Дуктильность определялась цифровым дуктилометром (рис. 2).

Из табл. 1 видно, что наиболее пригодным для асфальтобетона является битум бочки № 3, который и был выбран для работы.

Для исследования шымкентских битумов и их смеси с актауским на качество асфальтобетона, были испытаны битумы марки БНД 60/90, доставленные из ТОО «Битумный завод» (город Шымкент, Республика Казахстан) (табл. 2).

Как видно из табл. 2, шымкентские битумы обладают большой пенетрацией и малой дуктильностью, так что по техническим условиям они должны быть признаны непригодными для асфальтобетона.

Лучшим битумом из вышеуказанных шымкентских битумов является битум бочки 3, который и был выбран для исследования влияния имеющегося шымкентского битума на качество асфальтобетона.

Для улучшения качества шымкентских битумов к ним добавлялись актауские битумы в различном соотношении, и полученные таким образом смеси исследовались на физические свойства.

Основываясь на опыте предыдущих работ [3–8], было проделано смешение шымкентского битума № 11 с актауским битумом № 3 и шымкентского битума № 11 с актауским битумом № 1. Результаты исследований этих смесей сведены в табл. 3.

Пригодной для асфальтобетона оказалась смесь битумов № 5, т.е. смесь с соотношением 25 к 75% битума шымкентского к актаускому, что надо признать экономически маловыгодным.

Для исследования смеси битума шымкентского с актауским на качество асфальтобетона была выбрана смесь № 5.

Таблица 1

Физические свойства битумов

Физические свойства битумов	№ бочек битума					
	1	2	3	4	5	6
Пенетрация при 25°C	84	15	41	109	25,5	13,5
Дуктильность при 25°C	>100	3,8	39,5	58,7	3,0	4,2
Температура размягчения по кольцу и шару	47°C	80,5°C	57°C	42,5°C	68°C	80,5°C

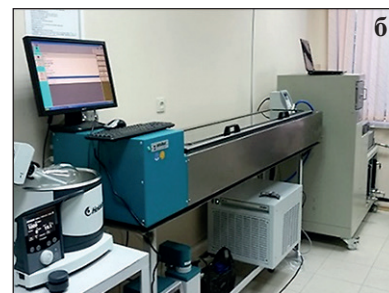
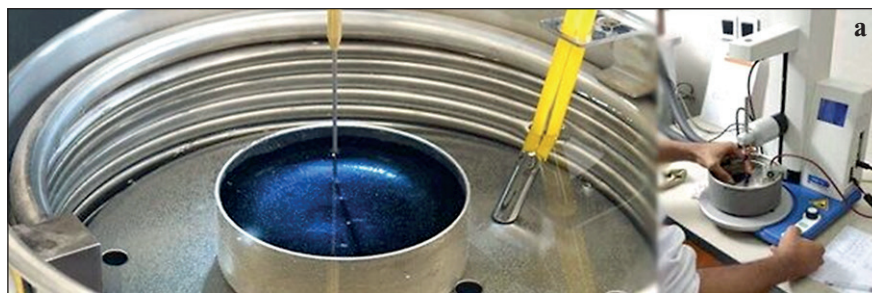


Рис. 2. Определение пенетрации и дуктильности битумов:

а – Пенетрометр автоматический – Линтел ПН-20; б – Дуктилометр цифровой, 1500 мм

Таблица 2

Физические свойства битумов

Физические свойства битумов	№ бочек битума										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Пенетрация при 25°C	92	90	92,6	27,3	-	101	100	12,5	102,7	22,5	23,1
Дуктильность при 25°C	2,8	2,4	7,2	2,3	-	2,7	2,7	1	2,4	2,1	1,9
Температура размягчения по кольцу и шару в градусах, °C	79,5	87	49	90	37	82	82	>100	93,5	>100	>100

Таблица 3

Физические свойства битумных смесей

№ смеси	Состав смеси	Пенетрация при 25°С	Дуктильность при 25°С	Температура размягчения по кольцу и шару в градусах, °С
1	Шымкентский № 11-30% +Актауский № 3-70%	41,5	7	63
2	Шымкентский № 11-90% +Актауский № 1-10%	32	2,2	100
3	Шымкентский № 11-75% +Актауский № 3-25%	33	2,9	87
4	Шымкентский № 11-50% +Актауский № 3-50%	41,1	6,1	65
5	Шымкентский № 11-25% +Актауский № 3-75%	55	31,5	55

Исходя из этого следует, что шымкентский битум вышеуказанного качества не удовлетворяет техническим условиям, поэтому его надо признать непригодным для асфальтобетона. Качество шымкентского битума можно улучшить добавкой сравнительно большого количества актауского битума. Но экономически это маловыгодно.

Заполнители и инертные материалы, примененные для асфальтобетона

Для асфальтобетона применялись материалы, имевшиеся на асфальтобетонном заводе города Алматы, а именно:

1. Гранитный щебень, размером 17–6 мм;
2. Гранитная мелочь, размером 6–0 мм;
3. Каскеленский песок;
4. Шымкентский цемент в качестве заполнителя;
5. Молотый известняк в качестве заполнителя.

Кроме того, в качестве микрозаполнителя применялся молотый лесс, взятый на территории КазГАСА.

Гранулометрический состав вышеуказанных материалов сведен в табл. 4.

Удельный вес материалов определялся колбой Ле-Шателье-Кандло [9–11]. Объемный вес материалов определялся утряхиванием до постоянного веса материала объемом 1000 см на трясущем аппа-

Таблица 4

Гранулометрический состав материалов

Наименование материалов	Гранулометрический анализ в %									Удельный вес	Объемный вес
	6–4 мм	4–2 мм	2–1,0 мм	1,0–0,49 мм	0,49–0,20 мм	0,20–0,12 мм	0,12–0,06 мм	<0,06 мм	Распыление		
1. Гранитная мелочь размером 6–0 мм	46,6 43,76	19,8 22,17	7,3 7,64	8,00 8,40	9,0 7,3	3,2 2,83	4,7 2,41	1,2 5,2	0,20 0,20	2,72	1,89 1,91
2. Каскеленский песок	– –	2,83 2,87	1,38 1,75	9,26 8,80	54,3 53,95	18,40 18,50	8,87 9,85	0,50 4,20	4,46 0,08	2,67 2,68	1,72 1,73
3. Шымкентский цемент	– –	0,81 0,96	0,29 0,28	0,63 0,73	2,56 2,68	6,71 7,01	23,24 23,08	65,36 65,02	0,40 1,24	3,13 3,16	1,87 1,88
4. Известняк наполнитель	–	–	0,18	1,04	8,25	11,85	14,97	62,25	1,46	2,68	–
5. Лесс помол №1	–	0,13	0,72	1,59	14,73	11,97	10,16	58,92	1,78	2,65	1,60 1,61
помол №2	–	–	0,18	1,01	8,25	11,85	14,97	62,25	1,46		
помол №3	–	–	0,10	2,02	16,43	8,33	8,65	63,59	0,48		
помол №4	–	–	–	2,36	16,76	9,66	6,9	61,28	0,83		
6. Щебень размером 17–6 мм	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,72	1,42 1,42

рате Тетмайера (пестик Тетмайера – прибор Вика). От определения объемного веса методом трамбования на копре Боле пришлось отказаться, так как для различного материала требуется различное и большое количество ударов для получения постоянного объемного веса (рис. 3).

Из табл. 4 видно, что по гранулометрическому составу шымкентский цемент, известняк и лесс в основном удовлетворяют требованиям, предъявляемым к заполнителям, т.е. через сито с отверстием, равным 0,066 мм, проходит более 60%, и на сите с отверстием, равным 0,5 мм, остается не более 2% (по техническим условиям Циата требуется, чтобы через сито с отверстием 0,088 мм проходило не менее 65% и через сито с отверстием 0,5 мм проходило не менее 100%) [12, 13–15]. Химический анализ вышеуказанных заполнителей следующий (табл. 5).

Подбор рецептов асфальтобетона

Из имеющихся материалов были подобраны минеральные смеси рецептов асфальтобетона по двум методам: по методу лабораторного подбора и по способу кривых Циата [16, 17]. По каждому из этих методов было подобрано по два рецепта с каждым заполнителем, а именно – один рецепт мелкозернистого асфальтобетона и один рецепт среднезернистого [18–22].

Подбор минеральных смесей рецептов по лабораторному методу производился в кубической форме с уплотнением на копре Боле [23]. По этому методу были подобраны следующие смеси (табл. 6).

Минеральные смеси, подобранные по кривым Циата, и полученные кривые показаны на графиках (рис. 4 и 5). Для подбора количества битума для вы-

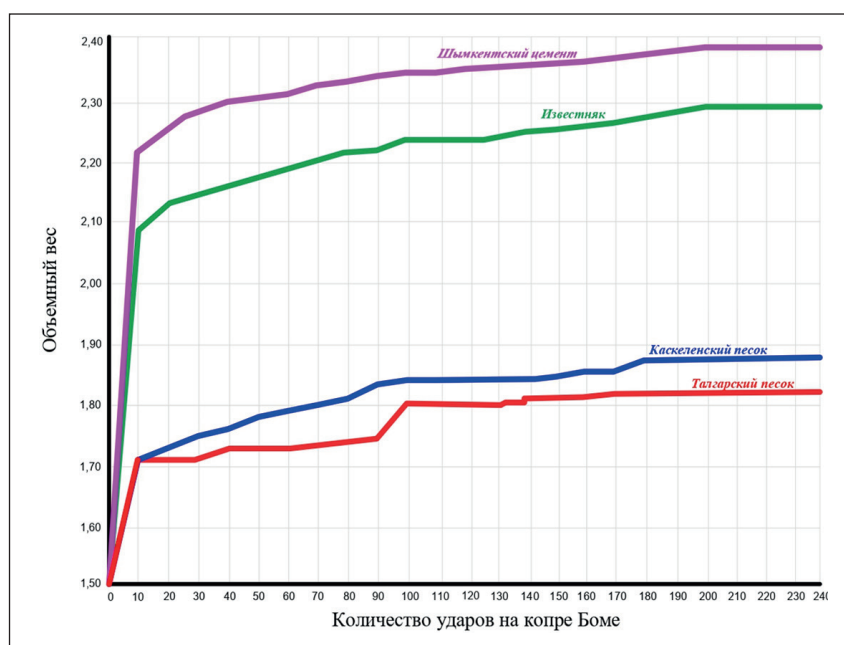


Рис. 3. Удельный вес материалов

Таблица 5

Химический анализ заполнителей

№	Наименование элементов химического анализа	Шымкентский цемент в %	Молотый известняк в %	Лесс в %
1	Гигроскопическая вода	0,48	0,18	1,75
2	Потеря от прокальвания	2,78	38,96	14,24
3	Кремнекислота SiO ₂	21,70	4,18	51,11
4	Серный ангидрит SO ₃	1,55	0,63	0,97
5	Окись кальция CaO	59,60	51,40	12,32
6	Окись магния MgO	3,52	1,38	1,72
7	Сумма окислов Te ₂ O ₃ ÷ Al ₂ O ₃	10,05	3,75	17,81

Таблица 6
Подбор минеральных смесей

№ рецептов	Состав рецептов в %						Всего
	Щебень размером 17–6 мм	Гранитная мелочь размером 6–0 мм	Каскеленский песок	Шымкентский цемент	Молотый известняк	Лесс	
1	–	58,82	23,52	17,66	–	–	100
1-а	–	55,55	22,23	–	22,22	–	100
1-б	–	58,82	23,53	–	–	17,65	100
2	35,71	25,00	17,86	21,43	–	–	100
2-а	35,71	25,00	17,86	–	21,43	–	100
2-б	35,71	25,00	17,86	–	–	21,43	100

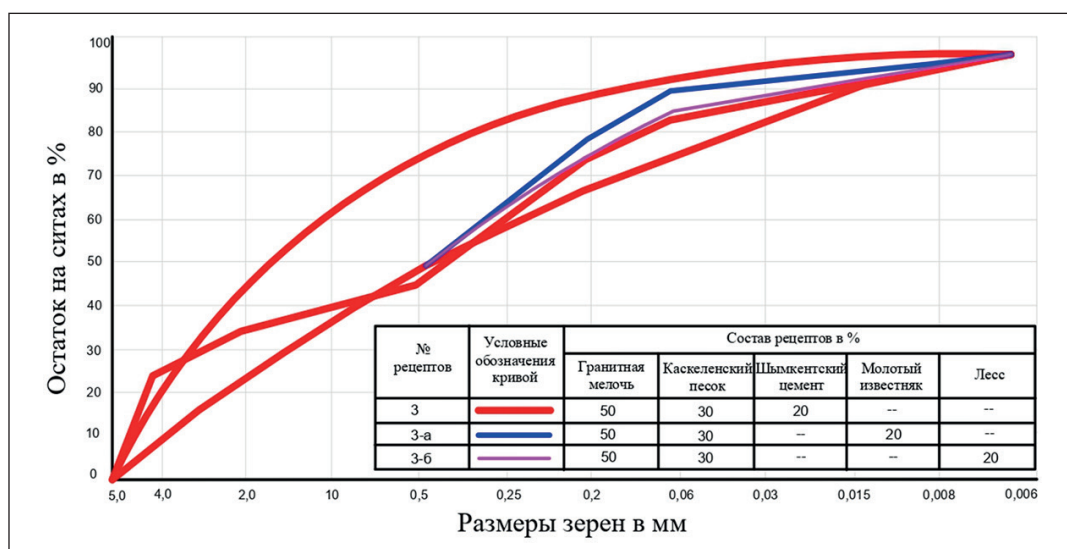


Рис. 4. Минеральные смеси рецептов

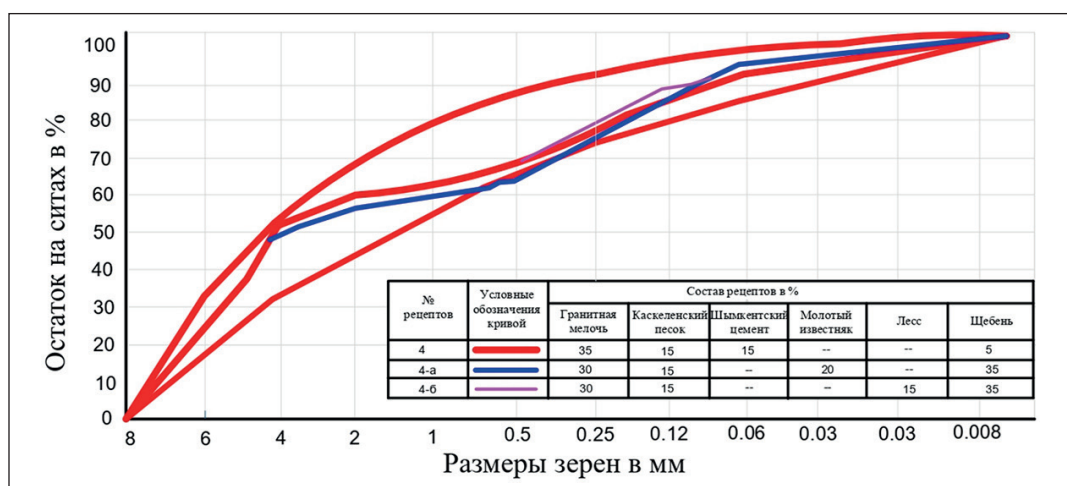


Рис. 5. Минеральные смеси рецептов

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

шеуказанных минеральных смесей рецептов были определены удельный вес, объемный вес и их пористость [20–24].

Удельный вес минеральных смесей определялся по формуле [13]:

$$D_n = \frac{100}{\frac{P_1}{D_1} + \frac{P_2}{D_2} + \frac{P_3}{D_3} + \frac{P_4}{D_4}},$$

где P_1, P_2, P_3, P_4 – количество щебня, гранитной мелочи, песка и заполнителя в минеральной смеси в %, D_1, D_2, D_3, D_4 – удельные веса щебня, гранитной мелочи, песка и заполнителя.

Объемный вес определялся утряхиванием до постоянного веса минеральной смеси объемом 1000 см³ [13, 14].

Пористость минеральных смесей определялась по формуле [14]:

$$A_n = 100 \left(1 - \frac{R_n}{D_n} \right),$$

где R_n – объемный вес минеральной смеси.

Ориентировочное количество битума для рецептов определялось по формуле [14, 15]:

$$X = 100 \left(\frac{A_n * a}{R_n} \right),$$

где a – коэффициент, принятый для жаркого и сухого климата, равный – 0,85.

Полученные результаты сведены в табл. 7.

Для окончательного определения количества битума по каждому рецепту было приготовлено несколько замесов асфальтобетонной смеси с различным количеством битума.

Приготовление асфальтобетонной смеси производилось в лопастной мешалке следующим образом: составлялась минеральная смесь по определенному рецепту и подвергалась нагреву до температуры 175°C, в это же время производилось нагревание битума до 175°C [14]. После подогрева минеральная смесь и битум помещались в мешалку и тщательно в течение 5 минут перемешивались, причем все время выдерживалось 240 оборотов вала мешалки. Из приготовленной таким образом смеси изготавливались 6 кубиков размером 7×7×7 см для испытания на временное сопротивление сжатию при температуре 20 и 50 или 70°C и 1 образец размером 20×20×2,5 см для испытания на водопроницаемость (рис. 6).

Таблица 7

Сравнительная таблица минеральных смесей

Наименование	№ рецептов											
	1	1-а	1-б	2	2-а	2-б	3	3-а	3-б	4	4-а	4-б
Метод подбора	Лабораторный						По кривым Циата					
Удельный вес минеральной смеси	2,78	2,70	2,70	2,76	2,70	2,70	2,78	2,70	2,70	2,78	2,70	2,70
Объемный вес минеральной смеси	2,14	2,10	2,05	2,25	2,13	2,13	2,11	2,10	2,03	2,23	2,14	2,11
Пористость минеральной смеси	23,00	22,2	24,10	18,5	21,10	21,10	24,10	22,2	24,80	19,80	20,20	21,80
Ориентировочное количество битума	9,14	8,99	9,99	6,99	8,42	8,42	9,71	8,99	10,38	7,55	8,07	8,78

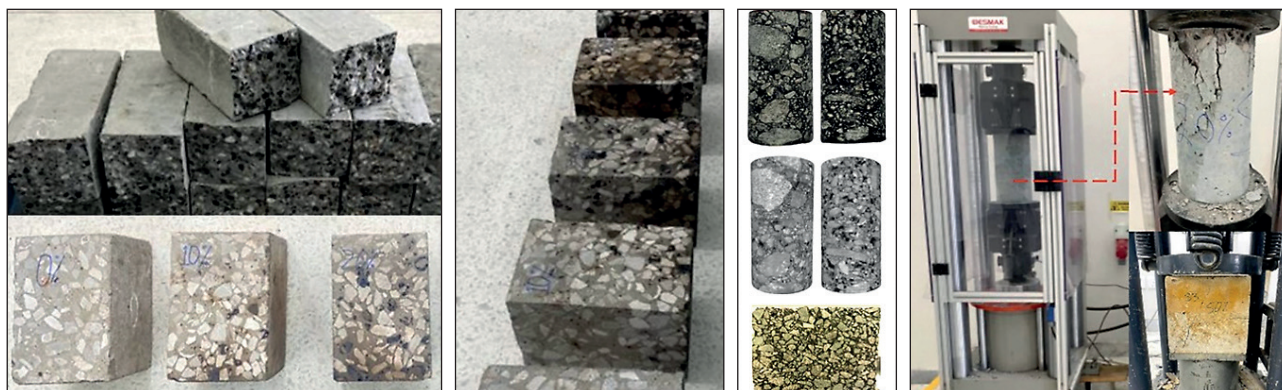


Рис. 6. Испытание образцов асфальтобетона на временное сопротивление сжатию

После приготовления и остывания образцов производился обмер, взвешивание их, определение удельного веса, объемного веса и остаточной пористости [14–16].

Удельный вес образцов определялся по формуле [13]:

$$D_a = \frac{(n + 100)D_n}{100\Delta + nD_n},$$

где n – процент битума в смеси, а Δ – удельный вес его.

Объемный вес образцов определялся делением веса на объем [13, 14].

Остаточная пористость определялась по формуле [13]:

$$A_a = 100 \left(1 - \frac{R_a}{D_a} \right).$$

Образцы перед испытанием на временное сопротивление сжатию выдерживались 4 часа в термостате при определенной температуре и затем уже испытывались на гидравлическом прессе (рис. 6) [17–20].

Испытание на водопроницаемость производилось на приборе ВИП-1 следующим образом: сначала образец подвергался действию напора воды в 0,5 атм. в течение 1 часа, а затем через каждый час давление увеличивалось на 0,5 атмосфер, пока не достигало 2,0 атмосфер [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Рассматривая результаты испытаний на временное сопротивление сжатию и водопроницаемость в табл. 8, находим оптимальное количество битума для каждого рецепта. Результаты испытаний сведены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты испытаний рецептов на временное сопротивление сжатию и водопроницаемость

№ рецептов	Количество битума в %	Удельный вес асфальтобетонной массы	Объемный вес асфальтобетонной массы	Остаточная пористость асфальтобетонной массы	Водопроницаемость в %	Временное сопротивление сжатию				Водопроницаемость			
						При температуре – 20°С	При температуре – 50°С	При температуре – 70°С	Толщина обработки в см	При 0,5 атм. В течение 1 часа	При 1,0 атм. В течение 1 часа	При 1,5 атм. В течение 1 часа	При 2,0 атм. В течение 1 часа
1	10	2,39	2,28	4,50	–	28,04	–	–	2,95	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Появилась вода около зажима
1	9,5	2,41	2,26	6,20	–	29,70	18,60	–	2,50	Вода около зажима	Вода около зажима	Вода прошла	Вода не прошла
1	9,0	2,42	2,27	6,20	0,65	34,34	14,40	15,00	2,48	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	*
1	8,5	2,44	2,21	9,50	–	33,78	18,10	–	2,25	*	*	Вода прошла	–
1	8,0	2,46	2,21	10,80	–	32,31	20,20	–	2,71	Вода прошла	–	–	–
1-а	9,5	2,35	2,31	1,70	–	31,35	–	–	3,24	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла
1-а	8,5	2,38	2,24	5,90	–	43,60	33,00	–	2,91	*	*	Вода прошла	–
1-а	8,0	2,40	2,25	6,3	–	51,10	–	–	2,61	*	*	Вода не прошла	Вода прошла в трещину
1-а	7,5	2,41	2,18	9,5	–	54,90	36,80	–	3,17	*	*	*	Вода прошла
1-а	7,0	2,43	1,98	18,5	–	28,60	13,80	–	2,88	Вода прошла	–	–	–
1-б	9,5	2,35	2,16	8,1	–	31,00	18,80	–	3,24	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла
1-б	9,0	2,37	2,23	5,9	–	36,40	29,10	–	3,10	Вода прошла	–	–	–
1-б	8,5	2,38	2,17	8,8	–	31,86	24,00	–	3,01	*	Вода прошла	Вода прошла	Вода прошла
1-б	8,0	2,40	2,09	3,1	–	34,80	15,00	–	2,43	*	–	–	–
1-б	7,5	2,41	2,07	14,1	–	34,10	17,90	–	2,96	*	–	–	–
2	7,5	2,46	2,28	7,3	–	26,53	10,00	–	2,73	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	–
2	7,0	2,48	2,25	9,3	–	26,90	20,30	–	2,85	*	*	*	–
2	6,5	2,49	2,20	11,6	–	37,99	23,45	–	2,66	*	*	Появилась капля у кольца	Появилась капля у кольца
2	6,0	2,51	2,19	12,7	–	31,36	23,00	–	2,71	Вода прошла у кольца	–	–	–

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

№ ре- цептов	Коли- чество битума в %	Удель- ный вес асфаль- тобето- тонной массы	Объ- емный вес ас- фальто- бетонной массы	Остаточ- ная по- ристость асфаль- тобето- тонной массы	Водо- прони- цаемость в %	Временное сопротивление сжатию				Водопроницаемость			
						При темпе- ратуре – 20°С	При темпе- ратуре – 50°С	При темпе- ратуре – 70°С	Толщина обработ- ки в см	При 0,5 атм. В течение 1 часа	При 1,0 атм. В течение 1 часа	При 1,5 атм. В течение 1 часа	При 2,0 атм. В течение 1 часа
2-а	7,5	2,42	2,34	3,3	–	35,40	33,50	–	3,12	*	*	*	*
2-а	7,0	2,43	2,29	5,4	–	35,90	23,40	–	2,82	*	*	*	Появилась вода в трещине
2-а	6,5	2,45	2,28	6,9	–	32,90	23,10	–	3,06	*	*	*	Вода прошла
2-а	6,0	2,47	2,10	15,10	–	37,28	10,60	–	2,64	Вода про- шла	–	–	–
2-б	8,5	2,38	2,23	6,3	–	30,60	20,50	–	3,16	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода прошла
2-б	8,0	2,40	2,23	6,6	–	32,61	13,60	–	3,31	*	*	*	Вода не прошла
2-б	7,5	2,41	2,20	8,7	–	39,60	13,50	–	2,70	Вода прошла	–	–	–
2-б	7,0	2,43	2,22	8,7	–	26,70	16,60	–	3,51	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода прошла
3	10,0	2,39	2,27	5,13	–	25,29	–	–	2,47	*	*	*	*
3	9,5	2,41	2,17	9,98	–	25,70	–	–	2,19	*	Появилась капля в тре- щине	–	–
3	9,0	2,42	2,16	10,70	–	25,23	9,90	–	2,17	Появилась капля у кольца	Появилась капля в трещине	–	–
3	8,5	2,44	2,17	11,70	–	29,60	19,23	–	2,79	*	Вода прошла	–	–
3	8,0	2,46	2,18	11,06	–	33,50	15,90	–	2,63	Вода прошла	–	–	–
3	7,5	2,47	2,20	10,90	–	39,50	20,61	–	3,15	Вода не прошла	Вода прошла	–	–
3	7,0	2,49	2,07	16,90	–	30,50	15,50	–	2,46	Вода прошла	–	–	–
3-а	9,0	2,37	2,27	4,20	–	39,40	38,70	–	3,08	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла
3-а	8,5	2,38	2,27	4,60	–	38,50	33,60	–	2,99	*	*	*	*
3-а	8,0	2,40	2,24	6,70	–	51,20	23,20	–	2,41	Вода прошла	–	–	–
3-а	7,5	2,41	2,23	7,30	0,65	57,30	37,70	15,50	3,29	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла
3-а	7,0	2,43	2,14	11,60	–	50,50	32,0	–	2,61	*	*	*	*
3-б	6,5	2,45	1,94	18,60	–	38,33	12,6	–	2,66	Вода прошла	–	–	–
3-б	10,0	2,34	2,17	7,30	1,15	33,60	20,60	16,20	2,80	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла
3-б	9,5	2,35	2,17	7,70	–	34,00	22,20	–	2,96	Вода прошла	–	–	–
3-б	9,0	2,36	2,14	9,30	–	36,00	23,30	–	2,97	*	–	–	–
3-б	8,5	2,38	2,14	10,00	–	39,50	23,00	–	2,96	*	–	–	–
4	8,0	2,46	2,30	6,5	–	25,20	–	–	2,80	Вода не прошла	Вода не прошла	–	–
4	7,5	2,47	2,28	7,7	–	24,85	–	–	2,75	*	Вода прошла	–	–
4	7,0	2,49	2,22	10,8	–	27,85	11,71	–	2,26	Вода прошла у кольца	–	–	–
4	6,5	2,51	2,16	13,90	–	27,97	16,00	–	2,66	Вода прошла	–	–	–
4	6,0	2,53	2,18	13,80	–	34,11	10,21	–	2,66	*	–	–	–
4	5,5	2,54	2,04	19,70	–	21,60	9,6	–	3,21	*	–	–	–
4-а	8,0	2,49	2,31	3,65	–	26,30	–	–	3,66	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла
4-а	7,0	2,43	2,28	6,20	–	34,75	19,0	–	2,51	Вода про- шла	–	–	–
4-а	6,5	2,45	2,25	8,00	–	36,64	32,10	–	2,12	*	–	–	–
4-а	6,0	2,47	2,20	10,90	–	39,82	21,00	–	3,50	*	–	–	–
4-б	8,0	2,40	2,28	5,00	–	23,20	22,00	–	3,36	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла
4-б	7,5	2,42	2,19	9,50	–	31,00	20,40	–	3,42	*	*	*	*
4-б	7,0	2,43	2,16	11,10	–	31,90	14,00	–	3,52	Вода прошла	–	–	–
4-б	6,5	2,45	2,12	12,70	–	27,80	11,80	–	3,37	*	–	–	–

Сравнивая рецепты, подобранные лабораторным методом (№ 1, 2, 1-а, 1-б и 2-б), с рецептами, подобранными по кривым Циата (3, 4, 3-а, 4-а, 3-б и 4-б), можно сделать следующие выводы:

1. Мелкозернистые асфальтовые смеси, подобранные по кривым Циата (рецепты № 3, 3-а и 3-б) с различными заполнителями, получились более высокого качества, чем аналогичные смеси, подобранные по лабораторному методу (рецепты №№ 1, 1-а и 1-б).

2. Среднезернистые асфальтобетонные смеси, подобранные лабораторным методом с различными заполнителями (рецепты № 2 и 2-б), получились более высокие по качеству, чем аналогичные смеси, подобранные по кривым Циата (рецепты № 4 и 4-б). Исключением из этого является рецепт № 4-а, который по качеству получился более высоким, чем рецепт № 2-а, подобранный лабораторным методом.

3. Большинство асфальтобетонных смесей, подобранных по кривым Циата, имеют меньшее оптимальное количество битума, чем аналогичные асфальтобетонные смеси, подобранные по лабораторному методу (табл. 9), за исключением рецептов (№ 1-а, 3-а и 2-б, 4-б).

Обращает внимание большая остаточная пористость асфальтобетонных смесей, подобранных по кривым Циата по сравнению с аналогичными смесями, подобранных по лабораторному методу, что объясняется, по-видимому, следующими причинами: а) меньшим количеством битума; б) неоднородностью асфальтовой смеси, которая дает резкие колебания объемных весов образцов, что, в свою очередь, влияет на остаточную пористость; в) по-видимому, тем, что остаточная пористость по вышеуказанной формуле получается преувеличенной.

Пористая микро- и наноструктура наиболее качественных образцов асфальтобетона также была подвергнута анализу методом растрового электронного микроскопа (SEM). Анализ пористых структур с использованием SEM коррелирует с результатами, полученными в лабораторных условиях (рис. 7).

Таблица 9

Оптимальное количество битума по разным рецептам

№ рецептов	1	2	3	4	1-а	2-а	3-а	4-а	1-б	2-б	3-б	4-б
Количество битума в %	9,0	6,5	7,5	6,0	7,5	7,0	7,5	6,0	9,0	7,5	8,5	7,5

Примечание: 1. Для рецепта № 1-б выбрано оптимальное количество битума, равное 9,0%, исходя из временного сопротивления сжатию образцов, по водопроницаемости же следовало бы выбрать 9,5%.

2. Для рецепта № 2-б выбрано оптимальное количество битума, равное 7,5%, при котором асфальтобетон имеет наибольшее временное сопротивление сжатию. Водопроницаемость асфальтобетона при этом количестве битума объясняется малой толщиной плиты.

3. Для рецепта № 3-б выбрано оптимальное количество битума, равное 8,5%, так как при этом количестве битума асфальтобетон имеет наибольшее временное сопротивление сжатию. Если же исходить из водопроницаемости, то следовало бы считать оптимальным количество битума 10,0%.

Влияние различных заполнителей на качество асфальтобетона

Из рассмотрения табл. 8 видно, что мелкозернистый асфальтобетон, приготовленный с известняковым заполнителем по рецептам № 1-а и 3-а, имеет более высокое качество, чем мелкозернистые асфальтобетоны, приготовленные с лессом и цементом в качестве заполнителя, т.е. по рецептам № 1-б, 3-б, 1 и 3. Сравнивая же мелкозернистый асфальтобетон, приготовленный с лессом (рецепты № 1 и 3-б) с аналогичным асфальтобетоном, приготовленным с цементом (рецепты № 1 и 3), замечаем, что по временному сопротивлению сжатию первый выше по качеству, чем второй, но по водонепроницаемости он хуже второго.

Рассматривая табл. 8, видим, что среднезернистый асфальтобетон, подобранный по лабораторному методу и приготовленный с лессом по рецепту № 2-б, имеет наибольшее временное сопротивление сжатию, затем идет асфальтобетон, приготовленный с цементом по рецепту № 2, и на последнем месте асфальтобетон, приготовленный с известняковым заполнителем по рецепту № 2-а. Но по водонепроницаемости на первом месте стоит асфальтобетон, приготовленный с известняковым заполнителем (по рецепту № 2-а), затем идет асфальтобетон, приготовленный с цементом по рецепту № 2, и на последнем месте асфальтобетон, приготовленный с лессом по рецепту № 2-б.

Переходя к анализу среднезернистого асфальтобетона, приготовленного по рецептам № 4, 4-а и 4-б, подобранным по кривым Циата с различными заполнителями, замечаем, что по временному сопротивлению сжатию лучшим является асфальтобетон, приготовленный с известняком по рецепту № 4-а, затем идет асфальтобетон, приготовленный с цементом по рецепту № 4, и на последнем месте стоит асфальтобетон, приготовленный с лессом по рецепту № 4-б.

По водонепроницаемости лучшим оказался асфальтобетон, приготовленный с лессом по рецепту № 4-б, что объясняется большим на 1% количеством битума по сравнению с асфальтобетоном, пригото-

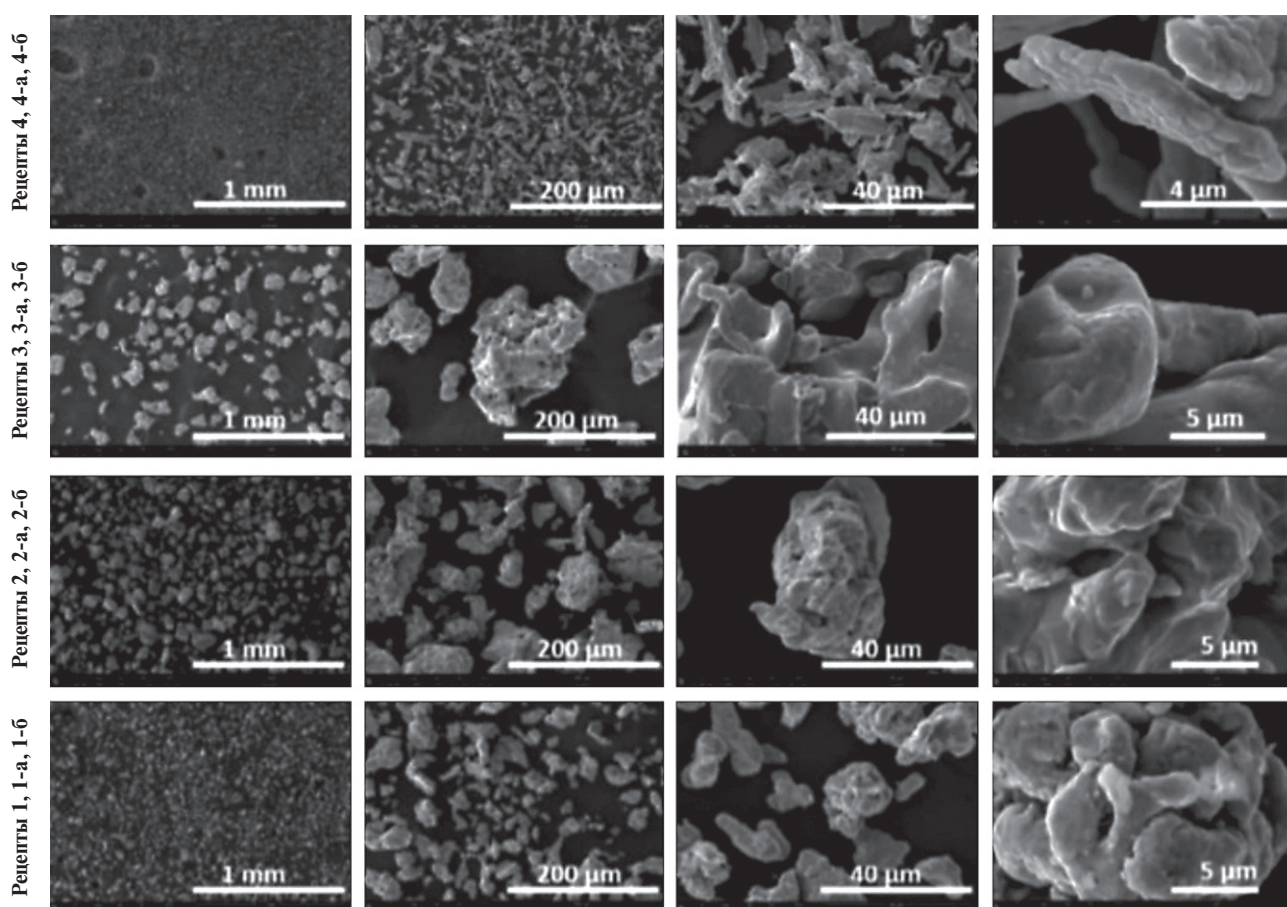


Рис. 7. SEM – изображения структуры образцов асфальтобетона

ленным с известняковым заполнителем по рецепту № 4-а и с цементом по рецепту № 4, и поэтому не может считаться преимуществом лесса.

Учитывая особую важность водонепроницаемости асфальтобетона, предназначенного для облицовки каналов, необходимо из вышеизложенного сделать следующие выводы:

1. Лучшим заполнителем для асфальтобетона является молотый известняк, так как он дает более высокие качества асфальтобетона, чем другие заполнители. Особенно резкое повышение качества известняковый заполнитель дает в мелкозернистом асфальтобетоне.

2. Цемент и лесс как заполнители стоят на втором месте и дают асфальтобетон, по качеству почти аналогичный, но с тенденцией повышения качества асфальтобетона при применении цемента в качестве заполнителя.

Влияние шымкентского битума и его смеси с актауским на качество асфальтобетона

Для приготовления асфальтобетона с шымкентским битумом и его смесью с актауским были вы-

браны рецепты № 1, 3-а и 3-б, т.е. на каждый заполнитель по одному рецепту.

Рецепты типа мелкозернистого асфальтобетона были выбраны из тех соображений, что они, имея большее количество битума по сравнению со среднезернистым асфальтобетоном, покажут более резкое влияние шымкентского битума и его смеси на качество асфальтобетона.

Результаты испытаний асфальтобетона, приготовленного по этим рецептам, показаны в табл. 10.

Из табл. 10 видно, что лучшего качества асфальтобетон получается с актауским битумом и худшего качества с шымкентским битумом, что, по-видимому, объясняется химическими и физическими свойствами шымкентских битумов.

Добавление небольшого количества шымкентского битума (23%) к актаускому (75%) резко понижает качество асфальтобетона, хотя последний по качеству немного лучше, чем асфальтобетон, приготовленный с чистым шымкентским битумом.

Необходимо отметить, что и здесь подтверждается заранее сделанный вывод об известняке как о лучшем заполнителе для мелкозернистого асфальтобетона по сравнению с цементом и лессом.

Влияние температуры на качество асфальтобетона

Как видно из табл. 8 и 10, с повышением температуры сильно понижается временное сопротивление сжатию асфальтобетона. С повышением температуры с 20 до 50°C временное сопротивление сжатию резко понижается, а с повышением до 70°C менее резко (рецепт № 1 с 9,0% битума, рецепт № 3-б с 10% битума из табл. 8).

Приняв временное сопротивление сжатию асфальтобетона при 20°C за 100% и выразив временное сопротивление сжатию при 50°C в % к первому, получим следующие данные для рецептов с оптимальными количествами битума (табл. 11).

Из табл. 11 видно, что асфальтобетон, приготовленный с цементом, дает понижение временного сопротивления сжатию при 50°C на 70–38%: приготовленный с известняком – на 47–33%, и приготовленный с лессом – на 66–20%.

Таким образом, наименьшее колебание временного сопротивления сжатию дает асфальтобетон, приготовленный с известняком, что лишний раз подтверждает вывод об известняке как о лучшем заполнителе из исследуемых в этой работе заполнителей.

В отношении же влияния количества битума на временное сопротивление сжатию асфальтобетона при температуре 50°C выводов сделать нельзя, так как в табл. 8 получены противоречивые данные и этот вопрос требует дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. Шымкентский битум по своим свойствам не удовлетворяет техническим требованиям, предъявляемым к битумам, применяемым для асфальтобетона (малая дуктильность и высокая пенетрация). Но на основании этого нельзя сделать вывода о невозможности получить более доброкачественный битум из шымкентских нефтей, поэтому шымкентские битумы подлежат дальнейшему изучению при условии изменения технологического процесса их производства.

2. Шымкентский битум мало пригоден для приготовления асфальтобетона, так как он почти на 50% понижает качество асфальтобетона по сравнению с актауским битумом.

3. Качество шымкентского битума можно повысить добавкой к нему сравнительно большого количества актауского битума, но экономически это

Таблица 10

Результаты испытаний асфальтобетона

№ рецептов	Наименование битума	Количество битума в %	Удельный вес асфальтобетонной смеси	Объемный вес асфальтобетона	Остаточная пористость асфальтобетонной смеси	Водопоглощаемость в %	Время сопротивления сжатию, в кг/см ²		Водопроницаемость				
							При 20°C	При 50°C	Толщина образца	При 0,5 атм. давлении в течение 1,0 часа	При 1,0 атм. давлении в течение 1,0 часа	При 1,5 атм. давлении в течение 1,0 часа	При 2,0 атм. давлении в течение 1,0 часа
1	Актауский	9,0	2,42	2,27	6,20	0,65	34,34	14,40	2,48	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода прошла
2	Шымкентский	9,0	2,42	2,22	8,30	–	17,40	6,10	3,60	*	Вода прошла	–	–
3	Смесь битума	9,0	2,42	2,13	12,00	–	18,80	13,00	3,12	*	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла
3-а	Актауский	7,5	2,41	2,23	7,50	0,65	57,30	36,70	3,29	*	*	*	*
3-б	Шымкентский	7,5	2,41	2,19	9,10	–	29,60	11,40	3,08	*	*	*	*
3-а	Смесь битума	7,5	2,41	2,18	9,50	–	34,00	20,60	3,16	Вода прошла	–	–	–
3-б	Актауский	10,0	2,34	2,17	7,30	1,15	33,50	20,60	2,80	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла	Вода не прошла
3-б	Шымкентский	10,0	2,34	2,21	5,60	–	19,90	13,00	3,22	*	*	*	–
3-б	Смесь битума	10,0	2,34	2,20	6,00	–	25,00	20,10	3,43	*	*	–	–

Таблица 11

Рецепты с оптимальными количествами битума

№ рецептов	Наименование заполнителя	% битума	Временное сопротивление сжатию			
			При температуре 20°С		При температуре 50°С	
			кг/см ²	%	кг/см ²	%
1	Цемент	9,0	34,34	100	14,40	42
2-а	Известь	7,5	54,90	100	36,80	67
1-б	Лесс	9,0	36,40	100	29,10	80
2	Цемент	6,5	37,99	100	23,45	62
2-а	Известь	7,0	35,90	100	23,40	65
2-б	Лесс	7,5	39,60	100	13,50	34
3	Цемент	7,5	38,50	100	20,61	54
3-а	Известь	7,5	57,30	100	36,70	64
3-б	Лесс	8,5	39,50	100	23,00	58
4	Цемент	6,0	34,11	100	10,21	30
4-а	Известь	6,0	39,82	100	21,00	53
4-б	Лесс	7,5	31,00	100	20,40	66

невыгодно, так как от этого незначительно повышается качество асфальтобетона.

4. Лучшим заполнителем для асфальтобетона является молотый известняк, так как он дает более высокое качество асфальтобетону, чем другие заполнители. Особенно резкое повышение качества асфальтобетона молотый известняк дает в мелкозернистом асфальтобетоне.

5. Цемент и лесс как заполнители стоят на втором месте и дают асфальтобетон, по качеству почти аналогичный, но с тенденцией повышения качества асфальтобетона при применении цемента в качестве заполнителя.

6. Повышение температуры с 20 до 50°С резко понижает временное сопротивление сжатию асфальтобетона и менее резко с повышением от 50 до 70°С. Наименьшее колебание временного сопротивления сжатию с повышением температуры дает асфальтобетон, приготовленный с молотым известняком в качестве заполнителя.

7. В отношении методов подбора необходимо сделать следующий вывод: подбор мелкозернистого асфальтобетона лучше производить по кривым Циата, а подбор среднезернистого асфальтобетона – по лабораторному методу, так как при этом получается более доброкачественный асфальтобетон.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Petrushevich V. V. Study of the Influence of the Composition of Hydrophobic Preventive “Protect-01” on the Physical and Mechanical Properties of Asphalt Concrete Pavement Materials. *Science & Technique*. 2023; 22(4): 294–300. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2023-22-4-294-300>

2. Moldamuratov Z.N., Iglukov A.A., Sennikov M.N., Madaliyeva E.B., Turalina M.T. Irrigation channel lining using shotcrete with additives. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(3): 227–240. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-227-240>

3. Garbuz A. Yu., & Talalaeva V. F. Repair technology of canal concrete lining with bitumen-polymer mastic. *Land Reclamation and Hydraulic Engineering*. 2021; (3). <https://doi.org/10.31774/2712-9357-2021-11-3-299-313>

4. Fahmi A., Yarishah J.D., & Mansoub F.H. Examining fundamental problems of APC canal concrete lining and strategies to solve them. *Indian Journal of Science and Technology*. 2015; 8(23). <https://doi.org/10.17485/ijst/2015/v8i23/74066>

5. Moldamuratov Z.N., Ussenkulov Z.A., Yeskermessov Z.E., Shanshabayev N.A., Bapanova Zh.Zh., Nogaibekova M.T., Joldassov, S.K. Experimental study of the effect of surfactants and water-cement ratio on abrasion resistance of hydraulic concretes. *Rasayan Journal of Chemistry*. 2023; 16(3): 1116–1126. <http://doi.org/10.31788/RJC.2023.1638391>
6. Morgado F., Lopes G. J., de Brito J., & Feiteira J. Portuguese Irrigation Canals: Lining Solutions, Anomalies, and Rehabilitation. *Journal of Performance of Constructed Facilities*. 2012; 26(4): 507–515. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)cf.1943-5509.0000230](https://doi.org/10.1061/(asce)cf.1943-5509.0000230)
7. Ahmadi H., Rahimi H., & Abdollahi J. Optimizing the location of contraction-expansion joints in concrete canal lining. *Irrigation and Drainage*. 2009; 58(1): 116–125. <https://doi.org/10.1002/ird.401>
8. Moldamuratov Z.N., Imambayeva R.S., Imambaev N.S., Iglikov A.A., Tattibayev S.Zh. Polymer concrete production technology with improved characteristics based on furfural for use in hydraulic engineering construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(4): 306–318. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-4-306-318>
9. Salmasi F., Khatibi R., & Nourani B. Investigating reduction of uplift forces by longitudinal drains with underlined canals. *ISH Journal of Hydraulic Engineering*. 2018; 24(1): 81–91. <https://doi.org/10.1080/09715010.2017.1350605>
10. Akkuzu E. Usefulness of Empirical Equations in Assessing Canal Losses through Seepage in Concrete-Lined Canal. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*. 2012; 138(5): 455–460. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ir.1943-4774.0000414](https://doi.org/10.1061/(asce)ir.1943-4774.0000414)
11. Swamee P. K., Mishra G. C., & Chahar B. R. Design of Minimum Seepage Loss Canal Sections. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*. 2000; 126(1): 28–32. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9437\(2000\)126:1\(28\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9437(2000)126:1(28))
12. Jakiyayev B.D., Moldamuratov Z.N., Bayaliyeva G.M., Ussenbayev B.U., Yeskermessov Z.E. Study of local erosion and development of effective structures of transverse bank protection structures. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*. 2021; 9(3): 457–473. <http://dx.doi.org/10.21533/pen.v9i3.2191>
13. Wachyan E., & Rushton K. R. Water losses from irrigation canals. *Journal of Hydrology*. 1987; 92(3–4): 275–288. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(87\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0022-1694(87)90018-7)
14. Albayati A. H. A review of rutting in asphalt concrete pavement. *Open Engineering. De Gruyter Open Ltd*. 2023. <https://doi.org/10.1515/eng-2022-0463>
15. Joumblat R., Al Basiouni Al Masri Z., Al Khateeb G., Elkordi A., El Tallis A. R., & Absi J. State-of-the-Art Review on Permanent Deformation Characterization of Asphalt Concrete Pavements. *Sustainability (Switzerland)*. MDPI. 2023. <https://doi.org/10.3390/su15021166>
16. Kabdushev A.A., Agzamov F.A., Manapbayev B.Zh., Moldamuratov Z.N. Microstructural analysis of strain-resistant cement designed for well construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(6): 564–573. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-6-564-573>
17. Li Y., & Yang N. An Improved Crack Identification Method for Asphalt Concrete Pavement. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2023; 13(15). <https://doi.org/10.3390/app13158696>
18. Gorbachev A. A., Vorobyov A. A., Pokrovskaya O. D., & Kukushkina Ya. V. Analysis of the physical qualities of asphalt concrete pavement samples and determination of their own resonant characteristics. *International Journal of Advanced Studies*. 2023; 13(1): 212–228. <https://doi.org/10.12731/2227-930x-2023-13-1-212-228>
19. Suleimenov Z.T., Sagyndykov A.A., Moldamuratov Z.N., Bayaliyeva G.M., Alimbayeva Z.B. High-strength wall ceramics based on phosphorus slag and bentonite clay. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 11–17. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-11-17>
20. Karthikeyan K., Kothandaraman S., & Sarang G. Perspectives on the utilization of reclaimed asphalt pavement in concrete pavement construction: A critical review. *Case Studies in Construction Materials*. 2023; 19. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02242>
21. Evangelista L., & de Brito J. Mechanical behaviour of concrete made with fine recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Composites*. 2007; 29(5): 397–401. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.004>
22. Lukashovich V. N., & Lukashovich O. D. Modification of conditions and properties of dispersed reinforcing fiber during construction and operation of asphalt concrete pavements. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo Arkhitekturno-Stroitel'nogo Universiteta. Journal of Construction and Architecture*. 2023; 25(3): 185–196. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2023-25-3-185-196>
23. Manapbayev B., Alimbayev B., Amanbayev E., Kabdushev A., Moldamuratov Z. Study of internal corrosion on the turning angles in steel pipes. *E3S Web of Conferences*. 2021; 225: 01004. <https://doi.org/10.1051/e3s-conf/202122501004>
24. Zhuang S., Wang J., Li M., Yang C., Chen J., Zhang X., Ren J. Rutting and Fatigue Resistance of High-Modulus Asphalt Mixture Considering the Combined Effects of Moisture Content and Temperature. *Buildings*. 2023; 13(7). <https://doi.org/10.3390/buildings13071608>

25. Lv S., Liu C., Chen D., Zheng J., You Z., & You L. Normalization of fatigue characteristics for asphalt mixtures under different stress states. *Construction and Building Materials*. 2018; 177: 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.109>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Молдамуратов Жангазы Нуржанович – PhD, профессор-исследователь факультета общего строительства, Международная образовательная корпорация, Алматы, Казахстан, доцент высшей школы передовых цифровых технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия, zhangam_n@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4573-1179>

Исмаилова Айганым Бахтияровна – PhD, ассоциированный профессор факультета строительных технологий, инфраструктуры и менеджмента, Международная образовательная корпорация, Алматы, Казахстан, i-smile@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4234-0615>

Тухтамишева Айнура Зокировна – PhD, ассоциированный профессор факультета строительных технологий, инфраструктуры и менеджмента, Международная образовательная корпорация, Алматы, Казахстан, aynurjan_kz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8945-3783>

Ескермесов Жандос Елеукенович – PhD, доцент кафедры «Строительство и производство материалов», Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан, jake_19_84@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6464-2748>

Рахимов Мурат Аманжолович – кандидат технических наук, профессор кафедры «Строительные материалы и технологии», Карагандинский технический университет имени А. Сагинова, Караганда, Казахстан, rahimov67@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8523-5292>

ВКЛАД АВТОРОВ

Молдамуратов Ж.Н. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; научное редактирование текста; итоговые выводы.

Исмаилова А.Б. – написание статьи, научное редактирование текста, выявление зависимостей.

Тухтамишева А.З. – подготовка образцов, написание статьи, обработка экспериментальных данных; накопление материала.

Ескермесов Ж.Е. – постановка расчетных задач, анализ результатов исследований.

Рахимов М.А. – проведение литературного обзора; проведение экспериментальной части исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 11.03.2024; одобрена после рецензирования 08.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-140-151>

CC BY 4.0

Hydrophobization of concrete and aerated concrete by impregnation with calcium polysulfide

Ismail Aleksandrovich Massalimov^{1,3*} , Burkhan Ismailovich Massalimov² , Bulat Salavatovich Akhmetshin¹ , Azat Nailevich Khusainov¹ , Shodi Sangalievich Mustafakulov¹, Akhat Gazizyanovich Mustafin¹ 

¹ Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

² The Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences (LPI RAS), Moscow, Russia

³ Institute of herbicides and plant growth regulators of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan, Ufa, Russia

* Corresponding author: e-mail: ismail_mass@mail.ru

ABSTRACT

Introduction. A method for protecting concrete and aerated concrete by treatment with a calcium polysulfide-based solution is considered. The solution penetrates into the pores of the materials and, after drying, forms a water-repellent nanoscale layer, protecting the material from water penetration. This ultra-thin layer is formed as a result of the destruction of calcium polysulfide molecules while drying the impregnating solution and gives the material hydrophobic properties. The paper presents research results of the properties and composition of the forming protective layer and its effect on water penetration into the materials. **Materials and methods.** In the article authors present data on water penetration into the studied concrete and aerated concrete samples, the size and composition of the hydrophobic agent using laser and X-ray diffraction, ultraviolet spectroscopy, as well as using visual research methods, including electron microscopy. **Results.** It has been revealed that the hydrophobic surface is formed from a mixture of sulfur and calcium carbonate. It is shown that concrete and aerated concrete impregnated with a calcium polysulfide-based solution acquires pronounced water-repellent properties, expressed in contact angles corresponding to superhydrophobic surfaces. The presence of sulfur was established by ultraviolet spectroscopy, and force microscopy showed the formation of nanocomposite particles from sulfur and calcium compounds. X-ray phase analysis showed that the protective layer deposited on the surface of the materials consists of sulfur nanoparticles (65%), as well as nanoparticles of calcium compounds – vaterite (21%) and calcite (13%). Surface treatment of concrete with a sprayer leads to a decrease in water absorption from 5.4% to 3.1%, and in the case of treatment by immersion to a value of 1.5%, while the use of preliminary vacuuming before immersion of the samples allows achieving a water absorption parameter of 0.9%. It is shown that impregnation with preliminary vacuuming leads to water absorption values of less than 1%, which indicates the practical water impermeability of samples of full-scale products (concrete curbs and pipes). **Discussion.** It is noted that during surface treatment of aerated concrete with a sprayer, a chemically resistant superhydrophobic layer in the form of a nanocomposite is being formed, which penetrates to a depth of 3–3.5 cm, reliably protecting the material from water and chemical penetration. Surface treatment is effective in cases where objects (facades, above-ground structural elements, etc.) are exposed to water in the form of rain. Treatment of concrete products by immersion and immersion treatment with vacuuming can be carried out in harsh cases of constant water exposure (underground utilities, tunnels, manholes). **Conclusions.** The limitation of water penetration, and in some cases the absence of water in the pores of building materials impregnated with calcium polysulfide, indicate the preservation of substance, since water is a carrier of substances that destroy concrete and aerated concrete. Accordingly, there is no destructive effect from freezing of water in the pores of such materials as a result of the formation of a nano-sized coating of sulfur particles. Comparison of the results for aerated concrete shows that it acquires superhydrophobic properties, which indicates its excellent modification and expands the possibilities of its use. The data observed for concrete products indicate that after treatment with a calcium polysulfide-based solution, they can be used under conditions of long-term and constant exposure to water.

KEYWORDS: polysulfide, solution, sulfur, nanoparticle, concrete, aerated concrete, water absorption, hydrophobicity, coating.

ACKNOWLEDGMENT: The work was carried out with the support of the Research Center of the Republic of Bashkortostan (contract No. TsPD-ML-4/RF-23).

FOR CITATION:

Massalimov I.A., Massalimov B.I., Akhmetshin B.S., Khusainov A.N., Mustafakulov Sh.S., Mustafin A.G. Hydrophobization of concrete and aerated concrete by impregnation with calcium polysulfide. *Nanotechnologies in construction*. 2024; 16(2): 140–151. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-140-151>. – EDN: ALVEGU.

© Massalimov I.A., Massalimov B.I., Akhmetshin B.S., Khusainov A.N., Mustafakulov Sh.S., Mustafin A.G., 2024

INTRODUCTION: LITERATURE REVIEW

The task of creating reliable protective coatings that increase the durability of concrete, brick structures (walls, piles, bridges, arched ceilings, tunnels, troughs, culverts, manholes, paving and road slabs, curbs, etc.) operating under the influence of atmospheric factors and groundwater is relevant. Concrete and brick have been used for many years to create industrial and civil construction projects; the decisive factor for their use was their high strength and relatively low cost. The problem of durability of these materials lies in the hydrophilicity and porosity of most materials, the deterioration of their properties under environmental influence.

The durability of a material is determined by its ability to withstand atmospheric effects, chemical effects, the ability to maintain its original shape under the effects of wear or impact, and the suitability to retain its performance characteristics when in use under various external conditions [1–6].

One of the promising strategies for increasing the durability of concrete is to make it hydrophobic. Water ingress is a serious threat to concrete, which can worsen or cause freeze-thaw problems, erosion, and corrosion. Water ingress into the material can be reduced by imparting hydrophobic properties to the material. Ion exchange between the environment and the material occurs through an aqueous medium, which can be prevented by reducing water intake. Thus, the durability of concrete can be increased by preventing water from entering the concrete pores. Polymer coatings and hydrophobic fillers are two main methods for making concrete hydrophobic. In recent years, silane and siloxane have been widely used as surface treatment agents for concrete [7]. One of the main causes of concrete deterioration is the presence of sulfate or chloride ions in the aqueous environment. Sulfate (or chloride) action is also a major chemical factor leading to concrete deterioration. This is due to reactions between sulfate ions and chloride ions with hydration products and the formation of soluble compounds. As a result of the ingress of areas where sulfate ions and chloride ions have penetrated, they are partially decalcified, resulting in weakening of the concrete [8, 9].

The freezing of water in concrete pores has been a matter of serious concern for many years, so problems closely related to the presence of water in concrete have been studied for decades [10, 11]. Ice formations occur in the capillaries of the cement paste at lower temperatures. In order to withstand the 9% increase in volume as a result of freezing of a given volume, excess water is expelled during freezing, which will cause hydraulic pressure [12]. Although the freeze-thaw mechanism requires further study, the main factor is the ingress of water into the concrete pores, which increase in volume upon freezing. The most destructive effect is caused by the ingress of water

into the concrete combined with frost and temperature fluctuations. By freezing and thawing regularly, the water in the concrete pores literally tears it apart from the inside, leading to loss of tightness, and then destruction of the entire structure. Thus, one solution that gets to the root of the freeze-thaw problem is to reduce water ingress.

In [13, 14], they divided hydrophobic concrete into three categories: external coating, external membrane, and mixing cement components using a hydrophobic filler. External coating and membrane represent surface treatment of concrete substrates by immersion, brushing, and/or spraying as a coating. It can be formed from polymers, silane, or siloxane-based additives [15]. In most mixing methods, hydrophobic additives are mixed with other concrete ingredients during the casting process. S. Wong et al. [16] concluded that some typical hydrophobic agents are fatty acids, vegetable oils, animal fats, wax emulsions, hydrocarbons, silanes, and siloxanes, as well as some patented additives containing their combinations. Various types of hydrophobic concrete have been developed and studied. Silanes, siloxanes, and their combinations are the most widely used coating agents. They penetrate into the pores of the concrete in liquid form and react with the concrete to form a resin covering the open surfaces. Flores-Vivian et al. [17] used siloxane emulsions with and without particles as non-volatile organic compound coatings for concrete and described the hydrophobic chemical effects of this concrete. Horgnies and Chen [18] first obtained an integrated microtextured superhydrophobic surface, and they found that removing siloxane residues from the mold can alter the hydration of the concrete surface. Duan et al. [19] obtained a hydrophobic geopolymer based on alkali activation and hydrophobic modification of metakaolin. They applied a hydrophobic modifier to the surface of the geopolymer to create waterproof layers. Gong et al. [20] investigated the application of a silicon-organic hydrophobic agent to the surface of vitrified microspheres and recommended mixing with cement. The results showed that it is effective in reducing water absorption, permeability, and wettability. Weishaupt et al. [21] developed a hydrophobic agent based on a silane-siloxane copolymer, specifically for high-performance concrete, which exhibits lower water penetration than concrete without water-repellent additives. It is not yet on the market due to the high content of the active ingredient (31 vol.%) in the aqueous solution. A new method was proposed by Evgenia et al. [22] to improve the hydro-physical properties of aerated concrete by the joint application of waterproofing additives in the form of bitumen and fly ash granules. They showed that residual moisture decreases by 30%, and water absorption and capillary leakage are reduced by 38–39% and 30–32%, respectively. Liu et al. [23] investigated the effect of the hydrophobic surface of silanes on the freeze-thaw problem and pointed out the hydrophobic mechanism

of silane application. Capillary absorption is an unsaturated transport process driven by capillary forces [24], which is a thermodynamically spontaneous process at a contact angle less than 90° . The hydrophobic surface was achieved due to the molecular attraction between the liquid and the concrete substrate, accompanied by capillary rise and a concave meniscus. Junaydi et al. [25] noted that superhydrophobic concrete coatings are easier to form by adding nanoparticles to the existing formulation to create the necessary roughness. They chose rice husk ash as the commercial nanoparticles for creating a superhydrophobic coating.

Thus, increasing the durability and reliability of road structures operating under the influence of mechanical and atmospheric factors is usually achieved by the use of various protective coatings – paints, silicon-organic coatings, and various types of penetrating impregnations. The main disadvantage of paint and silicon-organic coatings is the short life of the protective coatings themselves. In all above-ground objects, there are structural elements exposed to intense moisture and groundwater: foundation blocks, troughs, manholes, sections of basement walls, piles, arches, ceilings, curbs, paving slabs, elements of bridge structures, culverts, etc. Their protection cannot be achieved by forming a thin film of the protective compound on the surface of the material; materials that deeply penetrate deep into the material and protect it from water penetration in the presence of constant water are needed. In these cases, various binders are used (polymer, organosilicon, liquid glass, molten sulfur, etc.). Each of the listed materials has its own disadvantages. For example, organic and organosilicon compounds, despite their high efficiency at the beginning of their service life, gradually undergo degradation and lose their protective functions. Thus, currently, there is no universal method suitable for ensuring long-term protection of building materials from water penetration under conditions of its constant presence.

In addition to the listed methods of long-term protection of building materials, promising compositions for surface application have been proposed – penetron, xypex, etc. [26–30]. The action of these compounds is as follows: after application, these compounds react with the concrete material, and as a result, crystals grow in the pores of the concrete. After a certain time (several months), part of the pore space is filled with the grown crystals, resulting in a significant increase in the strength and water repellency of the concrete. However, the widespread use of such materials is limited by their relatively high cost. It should also be noted that these materials are suitable for protecting only one type of building material – concrete.

As an alternative means of long-term protection of building materials, a new method for treating the porous surfaces of building materials with a sulfur-containing

compound based on polysulfides is proposed. The developed impregnating compound based on sulfur provides protection of building materials from atmospheric influences and aggressive environments for a long time. The technology of treatment of structural elements and products is simple and accessible: like most paints, they are applied by brush, pouring, spraying, immersion at any positive temperatures.

The fundamental novelty of the proposed solution lies in the fact that hydrophobization is achieved by using a material of inorganic nature – sulfur. The presence of sulfur in the pores of building materials imparts water-repellent properties to them for a long time – unlike organic paints. The originality of the approach lies in the fact that at the impregnation stage, a water-soluble substance is used, in the composition of which polysulfide molecules get into the smallest pores of the material. At the drying stage, this substance decomposes, and an insoluble in water (hydrophobic) layer of elemental sulfur is deposited on the surface of the pores.

Earlier, a method of hydrophobization with a calcium polysulfide-based composition was proposed [31–33], and the advantages and disadvantages of the synthesis of each were discussed. In this work, we present the results obtained for calcium polysulfide for two materials (concrete, aerated concrete), compare the hydrophobic effects and water absorption coefficients obtained for two full-scale products (concrete curbs and pipes).

METHODS AND MATERIALS

For testing the hydrophobic properties of calcium polysulfide solutions, B20 concrete with a density of 2300 kg/m^3 was used. To test the hydrophobic properties of calcium polysulfide solutions, aerated concrete (autoclaved cellular concrete) was used, manufactured according to GOST 31360-2007 RF with a density of 0.673 kg/m^3 .

Processing of concrete and aerated concrete samples was carried out in three ways: treatment with a sprayer, treatment by immersion in a solution for 4 hours, and treatment by immersion with vacuuming for 1 hour. In the case of sprayer treatment, the product is treated in such a way that the impregnating solution covers the entire surface. Then we leave the sample for a while to allow the solution to be absorbed into the surface of the product, but not to dry. Then, over the wet surface, a second treatment is carried out in the same way as in the first case. The treatment process is repeated three times, then the product is left for natural drying for 10 days. Immersion treatment in a bath is carried out by immersing the products, so that the product is completely covered with the impregnating solution, holding it in the bath for 4 hours, then removing the product and transporting it for natural drying. Full-scale products are treated using a winch:

the products are immersed in the bath with the help of a winch, and after treatment the winch removes the products, and they are transported by electric car for natural drying. Immersion treatment with vacuuming is carried out as follows: the products are placed in a bath, the bath is tightly closed with a lid having two tubes – one for the vacuum pump and the other for the ingress of the polysulfide solution. In the first stage, the products are placed in an empty bath, then the bath is closed with a lid and the vacuum pump is turned on until a pressure of $0.1 \cdot P_{\text{atm}}$ is reached, where P_{atm} is the atmospheric pressure. Then the bath is filled with the polysulfide solution and left for 1 hour. Immersion and removal of the products is carried out with the help of a winch.

For the treatment of building materials, an impregnating solution based on calcium polysulfide with a density of $\rho = 1.27 \text{ g/cm}^3$ was used, prepared using sulfur ground in a disintegrator and calcium oxide using a thermochemical reaction at 98°C . Images of particles were obtained with an optical microscope MIKMED-5, manufactured by “LOMO”, Russia. Particle size measurements were carried out using a Shimadzu SALT 7101 laser analyzer, and integral and differential particle size distributions were measured. To determine the size and shape of micro- and/or nanoscale particles, an FEI Helios 660 scanning electron microscope (SEM) was used. For SEM imaging, the powder samples were deposited onto hastelloy substrates with conductive tape attached and a titanium layer $\approx 15 \text{ nm}$ thick was deposited by magnetron sputtering at pressures above 10^{-2} Torr . Ultraviolet spectra (UV spectra) of solutions were recorded on a Shimadzu UV-2600 double-beam spectrophotometer, which allows measurements in the spectral range of $185\div 900 \text{ nm}$. To determine the contact wetting angle, the image of a drop on the surface was projected onto a screen and the wetting angle was determined using a protractor.

RESULTS

From the point of view of chemical structure, hydrophobic (non-polar) molecules are those that do not contain chemical groups capable of forming hydrogen bonds with water. From the point of view of physics and thermodynamics, the surface tension of a drop will be more favorable than its spreading over the surface. Since the liquid is in the form of a drop, it will expend less energy to bind with its surrounding reality.

At the same time, hydrophilicity is a characteristic of the intensity of molecular interaction of a substance with water, the ability to absorb water well, as well as high wettability of surfaces by water. Hydrophilicity is exhibited by substances with ionic crystal lattices (oxides, hydroxides, silicates, sulfates, phosphates, clays, glasses, and others). The causes of hydrophilicity are associated with the presence of polar groups in the molecules of hydrophiles. Between these polar groups and the polar groups of the solvent, orientational forces arise, resulting in interaction. For this reason, most building materials (concrete, brick, aerated concrete, limestone, clays, etc.) are hydrophilic and need protection.

The hydrophobicity of surfaces is studied by measuring the contact (wetting) angle formed by a drop of liquid at the intersection of the three phases – liquid, gas, and solid. The wetting angle is a quantitative measure of the wetting of a solid by a liquid.

Figure 1 shows an image of the wetting angle of a hydrophobic and hydrophilic surface. By definition, solid surfaces with contact angles $\theta < 90^\circ$ are hydrophilic, and solid surfaces with contact angles $> 90^\circ$ are considered hydrophobic. When the contact angle of a surface reaches $> 150^\circ$, it can be called a superhydrophobic surface [34]. Currently, the contact angles of 90° and 150° are still mainly used to define the states of hydrophobicity and superhydrophobicity, respectively.

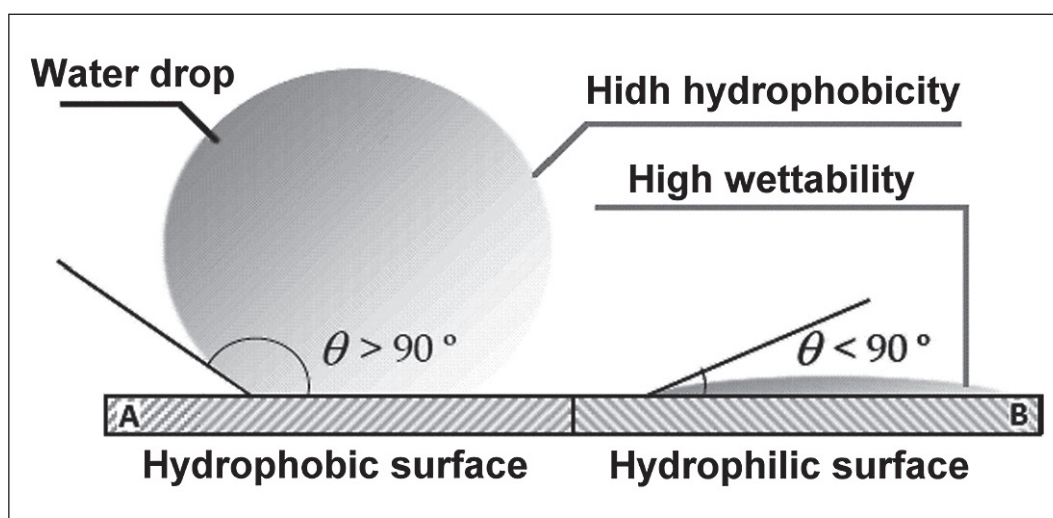


Fig. 1. Image of the contact angle of a hydrophobic and hydrophilic surface

In all works on the hydrophobization of building materials using polysulfide solutions, it is believed that nanoparticles of sulfur with a diameter of 20 nm are responsible for hydrophobization, and it is from these sulfur nanoparticles that a nanoscale surface is formed that protects the material from water penetration. From the calcium polysulfide solution, a solid component can be isolated by passing carbon dioxide through the volume of the solution. Particularly in the case of obtaining calcium carbonate and sulfur, the following reaction takes place [35]:



The precipitate formed by (1) was filtered, and X-ray analysis showed the presence of sulfur and calcium compounds (calcite and vaterite), see Fig. 2.

In addition, the calcium polysulfide solution was applied to a glass slide and left to dry (Fig. 3). In Fig. 3a, after 5 hours, we observe drops of calcium polysulfide, which after a day crystallized into elemental sulfur, calcite, and vaterite (Fig. 3b).

The mixture was then used to separately obtain powders of S and CaCO_3 . To separate the S particles from CaCO_3 , the precipitates were treated with hydrochloric acid, and sulfur – a yellow powder – was obtained on the filter. Measurement of the X-ray spectrum of this powder

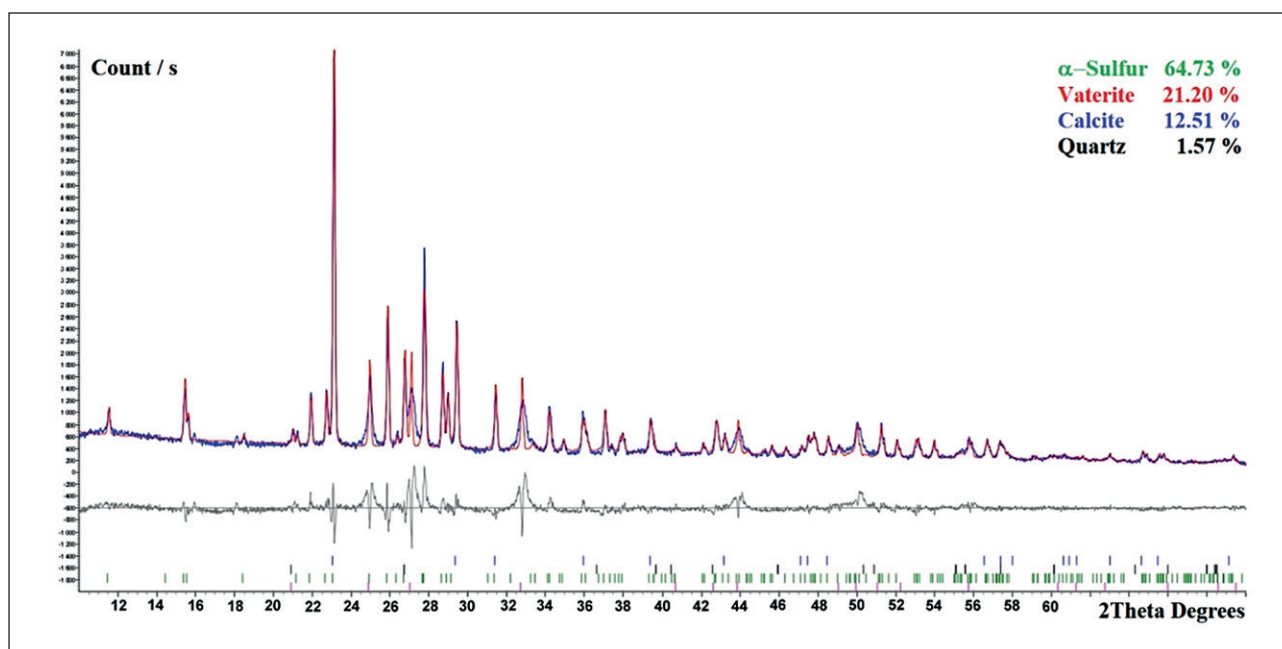


Fig. 2. X-ray diffractogram of a mixture of sulfur and calcium carbonate obtained by passing carbon dioxide through a calcium polysulfide solution

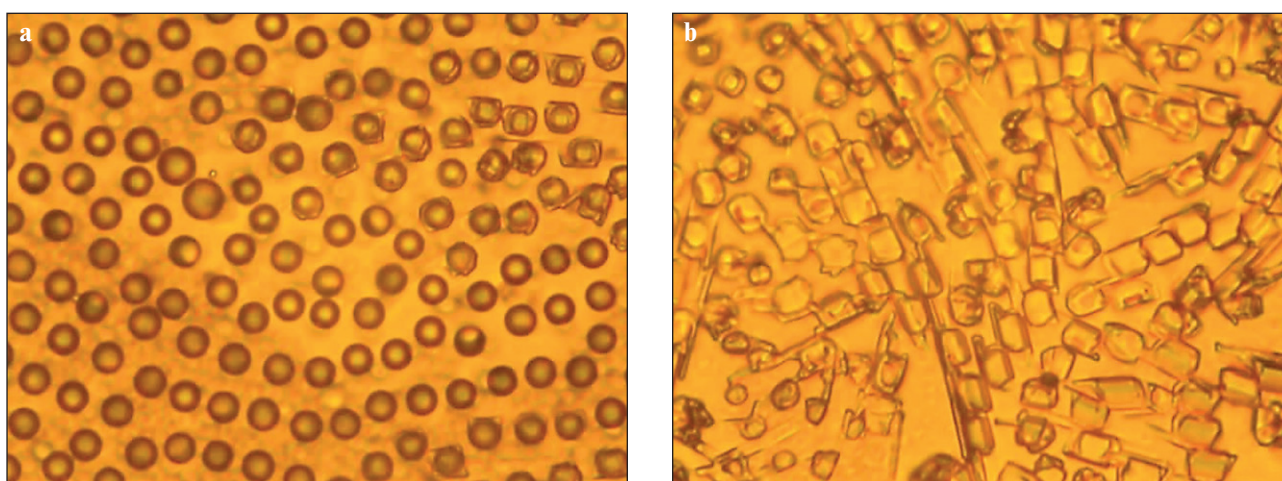


Fig. 3. 100x magnified image of droplets of calcium polysulfide (a) and crystallized materials (b) on a glass slide

showed that the spectrum belongs to orthorhombic sulfur (see Fig. 4a). Another way to confirm the presence of sulfur is to measure the ultraviolet spectrum, which is carried out in an aqueous medium by diluting the calcium polysulfide solution with water, thus in some sense repeating the formation of hydrophobic sulfur. The transition of polysulfide ions S_n^{-2} to the S_8 molecule is accompanied by the appearance of specific wave numbers of sulfur vibrations ($\lambda \approx 225$ nm and $\lambda \approx 385$ nm) in the UV spectra of aqueous solutions. These frequencies are detected in the solution up to sulfur concentrations in solutions of 0.002 g/l and can serve as an indicator of the presence of elemental sulfur in solutions (Fig. 4b).

The integral and differential particle size distribution of sulfur particles shown in Fig. 5a was measured in an aqueous medium, is in the range from 10 to 50 nm,

and has an average size of 20 nm. If sulfur particle measurements are performed by SEM, the image represents a mixture of enlarged micron-sized particles and sulfur nanoparticles (see Fig. 5b). Ultrasonic treatment in an aqueous medium destroys micron-sized particles into primary nanoparticles. In order to measure the distribution of a mixture of sulfur particles and calcium compounds, they were precipitated from a calcium polysulfide solution onto a glass substrate, after drying the solution, the solid residue was collected and analyzed by laser diffraction (Fig. 6a) and scanning electron microscopy (Fig. 6b).

The powder mixture of $CaCO_3$ from S had particle size distribution ranging from 20 nm to 200 nm with an average particle size of 50 nm (Fig. 6a). SEM images of the same $CaCO_3$ from S powder mixture showed a more or less homogeneous mass of fine particles (Fig. 6b).

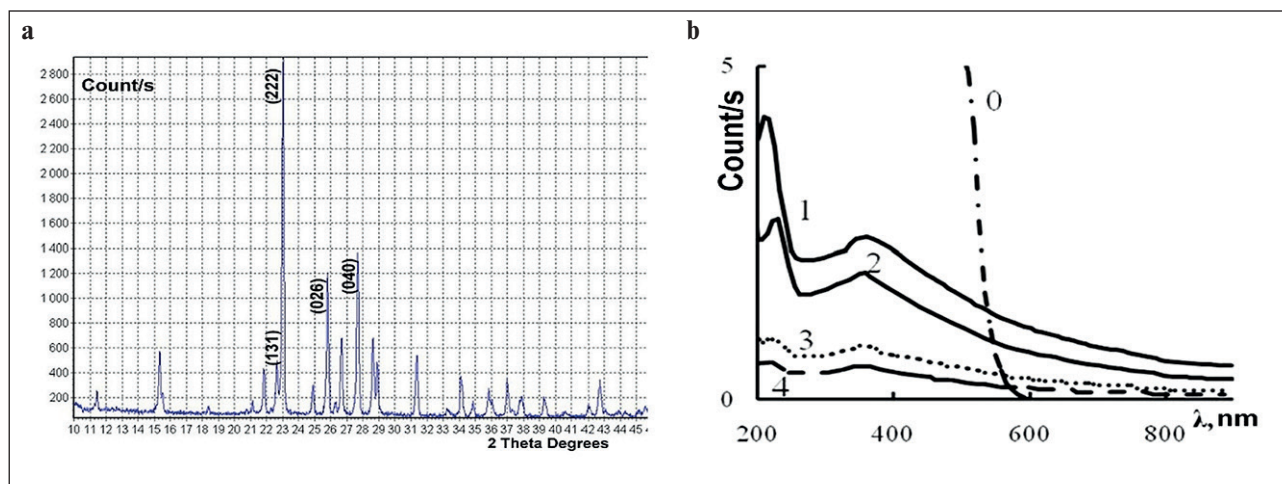


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of sulfur nanoparticles (a) and UV absorption spectra of colloidal sulfur particles in solution-suspensions (b): «0» – initial calcium polysulfide; «1» – diluted to 0.7%; «2» – to 0.4%; «3» – 0.04%; «4» – 0.02%

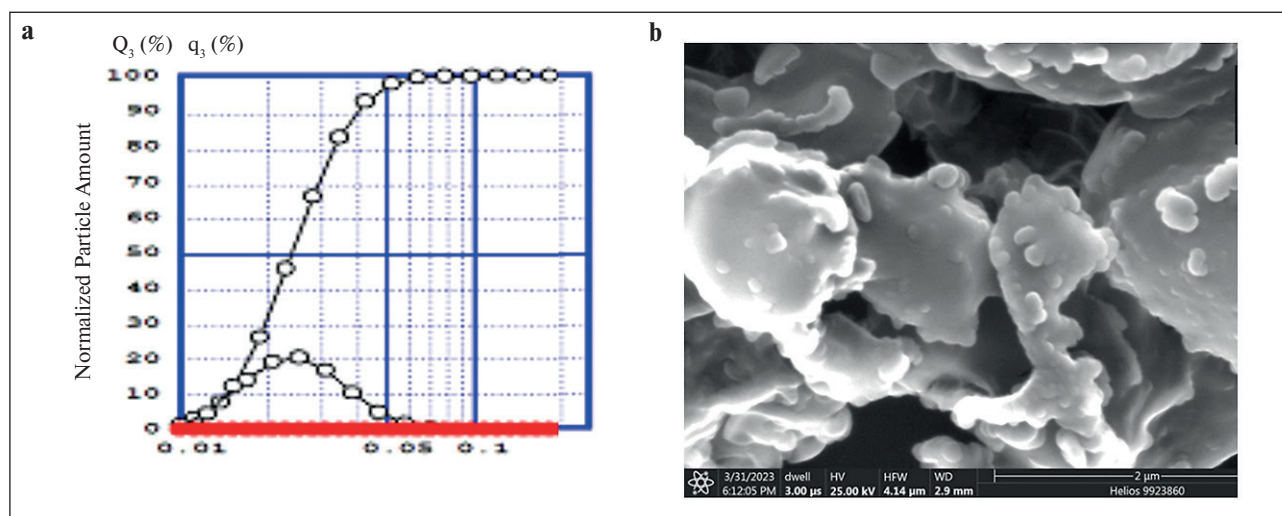


Fig. 5. Particle size distribution (a) and SEM image of particles of the prepared powder from sulfur hydrosols (b)

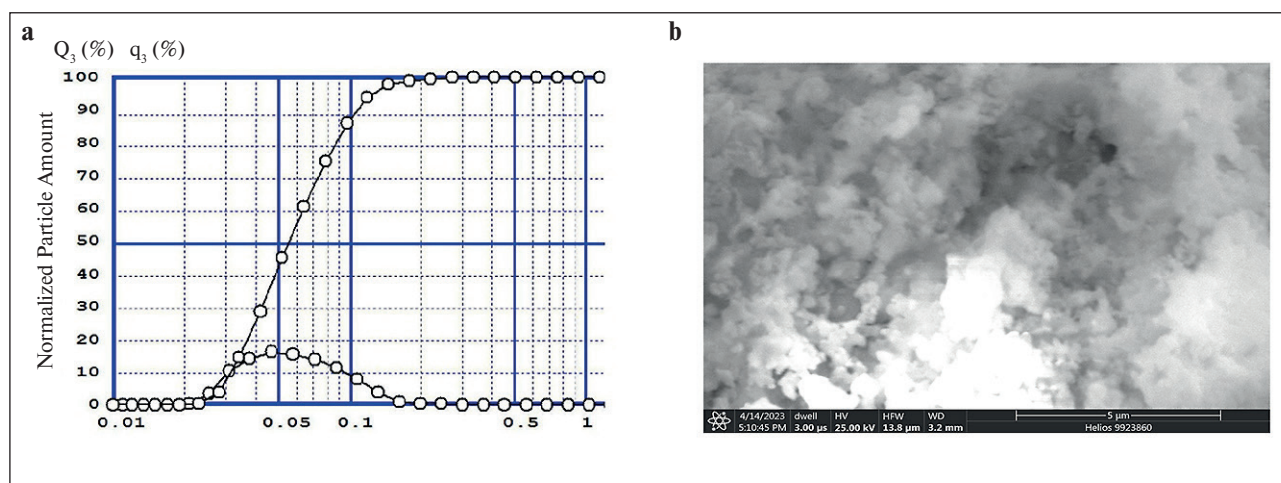


Fig. 6. Integral and differential particle size distribution precipitated from a solution of calcium polysulfide (a); and image obtained by scanning electron microscopy of a mixture of S and CaCO₃ particles (b)

To separate the CaCO₃ particles from S, the precipitates were treated with a mixture of hydrazine hydrate and monoethanolamine, according to [36]. As a result of separation from sulfur, a white powder was obtained, which, according to Fig. 2, was a mixture of witherite and calcite. These three powders (a mixture of S and CaCO₃ nanopowders, and individual S and CaCO₃ nanopowders) were tested for hydrophobicity by pressing them to form surfaces and placing a water droplet on them. In all three cases, it was found that the surfaces were hydrophobic (Fig. 7). Thus, water droplets on the surfaces of the obtained nanosulfur (a), calcium carbonate nanoparticles (b), and a mixture of S and CaCO₃ nanoparticles (c) indicate that these powders form water-repellent surfaces.

Measurements of the contact angle of water droplets yielded the following results: 140° ± 3° for compacted surfaces of sulfur nanoparticle samples, 147° ± 3° for surfaces of calcium carbonate nanoparticle samples, and 133° ± 3° for surfaces of the S and CaCO₃ mixture. Sulfur is known to be hydrophobic, while the mineral calcite is hydrophilic. The observed hydrophobic properties of sulfur surfaces in this work are understandable. The hydrophobic prop-

erties of the mixture of S and CaCO₃ nanoparticles are also understandable: in the sulfur nanocomposite, sulfur predominates over calcium compounds, likely exhibiting the hydrophobic properties of sulfur. The hydrophobic properties of calcium carbonate nanoparticle are due to the adsorption of neonol molecules at 0.5%, which appeared in the calcium carbonate powders when separated from nanosulfur. The observed values of the contact angle of water droplets indicate that the aforementioned surfaces are close to angles corresponding to superhydrophobic surfaces.

To determine the nature of hydrophobicity during the treatment of materials with polysulfide solutions, the appearance of droplets applied to the surface of concrete and aerated concrete was investigated.

In Fig. 8, an image of water droplets on an untreated concrete sample (a) and on a concrete sample treated with a solution based on polysulfide calcium is presented. In Fig. 8a, the result of water treatment of the concrete sample is visible, where water droplets are absorbed by the concrete immediately after application, indicating the concrete surface is hydrophilic. A different scenario

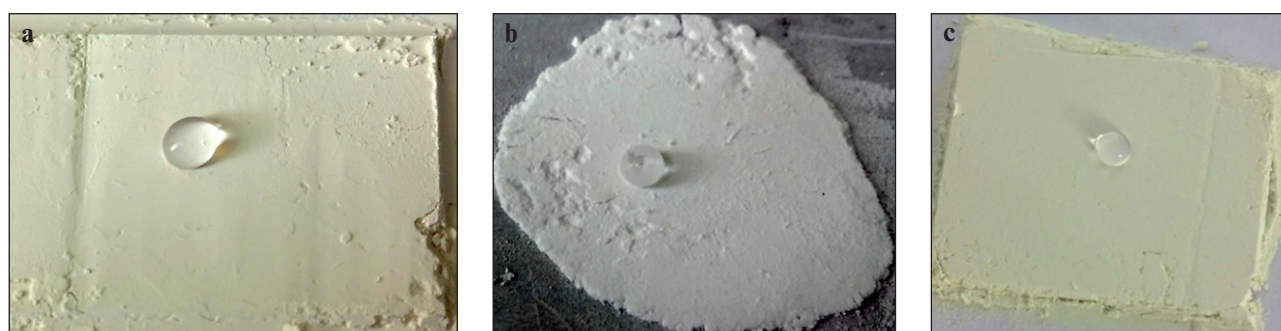


Fig. 7. Image of water droplets on pressed surfaces consisting of: a – nanosulfur; b – calcium carbonate nanopowder; c – S and CaCO₃ nanocomposite

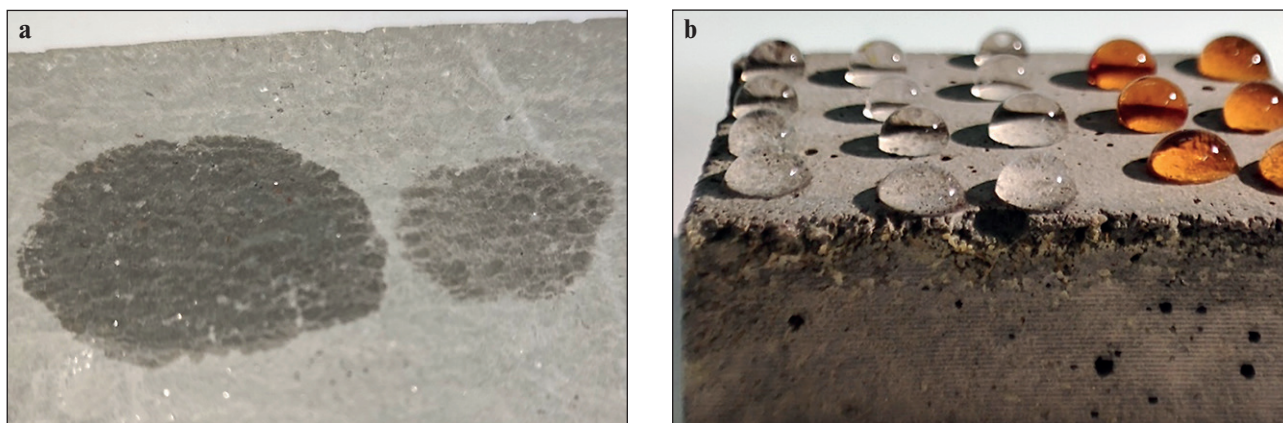


Fig. 8. Image of water droplets on an untreated concrete sample (a) and on a sample treated with calcium polysulfide based composition (b)

is observed for the concrete sample treated with a polysulfide calcium-based solution (see Fig. 8b) – colored and uncolored water droplets are observed on the surface of the concrete before drying, indicating that the surface becomes hydrophobic after treatment. The water droplet forms a semi-spherical shape on the surface of the concrete, slightly flattened due to gravity, but not wetting the concrete surface.

Fig. 9 shows the image of water droplets on an untreated aerated concrete sample (a) and on an aerated concrete sample treated with a polysulfide calcium-based

solution. We observe an even greater hydrophobic effect here. Additionally, the analysis of the droplet shape, which is close to spherical, indicates that the surface becomes superhydrophobic, meaning the contact angle exceeds 150° .

Since the treatment of concrete and aerated concrete affects their hydrophobicity, samples of these materials in the form of cubes with a cavity were made to test the hydrophobic effect (see Fig. 10). These samples were dried and treated with a polysulfide calcium-based solution, and then dried again.



Fig. 9. Image of water drops on an untreated aerated concrete sample (a) and on a sample of aerated concrete treated with a composition based on calcium polysulfide (b), and colored drop (c)

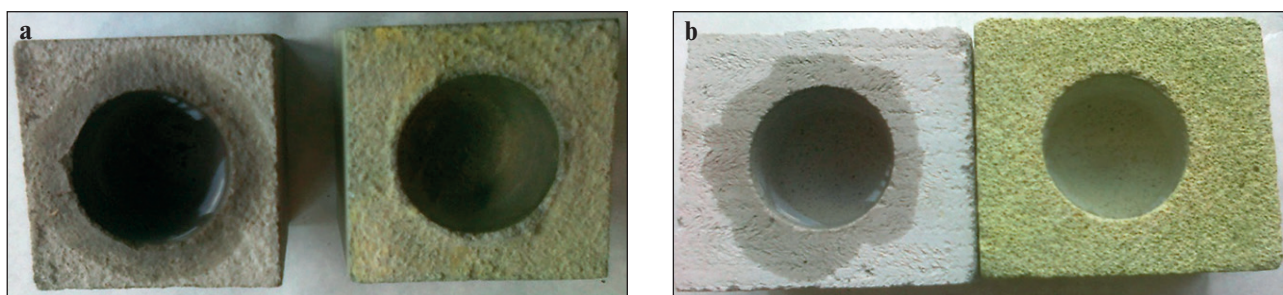


Fig. 10. Image of untreated (left) and treated (right, having a green tint) samples of concrete (a); aerated concrete (b) with a composition based on calcium polysulfide

Next, the voids in the samples were filled with water, and the behavior of the samples over time was observed. It was found that the untreated samples of concrete and aerated concrete became wet with water and after a certain period of time, they began to allow water to pass through. At the same time, the treated samples of concrete and aerated concrete did not become wet with water; the water level in them remained constant, and any change in the water level was only due to evaporation. Thus, the treatment of concrete and aerated concrete with a composition based on calcium polysulfide leads to their hydrophobization, preventing water from penetrating through the concrete and even through porous aerated concrete. Can the mentioned hydrophobization method be used in practice? For this purpose, two types of concrete products were impregnated: concrete curb and concrete pipe (see Fig. 11a and 11b). For this purpose, a metallic tank was prepared into which the test products were immersed, and a scheme for pre-vacuuming the products was also provided.

Impregnation was carried out by three methods: spraying, immersion for 4 hours, and immersion with pre-vacuuming of the product. In the case of spraying, the product is treated to ensure that the impregnating solution covers the entire surface, allowing it to penetrate into the surface of the product. The process is repeated three

times, and then the product is left for natural drying for 10 days. Immersion treatment involves immersing the products for 4 hours, then removing them (Fig. 11d) using a winch and transporting them for natural drying. Immersion treatment with vacuuming is conducted as follows: the products are placed in the tank, the tank is tightly closed with a lid having two pipes – one for the vacuum pump and the other for introducing the polysulfide solution. At the first stage, the products are placed in an empty tank, then the tank is closed with a lid, and the vacuum pump is turned on for 30 minutes. Then the polysulfide solution is introduced and left for 1 hour. The test results of concrete pipes and curbs are presented in Table 1.

For the initial water absorption parameter value, which is 5.4% for the concrete curb, treatment with spraying reduces it to 3.1%, immersion in the tank for 4 hours results in 1.5%, and immersion treatment with pre-vacuuming gives a value of 0.9%. For the concrete pipe with a water absorption of 5.8%, the corresponding values for spraying treatment are 3.5%, for simple immersion treatment, we obtain 2.0%, and when vacuuming is applied, we achieve a corresponding parameter of 0.8%. In both cases, spraying treatment reduces water absorption by 1.7 times, immersion treatment reduces water absorption to a value of 3–3.6 times, and finally, immersion treatment with vacuuming decreases it by 8–9 times.



Fig. 11. Scheme of treatment with polysulfide solutions (a–d) for concrete curbs and pipes using an impregnation tank

Table 1

Water absorption of natural concrete products before and after treatment with polysulfide solution

Product Type	Standard Definition	Maximum Allowable Parameter According to Standard, %	Initial Sample, %	Treatment by Spraying, %	Immersion Treatment for 4 Hours, %	Immersion Treatment with Pre-Vacuuming, %
Concrete Curb	GOST 12730.3-2020	6	5.4	3.1	1.5	0.9
Concrete Pipe	GOST 6482-2011	6	5.8	3.5	2.0	0.8

CONCLUSIONS

1. Treatment with a solution based on calcium polysulfide of concrete and aerated concrete has been considered, resulting in the penetration of molecules into the finest pores of the material, followed by their destruction, forming a nanoscale layer on the surface that protects against water penetration into the material pores.

2. It has been established that the impregnating solution has high penetrating ability and penetrates into the finest pores of the materials, forming a hydrophobic layer of sulfur nanoparticles and calcium carbonates, which creates opportunities for forming hydrophobic and superhydrophobic surfaces.

3. X-ray phase analysis has shown that the protective layer deposited on the surface of concrete and aerated concrete consists of sulfur nanoparticles, as well as nanoparticles of calcium compounds – vaterite and calcite, ranging in size from 20 nm to 200 nm. Ultraviolet spectroscopy has confirmed the presence of sulfur, and by X-ray diffractometry has shown the formation of nanoparticles of a composite from sulfur, vaterite, and calcite.

4. It has been shown that impregnation with pre-vacuuming leads to water absorption values of less than 1%, indicating practical water impermeability of natural products (concrete curbs and pipes).

5. Surface treatment of aerated concrete results in the formation of a chemically resistant superhydrophobic nanocomposite layer that penetrates to a sufficient depth, reliably protecting the material from water and chemical penetration.

6. Surface treatment methods, including spraying, immersion, and treatment with vacuuming, have been shown to be effective for concrete products, indicating that surface treatment by spraying can be applied for aerated concrete products, while immersion treatment can be used for concrete products exposed to constant water exposure.

7. The data obtained for concrete products indicate that after treatment with a solution based on calcium polysulfide, they can be used in conditions of prolonged and continuous water exposure in natural products for industrial and road construction, their protective properties are given by a hydrophobic nano-sized coating of sulfur particles in the pores of the material.

REFERENCES

1. Hilsdorf H., Kropp J. *Performance Criteria for Concrete Durability*. London: CRC Press; 1995. <https://doi.org/10.1201/9781482271522>
2. Jin V.L., Zhao Yu.H. *Durability of concrete structure*. Beijing: Science Press, 2002. – P. 29–34. <https://doi.org/10.52928/2070-1683-2022-32-14-45-50> (In Russian)
3. Mehta P.K., Monteiro P.J.M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. Third edition. NYC: Mc Graw Hill; 2006. ISBN: 0071462899, 9780071462891.
4. Orlovich R.B., Gorshkov A.S., Zimin S.S. Application of stones of high voidage in the facing layer of the multilayer walls. *Magazine of Civil Engineering*. 2013; 43(8): 14–23. <https://doi.org/10.5862/MCE.43.3>
5. Berkman A.S., Melnikova I.G. *Structure and frost resistance of wall materials*. M. L.: Gosstroyizdat. Leningrad branch; 1962. (In Russian)
6. Samofeev N.S. *Analysis of the condition, forecast and methods of increasing the durability of sand-lime bricks in the external walls of buildings*. Abstract for the candidate of technical sciences. Ufa; 2011. (In Russian)
7. Pan X., Shi Z., Shi C., Ling T.C., and Li N. A review on concrete surface treatment. Part I: Types and mechanisms. *Construction and Building Materials*. 2017; 132: 578–590. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025>
8. Winter N. Sulfate Attack in Concrete and Mortar. *Understanding Cement*. 2005. [Online]. Available: <http://www.understandingcement.com/sulfate.html#> [Accessed: 16-Jun-2018].
9. Shaly E.E., Kim L.V., Leonovich S.N. Reinforced concrete under the influence of carbonization and chloride aggression: a probabilistic model for calculating and forecasting service life. *Vestn. Belgorod State technol. University named after V.G. Shukhova*. 2018; 6: 5–14. https://doi.org/10.12737/article_5b115a5ef027c2.76676320 (In Russian)
10. Marchand J., Pigeon M., and Setzer M. J. *Freeze-Thaw Durability of Concrete*. Cleveland: CRC Press; 1999. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781482271553>.
11. Duan A., Tian Y., Dai J.G., and Jin W.L. A stochastic damage model for evaluating the internal deterioration of concrete due to freeze-thaw action. *Mater. Struct. Constr.* 2014; 47 (6): 1025–1039. <https://doi.org/https://doi.org/10.1617/s11527-013-0111-8>
12. Powers T., Willis T. The air requirement of frost resistant concrete. In: *86 Proceedings of the Twenty-Ninth Annual Meeting of the Highway Research Board Held at Washington, D.C.* December 13-16, 1949, 1950; 29: 184–211. Record URL: <https://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/hrbproceedings/29/29-010.pdf> [Accessed: 18-Mar-2024].

13. Basheer L., Kropp J., Cleland D.J. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Constr. Build. Mater.* 2001; 15: 93–103. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00058-1)
14. Muhammad N.Z., Keyvanfar A., Muhd M.Z., Shafaghat A., and Mirza J. Waterproof performance of concrete: A critical review on implemented approaches. *Constr. Build. Mater.* 2015; 101: 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.048>
15. de Vries I.J., Polder R.B. Hydrophobic treatment of concrete. *Constr. Build. Mater.* 1997; 11 (4): 259–265.
16. Wong H.S., Barakat R., Alhilali A., Saleh M., and Cheeseman C.R. Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash. *Cem. Concr. Res.* 2015; 70: 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.005>
17. Flores-Vivian I., Hejazi V., Kozhukhova M.I., Nosonovsky M., and Sobolev K. Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013; 5 (24): 13284–13294. <https://doi.org/10.1021/am404272v>
18. Horgnies M., Chen J.J. Superhydrophobic concrete surfaces with integrated microtexture. *Cem. Concr. Compos.* 2014; 52: 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.05.010>
19. Duan P., Yan C., Luo W., and Zhou W. A novel surface waterproof geopolymer derived from metakaolin by hydrophobic modification. *Mater. Lett.* 2016; 164: 172–175. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.006>
20. Gong J., Duan Z., Sun K., and Xiao M. Waterproof properties of thermal insulation mortar containing vitrified microsphere. *Constr. Build. Mater.* 2016; 123: 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.107>
21. Weisheit S., Unterberger S.H., Bader T., and Lackner R. Assessment of test methods for characterizing the hydrophobic nature of surface-treated High Performance Concrete. *Constr. Build. Mater.* 2016; 110: 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.010>
22. Evgeniya T. Develop an Efficient Method for Improving Hydrophysical Properties of Aerated Concrete Using Industrial Waste. *Procedia Engineering.* 2016; 153: 761–765. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.08.239>
23. Liu Z., Hansen W. Effect of hydrophobic surface treatment on freeze-thaw durability of concrete. *Cem. Concr. Compos.* 2016; 69: 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.03.001>
24. Han B., Zhang L., and Ou J. *Smart and Multifunctional Concrete Toward Sustainable Infrastructures*. NYC: Springer; 2017. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-4349-9>
25. Junaidi M.U.M., Ahmad N.N.R., Leo C.P., and Yee H.M. Near superhydrophobic coating synthesized from rice husk ash: Anti-fouling evaluation. *Prog. Org. Coatings.* 2016; 99: 140–146.
26. Zaikov D.N. New generation of Russian penetrating waterproofing materials. *Construction materials.* 2003; 12: 20–21. (In Russian)
27. Leushin V.Yu., Grigorieva I.A. An effective way to protect concrete and reinforced concrete structures: penetrating waterproofing. *BST: bulletin of construction technology.* 2010; 2 (906): 54–56. (In Russian)
28. Waterproofing “Lakhta” against the background of foreign analogues. *Construction materials.* 2002; 1: 6–7. (In Russian)
29. Avakyan R.A. Modern high-quality dry mixtures for waterproofing and sealing seams. *Construction materials.* 2005; 3: 40–42. (In Russian)
30. Temnikov Yu.N. Calmatron is a surefire remedy in the fight against water. *Construction materials.* 2002; 12: 42–43. (In Russian)
31. Massalimov I.A., Babkov V.V., Mustafin A.G. *Method of processing building materials*. RF Patent No. 2416589, 2009. Issued 04/20/2011. (In Russian)
32. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Mustafin A.G. Protection of Building Constructions with Sulfur Impregnating Solution. *Study of Civil Engineering and Architecture (SCEA).* 2013; 2(2): 19–24.
33. Massalimov I.A., Mustafin A.G., Chuikin A.E., Volgushev A.N., Khusainov A.N. Strengthening and increasing the water resistance of concrete with coatings based on nanosized sulphur. *Nanotechnologies in construction.* 2010; 2: 54–61.
34. Wang S., Liu K., Yao X., and Jiang L. Bioinspired surfaces with superwettability: New insight on theory, design, and applications. *Chem. Rev.* 2015; 115 (16): 8230–8293.
35. Massalimov I.A., Samsonov M.R., Akhmetshin B.S., Mustafin A.G., Burkitbaev M.M., Shalabaev Zh.S., Urakaev F.Kh. Co-precipitation from solutions of polysulfides of nanocomposites based on colloidal particles of sulfur and carbonates of alkaline earth metals. *Colloid Journal.* 2018; 80 (4): 424–434. (In Russian)
36. Kozlov I.A., Kuznetsov B.N. *Method for dissolving elemental sulfur*. RF Patent No. 2184077 dated June 27, 2002. (In Russian)

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ismail A. Massalimov – Dr. Sci. (Eng.), professor, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia; researcher, Institute of herbicides and plant growth regulators of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan, Ufa, Russia, ismail_mass@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4789-9469>

Burkhan I. Massalimov – junior researcher, Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences (LPI RAS), Moscow, Russia, b.massalimov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2456-5113>

Bulat S. Akhmetshin – researcher, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia, akhbulat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8849-402X>

Azat N. Khusainov – Cand. Sci. (Chem.), senior Researcher, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia, azatkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2812-8076>

Shodi S. Mustafakulov – Master's Degree student, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia, mustafusufzoda@gmail.com,

Akhat G. Mustafin – Dr. Sci. (Chem.), professor, Head of department, Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia, Россия, agmustafin@gmail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8342-8787>

AUTHORS' CONTRIBUTIONS

Ismail A. Massalimov – scientific guidance; setting goals and objectives of the study; development of research methodology; analysis of research results.

Burkhan I. Massalimov – carrying out the experimental part of the study; development of research methodology, preparation of translation into English;

Bulat S. Akhmetshin – conducting the experimental part of the study; processing results; graphical and tabular presentation of results.

Azat N. Khusainov – analysis of research results; graphical and tabular presentation of results.

Shodi S. Mustafakulov – synthesis of polysulfide solutions, carrying out the experimental part.

Akhat G. Mustafin – literature review; conducting the experimental part of the study; processing results; discussion of the original text.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 08.03.2024; approved after reviewing 05.04.2024; accepted for publication 10.04.2024.

Научная статья

УДК 699.826

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-140-151>

CC BY 4.0

Гидрофобизация бетона и газобетона пропиткой полисульфидом кальция

Исмаил Александрович Массалимов^{1,3*} , Бурхан Исмаилович Массалимов² ,
Булат Салаватович Ахметшин¹ , Азат Наилевич Хусаинов¹ , Шоди Сангалиевич Мустафакулов¹,
Ахат Газизьянович Мустафин¹ 

¹ Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева, РАН, Москва, Россия

³ Научно-исследовательский технологический институт гербицидов Академии наук Республики Башкортостан, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: ismail_mass@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. Рассмотрен метод защиты бетона и газобетона путем обработки раствором на основе полисульфида кальция, который проникает в поры материалов и после высыхания образует водоотталкивающий наноразмерный слой, предохраняющий материал от проникновения воды. Этот тончайший слой образуется в результате разрушения молекул полисульфида кальция в процессе высыхания пропиточного раствора и придает материалу гидрофобные свойства. В настоящей работе представлены результаты изучения свойств и состава образующегося защитного слоя и влияние его на проникновение воды в материалы. **Материалы и методы.** Представлены данные по проникновению воды в исследуемые образцы бетона и газобетона, размеры и состав гидрофобизатора с применением лазерной и рентгеновской дифракции, ультрафиолетовой спектроскопии, а также с применением методов визуального исследования, включая электронную микроскопию. **Результаты.** Выявлено, что гидрофобная поверхность образуется из смеси серы и карбоната кальция. Показано, что пропитанные раствором на основе полисульфида кальция бетон и газобетон приобретают ярко выраженные водоотталкивающие свойства, выражаемые в углах смачивания, соответствующих супергидрофобным поверхностям. Методом ультрафиолетовой спектроскопии установлено присутствие серы, а методом электронной микроскопии показано формирование частиц нанокompозита из серы и соединений кальция. Рентгенофазовым анализом показано, что защитный слой, осаждаемый на поверхности материалов, состоит из наночастиц серы (65%), а также из наночастиц соединений кальция – витерита (21%) и кальцита (13%). Поверхностная обработка бетона пульверизатором приводит к снижению водопоглощения с 5,4% до 3,1%, а в случае обработки погружением – до 1,5%, применение же предварительного вакуумирования перед погружением позволяет достигать параметру водопоглощения значения 0,9%. Показано, что пропитка с применением предварительного вакуумирования приводит к значениям водопоглощения менее 1%, что свидетельствует о практической водонепроницаемости образцов натуральных изделий (бетонные бордюры и трубы). **Обсуждение.** Отмечается, что при поверхностной обработке газобетона пульверизатором образуется химически стойкий супергидрофобный слой в виде нанокompозита, который проникает на глубину до 3–3,5 см и надежно защищает материал от проникновения воды и химических веществ. Поверхностная обработка эффективна в случае, когда объекты (фасады, наземные элементы конструкций и др.) подвергаются воздействию воды в режиме дождевания. Обработку бетонных изделий погружением и обработку погружением с применением вакуумирования можно производить в жестких случаях постоянного воздействия воды (подземные коммуникации, тоннели, колодцы). **Выводы.** Ограничение проникновения воды, а в некоторых случаях и отсутствие воды в порах строительных материалов, пропитанных полисульфидом кальция, означает сохранность материалов, так как исключается разрушающий эффект от замерзания воды в порах таких материалов в результате образования наноразмерного покрытия из частиц серы. Сопоставление результатов для газобетона показывает, что он приобретает супергидрофобные свойства, что расширяет возможности его использования. Данные, наблюдаемые для бетонных изделий, указывают, что после обработки раствором на основе полисульфида кальция их можно использовать в условиях длительного и постоянного воздействия воды.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полисульфид, раствор, сера, наночастица, бетон, газобетон, водопоглощение, гидрофобность, покрытие.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке НОЦ Республики Башкортостан (договор № ЦПД- МЛ-4/РФ-23).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Хусаинов А.Н., Мустафакулов Ш.С., Мустафин А.Г. Гидрофобизация бетона и газобетона пропиткой полисульфидом кальция // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 140–151. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-140-151>. – EDN: ALVEGU.

© Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Хусаинов А.Н., Мустафакулов Ш.С., Мустафин А.Г., 2022

ВВЕДЕНИЕ: ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Задача создания надежных защитных покрытий, повышающих долговечность бетонных, кирпичных конструкций (стен, свай, мостов, арок перекрытий, тоннелей, лотков, водопропускных труб, колодцев, тротуарных и дорожных плит, бордюрных камней и др.), эксплуатирующихся в условиях воздействия атмосферных факторов и грунтовых вод, актуальна. Для создания объектов промышленного и гражданского строительства на протяжении многих лет использовались бетон и кирпич, решающим фактором их применения явились высокая прочность и относительно низкая стоимость. Проблема долговечности этих материалов заключается в гидрофильности и пористости большинства материалов, ухудшении их свойств под воздействием среды.

Долговечность материалов определяется их способностью противостоять атмосферным воздействиям, химическому воздействию, способностью сохранять свою первоначальную форму под воздействием истирания или удара, а также эксплуатационными характеристиками при эксплуатации в различных внешних условиях [1–6].

Одной из многообещающих стратегий повышения долговечности бетона является придание ему гидрофобности. Проникновение воды представляет собой серьезную угрозу для бетона, может вызвать проблемы замораживания-оттаивания, эрозии и коррозии. Проникновение воды в материал может быть уменьшено, если придать материалу гидрофобные свойства. Ионный обмен между средой и материалом происходит через водную среду, и его можно предотвратить, уменьшив поступление воды. Таким образом, предотвратив поступление воды в поры бетона, можно повысить его долговечность. Полимерные покрытия и гидрофобные наполнители – два основных метода придания бетону гидрофобности. В последние несколько лет наиболее широко используются силан и силоксан, средства для обработки поверхности бетона [7]. Одна из основных причин разрушения бетона – наличие в водной среде сульфат- или хлорид-ионов. Сульфатное (или хлоридное) воздействие также является основным химическим фактором, вызывающим ухудшение состояния бетона. Причина – в реакции между сульфат-ионами и хлорид-ионами с продуктами гидратации и образовании растворимых соединений. В результате участки, куда проникли сульфат-ионы и хлорид-ионы, частично декальцинируются, поэтому происходит ослабление бетона [8, 9].

Предметом серьезной озабоченности много лет является разрушение бетона, вызванное замерзанием воды в его порах, поэтому проблемы, тесно связанные с наличием воды в бетоне, изучаются де-

сятилетиями [10, 11]. Ледяные образования возникают в капиллярах цементного теста при понижении температуры. Для того чтобы выдерживать увеличение объема на 9%, лишняя вода при замерзании данного объема выводится, что будет вызывать гидравлическое давление [12]. Хотя механизм замораживания-оттаивания требует дальнейшего изучения, основным фактором является проникновение воды в поры бетона, которые увеличиваются в объеме при замораживании. Попадание воды внутрь бетона в сочетании с морозом и перепадами температур оказывает наиболее разрушительное воздействие. Регулярно замерзая и размораживаясь, вода в порах бетона буквально разрывает его изнутри, что ведёт к потере герметичности, а затем и к разрушению всей конструкции. Таким образом, одно из решений, которое позволяет добраться до корня проблемы замораживания-оттаивания, заключается в уменьшении проникновения воды.

В работах [13, 14] разделили бетон, обладающий гидрофобностью, на три категории: внешнее покрытие, внешняя мембрана и смешивание компонента цемента с использованием гидрофобного наполнителя. Внешнее покрытие и мембрана представляют собой обработку поверхности бетонных оснований путем погружения, нанесения кистью и/или распыления в качестве покрытия. Оно может быть образовано полимерами, силаном или добавками на основе силоксана [15]. В большинстве методов смешивания гидрофобные добавки смешиваются с другими ингредиентами бетона в процессе заливки. С. Вонг и др. [16] перечислили некоторые типичные гидрофобные агенты: жирные кислоты, растительные масла, животные жиры, восковые эмульсии, углеводороды, силаны и силоксаны, а также ряд запатентованных добавок, содержащих их комбинации. Разработаны и исследованы различные виды гидрофобного бетона. Силаны, силоксаны и их комбинации являются наиболее широко используемыми покрывающими агентами. Они проникают в поры бетона в жидкой форме и реагируют с бетоном, образуя смолу, покрывающую открытые поверхности. Флорес-Вивиан и др. [17] использовали силоксановые эмульсии с частицами и без них в качестве покрытий из нелетучих органических соединений для бетона и описали гидрофобные химические эффекты этого бетона. Хоргнис и Чен [18] впервые получили интегрированную микротекстурированную супергидрофобную поверхность, они обнаружили, что удаление остатков силоксана из формы может изменить гидратацию бетонной поверхности. Дуан и др. [19] получили гидрофобный геополимер на основе щелочной активации и гидрофобной модификации метакаолина. Они нанесли гидрофобный модификатор на поверхность геополимера для создания водонепроницаемых

слоев. Гонг и др. [20] исследовали нанесение кремнийорганического гидрофобного агента на поверхность остеклованных микросфер и рекомендовали смешивание с цементом. Результаты показали, что он эффективен в снижении водопоглощения, проницаемости и смачиваемости. Вайсхайт и др. [21] разработали гидрофобизатор на основе сополимера силана и силоксана, специально для бетона с высокими эксплуатационными характеристиками, который демонстрирует более низкое проникновение воды, чем бетон, не содержащий водоотталкивающих добавок. Пока он отсутствует в продаже из-за высокого содержания действующего вещества (31 об.%) в водном растворе. Евгенией и соавт. [22] был предложен новый метод по улучшению гидрофизических свойств газобетона путем совместного применения гидроизоляционных добавок в виде гранул из битума и золы-уноса. Они показали, что остаточная влажность снижается на 30%, а водопоглощение и капиллярная утечка уменьшаются на 38–39% и 30–32%. Лю и др. [23] исследовали влияние гидрофобной поверхности силанов на проблему замораживания-оттаивания и указали на гидрофобный механизм нанесения силанов. Капиллярное всасывание представляет собой процесс ненасыщенного транспорта с помощью капиллярных сил [24], который является термодинамически самопроизвольным процессом при угле смачивания менее 90°. Гидрофобность поверхности была достигнута за счет молекулярного притяжения между жидкостью и бетонной основой, сопровождающегося капиллярным подъемом и вогнутым мениском. Джунаиди и др. [25] отметили, что супергидрофобное покрытие бетона легче сформировать, добавляя в существующую рецептуру наночастицы для создания необходимой шероховатости. Они выбрали золу рисовой шелухи в качестве коммерческих наночастиц для создания супергидрофобного покрытия.

Таким образом, увеличение долговечности и надежности дорожных конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия механических и атмосферных факторов, обычно достигается применением различного рода защитных – лакокрасочных и кремнийорганических – покрытий, а также различного рода пропиток проникающего действия. Самый главный недостаток лакокрасочных и кремнийорганических покрытий – недолговечность самих защитных покрытий. Во всех наземных объектах есть элементы конструкций, подверженные интенсивному воздействию влаги и грунтовых вод: фундаментные блоки, лотки, колодцы, участки стен цокольных этажей, сваи, арки, перекрытия, бордюрные камни, тротуарная плитка, элементы конструкций мостов, водопропускных труб и др. Для их защиты нельзя обойтись образованием тонкой пленки защитного

состава на поверхности материала, нужно применение веществ, которые бы проникали глубоко внутрь материала и предохраняли его от проникновения воды при ее постоянном присутствии. В этих случаях используют различные связующие (полимерные, кремнийорганические, жидкое стекло, расплав серы и пр.). Каждому из перечисленных материалов присущи недостатки. Например, органические и кремнийорганические соединения, несмотря на высокую эффективность в начале срока эксплуатации, постепенно претерпевают деструкцию и теряют свои защитные функции. Таким образом, на настоящее время отсутствует универсальный метод, пригодный для обеспечения долговременной защиты строительных материалов от проникновения воды в условиях ее постоянного присутствия.

Кроме перечисленных способов долговременной защиты строительных материалов, предложены перспективные составы для поверхностного нанесения – пенетрон, ксайпекс и др. [26–30]. Их действие заключается в следующем: после нанесения эти составы вступают в реакцию с материалом бетона, в результате в порах бетона нарастают кристаллы. По истечении определенного времени (несколько месяцев) часть порового пространства заполняется выросшими кристаллами, в результате существенно увеличивает прочность и водоотталкивающие свойства бетона. Но широкое распространение подобных материалов ограничивается их относительно высокой стоимостью. Необходимо также указать, что эти материалы пригодны для защиты лишь одного типа строительных материалов – бетона.

В качестве альтернативного средства долговременной защиты строительных материалов предлагается новый метод обработки пористых поверхностей строительных материалов серосодержащим составом на основе полисульфидов. Разработанный пропиточный состав на основе серы обеспечивает защиту строительных материалов от атмосферных воздействий и агрессивных сред в течение длительного времени. Технология обработки элементов конструкций и изделий проста и доступна: как и большинство лакокрасочных материалов, они наносятся кистью, наливом, распылением, погружением при любых положительных температурах.

Принципиальная новизна предлагаемого решения заключается в том, что гидрофобизация достигается применением материала неорганической природы – серы. Наличие серы в порах строительных материалов придает им водоотталкивающие свойства на длительное время, в отличие от органических лакокрасочных материалов. Оригинальность подхода заключается в том, что на стадии пропитки используется растворимое в воде вещество, в составе которого молекулы полисульфидов попадают в мельчайшие

поры материала. На этапе сушки это вещество распадается, и на поверхности пор образуется не растворимый в воде (гидрофобный) слой элементной серы.

Ранее был предложен способ гидрофобизации составом на основе полисульфида кальция [31–33], обсуждались достоинства и недостатки синтеза каждого. В данной работе мы приводим результаты, полученные для полисульфида кальция, для двух материалов (бетон, газобетон), сравниваем гидрофобные эффекты и коэффициенты водопоглощения, полученные для двух натуральных изделий (бетонных бордюра и трубы).

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для тестирования гидрофобных свойств растворов полисульфида кальция был использован бетон В20, плотность которого составляла 2300 кг/м^3 , и газобетон (ячеистый бетон автоклавного твердения), изготовленный по ГОСТ 31360-2007 РФ с плотностью 0.673 кг/м^3 . Обработка образцов бетона и газобетона проводилась тремя способами: пульверизатором, погружением в раствор на 4 часа, погружением с применением вакуумирования на 1 час. Пульверизатором изделие обрабатывается таким образом, чтобы пропиточный раствор покрывал всю поверхность. Далее образец оставляют на некоторое время, чтобы дать раствору впитаться в поверхность изделия, но не высохнуть. Затем по мокрой поверхности проводят вторую обработку (такую же, как и в первом случае). Процесс обработки повторяют три раза, затем изделие оставляют на естественную сушку на 10 дней. При обработке погружением изделие погружают в ванну так, чтобы пропиточный раствор полностью покрывал его, выдерживают в ванне 4 часа, затем вынимают и отвозят на естественную сушку. Натурные изделия обрабатывают с применением лебедки: с помощью лебедки изделия погружают в ванну, по завершении обработки достают и отвозят на электрокаре на естественную сушку. Обработку погружением с применением вакуумирования проводят следующим образом: изделия помещают в ванну и плотно закрывают крышкой, имеющей две трубы: одну для вакуумного насоса и вторую для поступления полисульфидного раствора. На первом этапе изделия помещают в пустую ванну, затем закрывают ванну крышкой и включают вакуумный насос, пока не будет достигнуто давление в $0,1 \cdot P_{\text{атм}}$, где $P_{\text{атм}}$ — атмосферное давление. Затем ванну заливают полисульфидным раствором и выдерживают в течение 1 часа. Погружение и выемка изделий проводятся с помощью лебедки.

Для обработки строительных материалов использовался пропиточный раствор на основе полисульфида кальция, плотность которого была равна

$\rho = 1,27 \text{ г/см}^3$; раствор готовится из измельченной в дезинтеграторе серы и окиси кальция с помощью термохимической реакции при $98 \text{ }^\circ\text{C}$. Изображения частиц получали в оптическом микроскопе МИК-МЕД-5 производства «ЛОМО», Россия. Измерения размеров частиц осуществлялись лазерным анализатором Shimadzu SALT 7101, измерялись интегральное и дифференциальное распределение частиц по размерам. Для определения размеров и формы микро- и/или наноразмерных частиц использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) FEI Helios 660. Для проведения СЭМ-снимков образцы порошков наносились на подложки из хастеллоя с приклеенным на них токопроводящим скотчем с последующим нанесением слоя титана толщиной $\approx 15 \text{ нм}$ магнетронным распылением при давлениях выше 10^{-2} торр. Ультрафиолетовый спектр (УФ-спектр) растворов снимали на двулучевом спектрометре Shimadzu UV-2600, который позволяет производить измерения в спектральном диапазоне $185 \div 900 \text{ нм}$. Для определения краевого угла смачивания проецировали на экран изображение капли на поверхности и определяли угол смачивания транспортиром.

РЕЗУЛЬТАТЫ

С точки зрения химического строения, гидрофобными (неполярными) являются молекулы, не содержащие химических групп, способных образовывать с водой водородные связи. С точки зрения физики и с точки зрения термодинамики, поверхностное натяжение капли более выгодно, чем ее растекание по поверхности, так как, находясь в виде капли, жидкость будет тратить меньше энергии на сообщение с окружающей средой.

В то же время гидрофильность — характеристика интенсивности молекулярного взаимодействия вещества с водой, его способность хорошо впитывать воду, а также высокая смачиваемость поверхностей водой. Гидрофильностью обладают вещества с ионными кристаллическими решетками (оксиды, гидроксиды, силикаты, сульфаты, фосфаты, глины, стекла и другие). Причины гидрофильности связаны с наличием в молекулах гидрофильных полярных групп. Между этими полярными группами и полярными группами растворителя возникают ориентационные силы, в результате которых происходит взаимодействие. По этой причине большинство строительных материалов (бетон, кирпич, газобетон, известняк, глины и др.) являются гидрофильными и нуждаются в защите.

Гидрофобность поверхностей изучается путем измерения контактного (краевого) угла, образованного каплей жидкости на пересечении границы трех фаз:

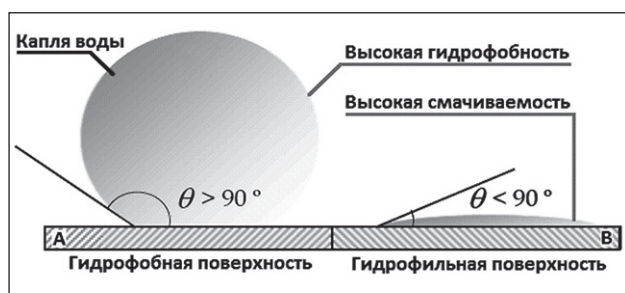


Рис. 1. Изображение краевого угла смачивания гидрофобной и гидрофильной поверхности

жидкости, газа и твердого тела. Краевой угол является количественной мерой смачивания твердого тела жидкостью.

На рис. 1 показано изображение краевого угла смачивания гидрофобной и гидрофильной поверхности. По определению твердые поверхности с углами контакта $\theta < 90^\circ$ являются гидрофильными, а твердые поверхности с углами контакта $\theta > 90^\circ$ считаются гидрофобными. Когда угол контакта поверхности достигает $> 150^\circ$, эту поверхность можно назвать супергидрофобной [34]. В настоящее время углы контакта 90° и 150° по-прежнему используются в основном для определения состояния гидрофобности и супергидрофобности соответственно.

Во всех работах по гидрофобизации строительных материалов с использованием полисульфидных растворов считается, что за гидрофобизацию отвечают наночастицы серы, имеющие диаметр, рав-

ный 20 нм, — из этих наночастиц серы формируется наноразмерная поверхность, которая и защищает материал от проникновения воды. Из раствора полисульфида кальция можно выделить твердую составляющую путем пропускания углекислого газа через объем раствора. В частности, при получении карбоната кальция и серы имеет место реакция [35]:



Выпавший по (1) осадок отфильтровывался, рентгеновский анализ показал на присутствие серы и соединений кальция (кальцита и виверита), см. рис. 2.

Кроме того, раствор полисульфида кальция наносили на предметное стекло и оставляли на сушку (рис. 3). Через 5 часов наблюдаем капли полисульфида кальция (рис. 3а), которые через сутки кристаллизовались в элементную серу, кальцит и виверит (рис. 3б).

Далее смесь использовали для отдельного получения порошков S и CaCO_3 . Для отделения частиц S от CaCO_3 осадки обрабатывали соляной кислотой, и на фильтре получали серу — порошок желтого цвета. Измерение рентгеновского спектра этого порошка показало, что спектр принадлежит орторомбической сере (см. рис. 4а). Другим способом подтверждения наличия серы является измерение ультрафиолетового спектра, которое проводится в водной среде путем разбавления водой раствора полисульфида кальция, при этом в некотором смысле

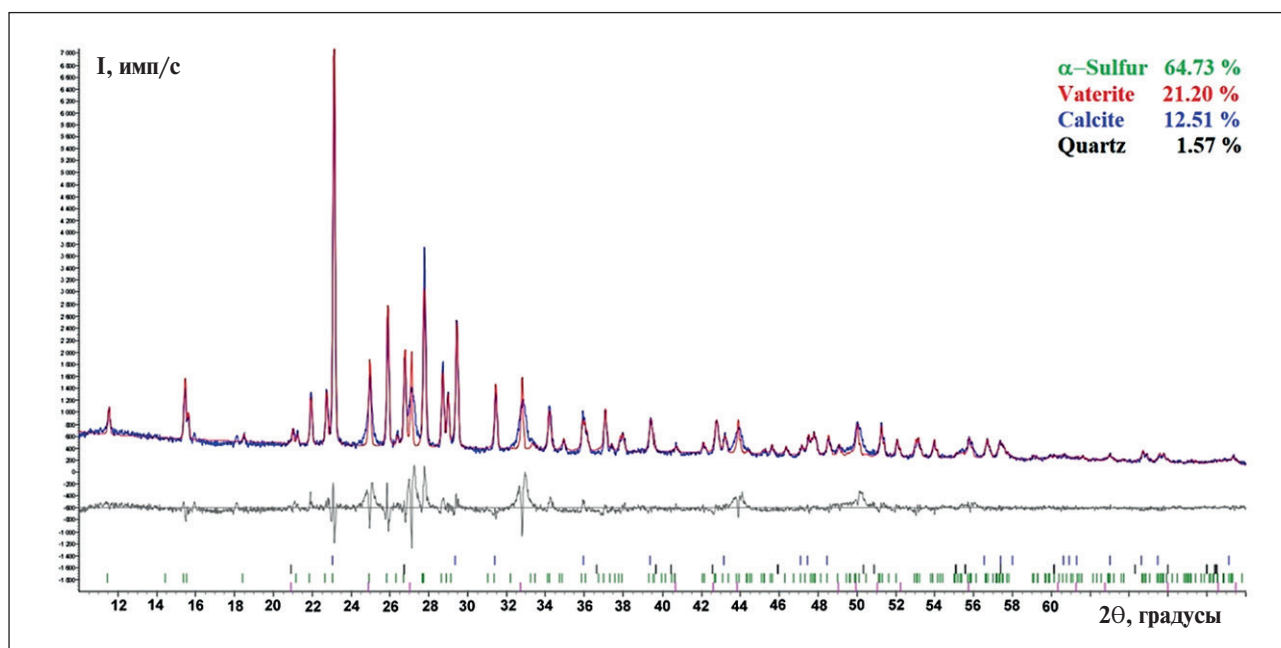


Рис. 2. Рентгенограмма смеси серы и карбоната кальция, полученная пропусканием углекислого газа через раствор полисульфида кальция

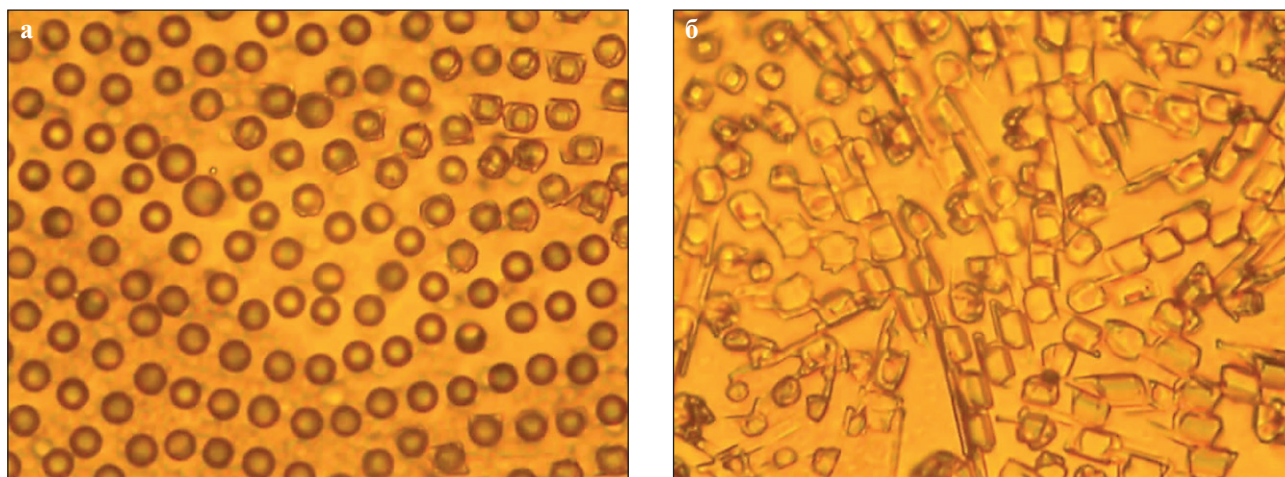


Рис. 3. Увеличенное в 100 раз изображение капель полисульфида кальция (а) и кристаллизовавшихся материалов (б) на предметном стекле

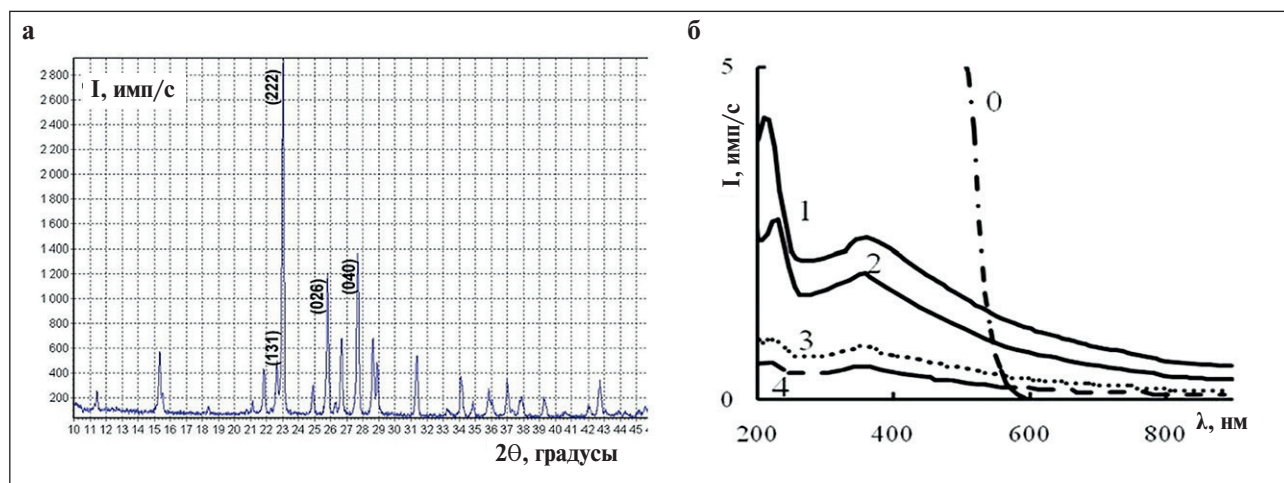


Рис. 4. Рентгенограмма наночастиц серы (а) и УФ-спектры поглощения коллоидных частиц серы в растворах-суспензиях (б): «0» – исходный полисульфид кальция; «1» – разбавлен до 0,7%; «2» – до 0,4%; «3» – 0,04%; «4» – 0,02%

повторяется образование гидрофобной серы. Переход полисульфид-ионов S_n^{-2} в молекулу S_8 сопровождается появлением в УФ-спектрах водных растворов специфических волновых чисел колебаний серы ($\lambda \approx 225$ нм и $\lambda \approx 385$ нм). Эти частоты фиксируются в растворе до концентраций серы в растворах 0.002 г/л и могут служить индикатором наличия в них элементной серы (рис. 4б).

Интегральное и дифференциальное распределение частиц серы по размерам, приведенное на рис. 5а, измерено в водной среде. Распределение показало, что частицы серы расположены в диапазоне от 10 до 50 нм и имеют средний размер 20 нм. Если провести измерения частиц серы на СЭМ, то на изображении представлена смесь укрупненных микронных частиц и наночастиц серы (см. рис. 5б).

Обработка ультразвуком в водной среде разрушает микронные частицы до первичных наночастиц. Чтобы измерить распределение смеси частиц серы и соединений кальция, они были осаждены из раствора полисульфида кальция на стеклянную подложку. После высыхания раствора твердый остаток собирался и проводился его анализ лазерной дифракцией (рис. 6а) и сканирующим электронным микроскопом (рис. 6б).

Смесь порошков $CaCO_3$ от S имела распределение частиц в диапазоне от 20 до 200 нм со средним значением размеров частиц, равным 50 нм (рис. 6а). Для этой же смеси порошков $CaCO_3$ от S были измерены и СЭМ-рисунки; измерение показало, что смесь представляет более или менее однородную массу мелких частиц (рис. 6б).

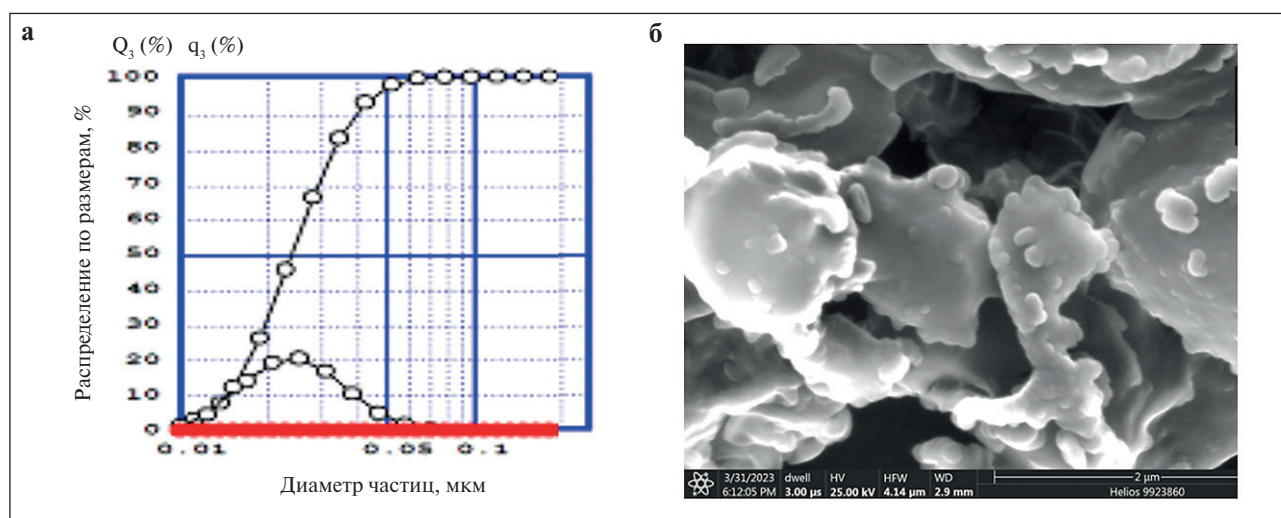


Рис. 5. Распределение частиц по размерам (а) и СЭМ-снимок частиц порошка, приготовленного из гидрозолей серы (б)

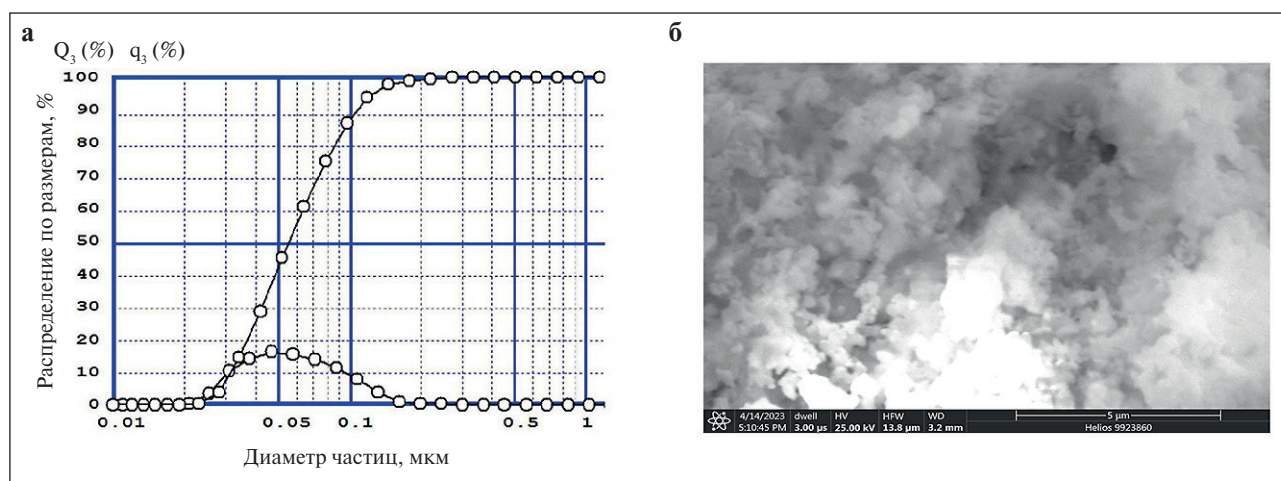


Рис. 6. Интегральное и дифференциальное распределение частиц, осажденных из раствора полисульфида кальция, по размерам (а) и изображение смеси частиц S и соединений кальция, полученное на сканирующем электронном микроскопе (б)

Для отделения частиц CaCO_3 от S осадки обрабатывали смесью гидразингидрата и моноэтаноламина, согласно [36]. В результате отделения от серы получен порошок белого цвета, который представлял собою согласно рис. 2 смесь витерита и кальцита. Эти три порошка (порошки индивидуальных наночастиц S и CaCO_3 , а также смесь порошков наночастиц S и CaCO_3) тестировались на гидрофобность, для чего они прессовались с целью формирования поверхности и на них помещали каплю воды; во всех трех случаях поверхности оказались гидрофобными (рис. 7). Таким образом, капли воды на поверхности полученных нами наносеры (а), нанокarbonата кальция (б) и смеси наночастиц S и CaCO_3 (с) показывают, что эти порошки формируют водотталкивающие поверх-

ности. Измерения краевого угла капель воды дали следующие результаты: $140^\circ \pm 3^\circ$ для уплотненной поверхности образцов из наночастиц серы, $147^\circ \pm 3^\circ$ для поверхности образцов из наночастиц карбоната кальция, $133^\circ \pm 3^\circ$ для поверхности смеси из S и CaCO_3 . Известно, что сера гидрофобна, а минерал кальцит гидрофилен. Наблюдаемые в работе гидрофобные свойства поверхностей серы объяснимы. Гидрофобные свойства смеси наночастиц S и CaCO_3 тоже объяснимы: серы в нанокompозите больше, чем соединений кальция, и проявлялись, скорее всего, именно гидрофобные свойства серы. А гидрофобные свойства нанокarbonата кальция обусловлены адсорбцией на частицах молекул неонала в количестве 0,5%, который появился в порошках нанокarbonата



Рис. 7. Изображение капли воды на спрессованных поверхностях, состоящих из: а – наносеры; б – нанокarbonата кальция; в – нанокomпозита из S и CaCO_3

кальция при отделении его от наносеры. Наблюдаемые значения краевого угла капле воды показывают, что вышеуказанные поверхности близки к углам, соответствующим супергидрофобным поверхностям.

Для того чтобы выяснить, каков характер гидрофобности при обработке материалов растворами полисульфидов, был исследован вид капле, нанесенных на поверхность бетона и газобетона.

На рис. 8 представлено изображение капле воды на необработанном образце бетона (а) и на образце, обработанном раствором на основе полисульфида кальция (б). На рис. 8а виден результат обработки образца бетона водой путем нанесения капле воды на поверхность материала: капле сразу после нанесения впитываются бетоном, и вода уходит в глубь материала, то есть поверхность бетона гидрофильна. Другая картина наблюдается для образца, обработанного раствором на основе полисульфида кальция (см. рис. 8б) – мы видим окрашенные и неокрашенные капле воды, которые остаются на поверхности бетона до высыхания, то есть в результате обработки поверхность становится гидрофобной. Капле воды имеют форму полусферы, не растекающейся по поверхности бетона, слегка приплюснутую под

действием силы тяжести, но не смачивающую поверхность бетона.

На рис. 9 представлено изображение капле воды на необработанном образце газобетона (а) и на образце газобетона, обработанном раствором на основе полисульфида кальция, – здесь мы наблюдаем еще больший гидрофобный эффект. Причем анализ формы капле (а она близка к шаровидной) указывает на то, что поверхность становится супергидрофобной, то есть краевой угол смачивания превышает 150° .

Так как обработка бетона и газобетона сказывается на его гидрофобности, для проверки эффекта гидрофобности на образцах бетона и газобетона были изготовлены образцы из этих материалов в виде кубов с полостью (см. рис. 10). Эти образцы были обработаны раствором на основе полисульфида кальция, а затем высушены.

Далее полости в образцах заполняли водой и наблюдали, как образцы ведут себя с течением времени. Обнаружено, что необработанные образцы бетона и газобетона смачивались водой и через определенное время начинали пропускать воду. В то же время обработанные образцы бетона и газобетона водой не смачивались, уровень воды в них оставался

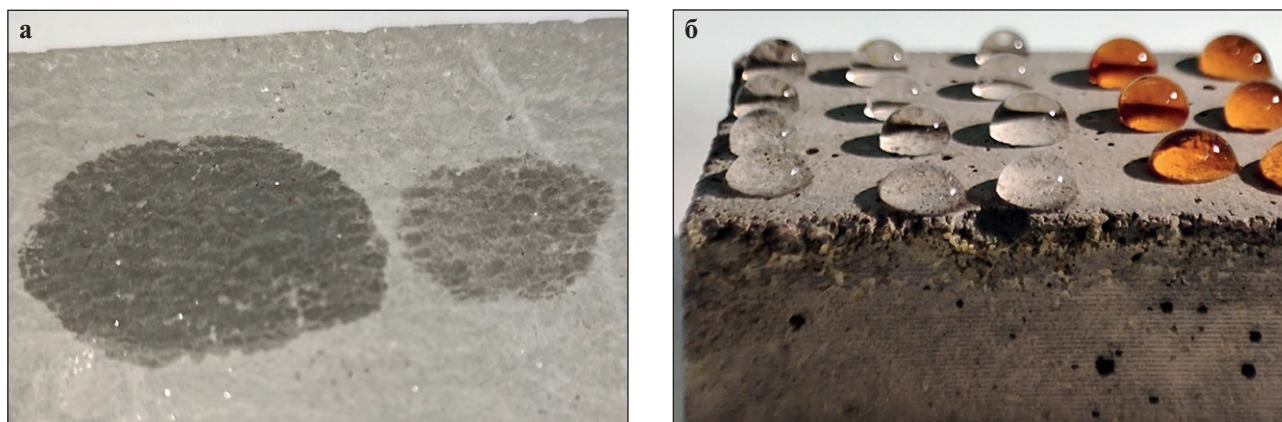


Рис. 8. Изображение капле воды на необработанном образце бетона (а) и на обработанном составом на основе полисульфида кальция образце (б)



Рис. 9. Изображение капель воды на необработанном образце газобетона (а) и на образце газобетона, обработанном составом на основе полисульфида кальция: неокрашенная (б) и окрашенная (в) капли

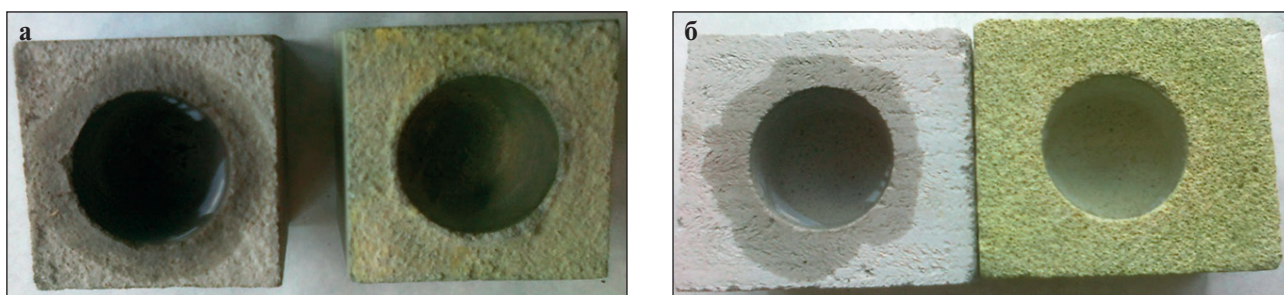


Рис. 10. Изображение образцов бетона (а) и газобетона (б), не обработанных (на каждом фото – слева) и обработанных составом на основе полисульфида кальция (справа, имеют зеленый оттенок)

постоянным, изменение уровня наблюдалось лишь за счет испарения. Таким образом, обработка бетона и газобетона составом на основе полисульфида кальция приводит к гидрофобизации этих материалов, и вода из полости не проникает через бетон и даже через пористый газобетон.

Можно ли использовать указанный метод гидрофобизации на практике? Для этой цели были пропитаны два вида бетонных изделий: бордюр бетонный и труба бетонная (рис. 11а и 11б). Для этой цели была изготовлена металлическая ванна, в которую погружали испытуемые изделия; предусмотрена также схема их предварительного вакуумирования.

Пропитка проводилась тремя способами: обработкой пульверизатором, обработкой погружением на 4 часа и обработкой погружением с применением предварительного вакуумирования изделия. В случае обработки пульверизатором изделие обрабатывалось таким образом, чтобы пропиточный раствор покрывал всю поверхность, раствору давали впитаться в поверхность изделия, затем обрабатывали снова. Процесс обработки повторяли три раза, затем изделие оставляли на естественную сушку на 10 дней. Обработку погружением в ванну проводили погружением изделий на 4 часа, затем вынимали (рис. 11г) с помощью лебедки и отвозили на естественную сушку. Обра-



Рис. 11. Изображение схемы обработки полисульфидным раствором (а–г) бетонных бордюров и труб с использованием пропиточной ванны

Таблица 1

Водопоглощение натуральных бетонных изделий — исходных и обработанных полисульфидным раствором

Вид изделия	Определение водопоглощения по ГОСТ	Параметр по НД не должно превышать, %	Исходный образец, %	Обработка пульверизатором, %	Обработка погружением на 4 часа, %	Обработка погружением с применением вакуумирования, %
Бордюр бетонный	ГОСТ 12730.3-2020	6	5,4	3,1	1,5	0,9
Труба бетонная	ГОСТ 6482-2011	6	5,8	3,5	2,0	0,8

ботку погружением с применением вакуумирования проводили следующим образом: изделия помещали в ванну, плотно закрывали ванну крышкой, имеющей две трубы — одну для вакуумного насоса и вторую для ввода полисульфидного раствора. На первом этапе изделия помещали в пустую ванну, затем ванну закрывали крышкой и включали вакуумный насос на 30 мин. Далее пускали полисульфидный раствор и выдерживали в течение 1 часа. Результаты испытания бетонных труб и бордюров приведены в табл. 1.

При исходном значении, равном 5,4%, параметр водопоглощения у бетонного бордюра в результате обработки пульверизатором снижается до 3,1%, обработка погружением в ванну на 4 часа приводит к снижению до 1,5%, а обработка погружением с предварительным вакуумированием ванны с изделиями дает значение 0,9%. Для трубы бетонной с исходным водопоглощением 5,8% соответствующие значения: при обработке пульверизацией — 3,5%, при обработке простым погружением — 2,0%, а при применении вакуумирования получаем соответствующий параметр, равный 0,8%. В обоих случаях обработка пульверизатором снижает водопоглощение в 1,7 раз, обработка погружением снижает водопоглощение до 3–3,6 раз, и, наконец, в результате обработки погружением с применением вакуумирования водопоглощение снижается до 8–9 раз.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена обработка бетона и газобетона раствором на основе полисульфида кальция, во время которой происходит проникновение в мельчайшие поры материала молекул раствора с последующим разрушением последних, в результате чего на поверхности образуется наноразмерный слой, предохраняющий от проникновения в поры материала воды.

2. Установлено, что пропиточный раствор обладает высокой проникающей способностью и проникает

в мельчайшие поры материалов, из него формируется гидрофобный слой из наночастиц серы и карбонатов кальция, что создает возможности образования гидрофобных и супергидрофобных поверхностей.

3. Рентгенофазовый анализ показал, что защитный слой, осаждаемый на поверхность бетона и газобетона, состоит из наночастиц серы, а также из наночастиц соединений кальция — витерита и кальцита, — имеющих размеры в диапазоне от 20 нм до 200 нм. Методом ультрафиолетовой спектроскопии установлено присутствие серы, а методом рентгеновской дифрактометрии показано формирование частиц нанокompозита из серы, витерита и кальцита.

4. Показано, что пропитка с применением предварительного вакуумирования приводит к значениям водопоглощения, меньшим 1%, что свидетельствует о практической водонепроницаемости образцов натуральных изделий (бетонные бордюры и трубы).

5. При поверхностной обработке газобетона образуется химически стойкий супергидрофобный нанокompозитный слой, который проникает на достаточную глубину, надежно защищая материал от проникновения воды и химических веществ.

6. Результаты поверхностной обработки бетонных изделий пульверизатором, погружением и обработкой с применением вакуумирования показывают, что все эти методы эффективны и что при эксплуатации газобетонных изделий можно применять поверхностную обработку пульверизацией, а в случае эксплуатации бетона в условиях постоянного воздействия воды нужно использовать обработку погружением.

7. Данные, полученные для бетонных изделий, указывают, что обработку раствором на основе полисульфида кальция можно применять в условиях долговременного и постоянного действия воды в натуральных изделиях промышленного и дорожного строительства, защитные свойства им придает гидрофобное наноразмерное покрытие из частиц серы в порах материала.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hilsdorf H., Kropp J. *Performance Criteria for Concrete Durability*. London: CRC Press; 1995. <https://doi.org/10.1201/9781482271522>
2. Цзинь В.Л., Чжао Ю.Х. *Долговечность бетонной конструкции*. Пекин: Сайенс Пресс, 2002. С. 29–34. <https://doi.org/10.52928/2070-1683-2022-32-14-45-50>
3. Mehta P.K., Monteiro P.J.M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. Third edition. NYC: Mc Graw Hill; 2006. ISBN: 0071462899, 9780071462891.
4. Orlovich R.B., Gorshkov A.S., Zimin S.S. Application of stones of high voidage in the facing layer of the multilayer walls. *Magazine of Civil Engineering*. 2013; 43(8): 14–23. <https://doi.org/10.5862/MCE.43.3>
5. Беркман А.С., Мельникова И.Г. *Структура и морозостойкость стеновых материалов*. М.–Л.: Госстройиздат. Ленинградское отделение, 1962. 167 с.
6. Самофеев Н.С. *Анализ состояния, прогноз и способы повышения долговечности силикатного кирпича в наружных стенах зданий*. Автореферат на соискание кандидата технических наук. Уфа, 2011.
7. Pan X., Shi Z., Shi C., Ling T.C., and Li N. A review on concrete surface treatment. Part I: Types and mechanisms. *Construction and Building Materials*. 2017; 132: 578–590. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025>.
8. Winter N. Sulfate Attack in Concrete and Mortar. *Understanding Cement*. 2005. [Online]. Available: <http://www.understandingcement.com/sulfate.html#> [Accessed: 16-Jun-2018].
9. Шалый Е.Е., Ким Л.В., Леонович С.Н. Железобетон при воздействии карбонизации и хлоридной агрессии: вероятностная модель расчета-прогноза срока службы // *Вестн. Белгородского гос. технол. ун-та им. В.Г. Шухова*. 2018. 6: 5–14. https://doi.org/10.12737/article_5b115a5ef027c2.76676320
10. Marchand J., Pigeon M., and Setzer M. J. *Freeze-Thaw Durability of Concrete*. Cleveland: CRC Press; 1999. <https://doi.org/10.1201/9781482271553>
11. Duan A., Tian Y., Dai J.G., and Jin W.L. A stochastic damage model for evaluating the internal deterioration of concrete due to freeze-thaw action. *Mater. Struct. Constr.* 2014; 47 (6): 1025–1039. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0111-8>
12. Powers T., Willis T. The air requirement of frost resistant concrete. In: *86 Proceedings of the Twenty-Ninth Annual Meeting of the Highway Research Board Held at Washington, D.C.* December 13-16, 1949, 1950; 29: 184–211. Record URL: <https://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/hrbproceedings/29/29-010.pdf> [Accessed: 18-Mar-2024].
13. Basheer L., Kropp J., Cleland D.J. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Constr. Build. Mater.* 2001; 15: 93–103. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00058-1).
14. Muhammad N.Z., Keyvanfar A., Muhd M.Z., Shafaghat A., and Mirza J. Waterproof performance of concrete: A critical review on implemented approaches. *Constr. Build. Mater.* 2015; 101: 80–90. [doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.10.048](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.048)
15. de Vries I.J., Polder R.B. Hydrophobic treatment of concrete. *Constr. Build. Mater.* 1997; 11 (4): 259–265.
16. Wong H.S., Barakat R., Alhilali A., Saleh M., and Cheeseman C.R. Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash. *Cem. Concr. Res.* 2015; 70: 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.005>
17. Flores-Vivian I., Hejazi V., Kozhukhova M.I., Nosonovsky M., and Sobolev K. Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013; 5 (24): 13284–13294. <https://doi.org/10.1021/am404272v>
18. Horgnies M., Chen J.J. Superhydrophobic concrete surfaces with integrated microtexture. *Cem. Concr. Compos.* 2014; 52: 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.05.010>
19. Duan P., Yan C., Luo W., and Zhou W. A novel surface waterproof geopolymer derived from metakaolin by hydrophobic modification. *Mater. Lett.* 2016; 164: 172–175. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.006>
20. Gong J., Duan Z., Sun K., and Xiao M. Waterproof properties of thermal insulation mortar containing vitrified microsphere. *Constr. Build. Mater.* 2016; 123: 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.107>
21. Weisheit S., Unterberger S.H., Bader T., and Lackner R. Assessment of test methods for characterizing the hydrophobic nature of surface-treated High Performance Concrete. *Constr. Build. Mater.* 2016; 110: 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.010>
22. Evgeniya T. Develop an Efficient Method for Improving Hydrophysical Properties of Aerated Concrete Using Industrial Waste. *Procedia Engineering*. 2016; 153: 761–765. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.08.239>
23. Liu Z., Hansen W. Effect of hydrophobic surface treatment on freeze-thaw durability of concrete. *Cem. Concr. Compos.* 2016; 69: 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.03.001>
24. Han B., Zhang L., and Ou J. *Smart and Multifunctional Concrete Toward Sustainable Infrastructures*. NYC: Springer; 2017. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-4349-9>

25. Junaidi M.U.M., Ahmad N.N.R., Leo C.P., and Yee H.M. Near superhydrophobic coating synthesized from rice husk ash: Anti-fouling evaluation. *Prog. Org. Coatings*. 2016; 99: 140–146.
26. Зайков Д.Н. Новое поколение российских гидроизоляционных материалов проникающего действия // *Строительные материалы*. 2003. 12: 20–21.
27. Леушин В.Ю., Григорьева И.А. Эффективный способ защиты бетонных и железобетонных конструкций: проникающая гидроизоляция // *БСТ: бюллетень строительной техники*. 2010. 2 (906): 54–56.
28. Гидроизоляция «Лахта» на фоне зарубежных аналогов // *Строительные материалы*. 2002. 1: 6–7.
29. Авакян Р.А. Современные высококачественные сухие смеси для гидроизоляции и герметизации швов // *Строительные материалы*. 2005. 3: 40–42.
30. Темников Ю.Н. Кальматрон – верное средство в борьбе с водой // *Строительные материалы*. 2002. 12: 42–43.
31. Массалимов И.А., Бабков В.В., Мустафин А.Г. *Способ обработки строительных материалов*. Патент РФ № 2416589, 2009. Выдан 20.04.2011.
32. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Mustafin A.G. Protection of Building Constructions with Sulfur Impregnating Solution. *Study of Civil Engineering and Architecture (SCEA)*. 2013; 2(2): 19–24.
33. Massalimov I.A., Mustafin A.G., Chuikin A.E., Volgushev A.N., Khusainov A.N. Strengthening and increasing the water resistance of concrete with coatings based on nanosized sulphur. *Nanotechnologies in construction*. 2010; 2: 54–61.
34. Wang S., Liu K., Yao X., and Jiang L. Bioinspired surfaces with superwettability: New insight on theory, design, and applications. *Chem. Rev.* 2015; 115 (16): 8230–8293.
35. Массалимов И.А., Самсонов М.Р., Ахметшин Б.С., Мустафин А.Г., Буркитбаев М.М., Шалабаев Ж.С., Уракаев Ф.Х. Совместное осаждение из растворов полисульфидов наноконструктов на основе коллоидных частиц серы и карбонатов щелочноземельных металлов // *Коллоидный журнал*. 2018. 80 (4): 424–434. <https://doi.org/10.1134/S0023291218040080>
36. Козлов И.А., Кузнецов Б.Н. *Способ растворения элементной серы*. Патент РФ № 2184077 от 27.06.2002.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Массалимов Исмаил Александрович – доктор технических наук, профессор, Уфимский университет науки и технологий; научный сотрудник, Научно-исследовательский технологический институт гербицидов Академии наук Республики Башкортостан, Уфа, Россия, ismail_mass@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4789-9469>

Массалимов Бурхан Исмаилович – младший научный сотрудник, Физический институт им. П.Н. Лебедева, РАН, Москва, Россия, b.massalimov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2456-5113>

Ахметшин Булат Салаватович – научный сотрудник, Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия, akhbulat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8849-402X>

Хусаинов Азат Наилевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия, azatkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2812-8076>

Мустафакулов Шоди Сангалиевич – магистрант 2-го года обучения, Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия, mustafusufzoda@gmail.com,

Мустафин Ахат Газизьянович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, Уфимский университет науки и технологий; Уфа, Россия, agmustafin@gmail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8342-8787>

ВКЛАД АВТОРОВ

Массалимов И.А. – научное руководство; постановка целей и задач исследования; разработка методологии исследования; анализ результатов исследования.

Массалимов Б.И. – проведение экспериментальной части исследования; разработка методологии исследования, подготовка перевода на английский язык.

Ахметшин Б.С. – проведение экспериментальной части исследования; результаты обработки; графическое и табличное представление результатов.

Хусаинов А.Н. – анализ результатов исследований; графическое и табличное представление результатов.

Мустафакулов Ш.С. – синтез полисульфидных растворов, проведение экспериментальной части.

Мустафин А.Г. – литературный обзор; проведение экспериментальной части исследования; результаты обработки; обсуждение оригинального текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 08.03.2024; одобрена после рецензирования 05.04.2024; принята к публикации 10.04.2024.



WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Wuhan University of Technology (WUT), is a state key university directly affiliated to the Ministry of Education of the People's Republic of China. WUT is among the first batch of universities which have entered the national "211 Project" and China's "Double-First Class" Initiative. WUT is jointly developed by the Ministry of Education and the Ministry of Transport. As the university directly affiliated to the Ministry of Education which cultivates the largest number of talents in three major industrial sectors, namely, building and construction materials, transportation, and automobile industries, WUT becomes an important base for the cultivation of high-level scientific talents and technological innovation for the three industrial sectors.

WUT has three campuses, including Mafangshan campus, Yujiatou campus and the South Lake campus,

with a total land area of 2.67 million square meters and a total gross floor area of 1.95 million square meters. Currently, WUT has over 50,000 faculty and students, 24 academic schools, 4 National Technology Innovation Bases and 4 modern libraries with a collection of 3.61 million books. Since 2000, WUT has been awarded over 20 national science and technology prizes, ranking in the forefront of all Chinese colleges and universities. In 2019, WUT was listed in Times Higher Education World University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings, Shanghai Jiao Tong University's Academic Ranking of World Universities and QS Asia University Rankings.

Since the founding of New China, WUT has cultivated more than 600,000 senior professionals. In the past decade, the first-time employment rate of graduates has

remained above 95%, and about 55% of total employment join world's top 500 enterprises and fields of strategic emerging industries.

Over the years, WUT has formed educational ideology system with distinctive characteristics, with the lofty ideal of “Building an excellent university to win worldwide recognition and admiration”, the spirit of “Sound in morality, broad in learning and pursuing excellence”, the principle of “Taking students’ cultivation as our essence, and taking academic development as our priority”, and the educational concept of “Implementing excellent education, nurturing excellent talents and creating an excellent life”. Guided by the WUT Charter approved by the Ministry of Education, WUT is committed to the modernization of the governance system and capability, aiming to rank among the world-class universities with distinctive features.

MSE Discipline of Wuhan University of Technology

Founded in 1958, the Materials Science & Engineering (MSE) discipline of Wuhan University of Technology (WUT) was supported in priority through the “State 211 Project for Higher Education Universities” from 1995 to 2015, and has been supported via the “World-Class University & World-Class Discipline” development plan of China since 2016. WUT’s MSE ranks A+ among 172 leading universities in China (No.1 alongside MSEs of Tsinghua University and Beihang University) in the 4th round national discipline evaluation organized by the Ministry of Education in 2017, and is world top 1% in Clarivate Analytics’ Essential Science Indicators.

WUT’s MSE owns 1 member of Chinese Academy of Sciences, 3 members of Chinese Academy of Engineering, 3 members of Academia Europaea, 1 member of the Royal Academy of Belgium, 1 member of the World Academy of Ceramics, 1 fellow of the Australian Academy of Technology and Engineering, 10 fellows of the Royal Society of Chemistry, American Physics Society and American Ceramic Society. It also owns 23 national high-level talents including recipients of the National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (equal of NSF Career Awards), and 22 national high-level young talents.

WUT’s MSE has established 2 state key laboratories, the State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing and the State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures. The State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing was evaluated “Excellence” among 21 state key laboratories in MSE in 2018. It also has built 2 state international joint-research laboratories, and 4 bases of foreign outstanding expertise-introduction for discipline innovation (also known as “111 Project”).

International School of Materials Science and Engineering

The International School of Materials Science and Engineering (ISMSE) was selected into the list of “Network of International Centers for Education” supported by the State Administration of Foreign Experts





Affairs and Ministry of Education of P. R. C. in June 2015 as one of the 16 international schools all over the country.

Driven by the “National innovation driven development strategy” and the great demand for national higher education reformation, ISMSE is devoted to building a world-leading MSE discipline through optimizing a high-level research and teaching team, constructing an innovative training pilot zone and establishing an innovative talents training system. Guided by the idea of “enterprise cooperation, international cooperation and research cooperation”, ISMSE organized 21 mentor teams lead by academicians or distinguished professors and 4 interdisciplinary innovation and entrepreneurship training teams.

Aiming at leading the world’s building materials and new materials in the 21st century, ISMSE values the innovative ability as one of the core capabilities and reform the innovative talent training system of the bachelor program, master and PhD program and international program. ISMSE provides students with a comprehensive curriculum, which covers materials science, life science, energy science, environmental science, information science and advanced manufacturing science. To expose all students to international experiences, joint training programs were created in cooperation with world-leading universities. Furthermore, ISMSE built a variety of platforms for students’ all-round development, such as Distinguished Scholars Forum, International Vision Forum, Quality Education Seminar and Material Advantage WUT Chapter. The Material Advantage WUT Chapter was awarded Chapter of Excellence Award in the past 5 years from 2018 to 2022.

State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing (Wuhan University of Technology)

The State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing was approved by the State Development Planning Commission in 1987. After state inspection, it was opened for the public in March 1990. The laboratory is under the direct administration of the Ministry of Science and Technology. Currently, Professor Gu Binglin, an academican of the Chinese Academy of Sciences, is the Chair of the laboratory’s academic committee, and Professor Fu Zhengyi, an academican of the Chinese Academy of Engineering, is the Director of the laboratory. The laboratory is located in the Wuhan University of Technology, and it is a state key laboratory that specializes in the field of new materials. The Department of Materials Science and Engineering at the Wuhan University of Technology has been classified as a first-class State Key Discipline, included in the national “985” project of “Build a world-class discipline program,” and is ranked as A+ in the fourth round of national discipline evaluation. Aiming at the global frontier research of materials science and addressing the primary national needs, this laboratory provides a world-class platform for materials compounding and preparation technology, for developing advanced composite materials for national major projects and pillar industries, and for providing support at the national strategic level. Original and systematic research results, with international impact in transformative technologies, frontier new materials, and interdisciplinary fields, have been reported in this

laboratory, and therefore, it leads the international development in several strategic frontier new materials. The laboratory fosters the development of global first-class research talent through advanced scientific research in the field of materials science and technology. In addition, the laboratory has created a culture of international collaborative innovation and has carried out “Win-Win” international cooperative research, thereby enhancing the international influence, attractiveness, and cohesion of the laboratory. The laboratory has achieved a historic breakthrough in the evaluation of the State Key laboratories in the field of materials science.

Centering on the overall vision and objectives, the laboratory focuses on the establishment and development of multi-component, multi-scale, and multi-level composite principles and material design theories that are built on core research platforms comprising material gradient composite technology, in-situ composite technology, nanocomposite technology, and their integrated innovations. Currently, research on five key materials, including advanced composite materials for national major projects and pillar industries, efficient energy conversion and storage materials for new energy technologies, nanocomposite biomaterials for life sciences, information functional materials for information technology, and frontier new materials for transformative technologies, is being carried out in this laboratory. Therefore, the laboratory has established the following five distinctive research directions: gradient composite technology and new materials, in-situ composite technology and new materials, nanocomposite technology and new materials, transformative technology and frontier

new materials, and material composite principles and material design.

The laboratory has an active and innovative research team that mainly comprise young and middle-aged researchers. There are hundred permanent staff members, including one academicians of the Chinese Academy of Sciences, two academicians of the Chinese Academy of Engineering, one academicians of the Royal Academies for Science and the Arts of Belgium, two academicians of the European Academy of Sciences and Arts, one academicians of the Australian Academy of Technology and Engineering, one academicians of the World Academy of Ceramics, twelve national level researchers, one chief scientist of the National “973” program, five recipients of the national “Outstanding Youth Science Fund,” and thirty recipients of the “national talent Support Plan”. etc. This laboratory has been actively supporting outstanding scholars to visit and conduct collaborative research worldwide in world-class universities and research institutions. In recent years, the laboratory has sent several outstanding young scholars to world-class international universities for more than one year to conduct visits and collaborative research.

The laboratory emphasizes global academic exchange and collaboration. In the last five years, we have hired twenty-five international scholars as honorary and visiting professors in the main research areas, with an aim to create cordial working conditions for world-renowned scientists to conduct collaborative research in the laboratory.

The laboratory has carried out substantial “Win-Win” collaborations with the University of Michigan; Japan





Aerospace Exploration Agency (JAXA); the Institute for Materials Research, Tohoku University (Japan); the Materials Research Center, University of Oxford (UK); Composites Research Center, the University of California (US); and the National Institute of Fuel Cells (Canada), among other internationally renowned research institutions. The Ministry of Science and Technology has established the “International Joint Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,” which is one of the first thirty-three international joint laboratories in China. Additionally, the State Administration of Foreign Experts Affairs and the Ministry of Education have jointly formed three discipline bases supported by the Program of Innovation and Talent Introduction, namely “New Material Composite Technology and Advanced Functional Materials,” “Advanced Preparation Technology and Application Engineering of New Functional Thin Film Materials,” and “Innovation and Talent Introduction Base of Life Composites.” Relying on these important international collaboration platforms, the laboratory has undertaken several state key projects with international collaborations and achieved fruitful results in international collaboration and exchanges.

Currently, the laboratory has a floor area of 25,350 square meters, with several advanced materials synthesis and processing instruments, as well as state-of-the-art instruments specializing in materials structure

analysis, characterization, and performance testing. The total estimated value of the instrumentation asset is approximately 430 million RMB.

Introduction to the State Key Laboratory of Silicate Materials for Architecture

The State Key Laboratory of Silicate Materials for Architecture was authorized by the Ministry of Science and Technology of China (MoST) in October 2011, and passed the expert acceptance of MoST in July 2013. The laboratory aims to solve the major fundamental theories and common key technology issues during the preparation and service process of silicate materials for architectures, develop low environmental load preparation methods and energy efficiency enhancement theories, research and develop high performance and multifunctional building materials to support major engineering construction and the development of green, energy-saving and intelligent building systems, and provide new theories, new methods and common key technologies for achieving long-term stability and recycling of building materials and structures.

The main research directions of the laboratory comprise the low environment load preparation, the functional design and regulation, the service behavior and life extension principles as well as the recycling design of silicate materials for architecture.



The Laboratory shares a construction area of 12 500 m² and lots of professional research equipment worth more than 100 million RMB, forming a research platform including eight professional secondary laboratories and one public experiment center. The research platform is able to support the research of the science and technology in the field of thermal equipment, cement and cementitious materials, concrete, glass, ceramics, film and coating, wall and road materials.

The Laboratory is open to both domestic and international applications, and values domestic and international academic exchanges and cooperation. Relying on the laboratory, the “International Science and Technology Cooperation Base for Environmental Friendly Building Materials” was established and was identified as a model of international science and technology cooperation base by MoST in 2013.

The innovation achievements of scientific research of the laboratory contribute a lot to the national economy and social development, including providing key technical support for the construction of national major infrastructures, boosting the structural transformation and technological upgrading of traditional building materials industry, and promoting the implementation of energy saving and emission reduction strategies.

Introduction to Interdisciplinary Materials

The scientific journal *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) was launched by Wuhan University of Technology and John Wiley & Sons, Inc in Dec, 2021.

Interdisciplinary Materials is an open-access, peer-reviewed, and rapid-publication journal focusing on the interdisciplinary researches between materials science and other disciplines, such as physics, chemistry, mathematics, mechanics, biology, energy, environment, information, engineering, etc. The journal aims at reporting cutting-edge developments across science and technology around the world.

Interdisciplinary Materials is expected to take an interdisciplinary, frontier, and integrated approach to all areas of materials research while cultivating the exchange of ideas between scientists involved in the different disciplines. Readership includes physicists, chemists, mathematicians, mechanics, biologists, and energy, environment, materials scientists, engineers from academia and industry as well as policymakers.

The first issue was published in Jan, 2022. It has been included in the Emerging Sources Citations Index (ESCI), Ei Compendex and Directory of Open Access Journals (DOAJ) databases.

Contact information

Address: 122 Luoshi Road, Hongshan District, Wuhan, Hubei, P. R. China
Postal Code: 430070
Supporting Institution: Wuhan University of Technology
Tel: 86-27-87884448; Fax: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn
Contacts: Zhao Xiang, Zhou Lihua

R



УХАНЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Уханьский технологический университет (УТУ) – национальный стратегический университет под прямым управлением Министерства образования. Является одним из первых университетов, вошедших в государственные программы «211 Project» и «Double-First Class» для содействия развитию университетов и научных направлений мирового уровня. УТУ был образован Министерством образования совместно с Министерством транспорта. Так как университет подчиняется напрямую Министерству образования, которое растит и развивает талантливые кадры в области строительства и строительных материалов, транспорта и автомобилестроения, УТУ стал важным центром по подготовке научных кадров и технологических инновационных разработок для этих трех крупнейших промышленных секторов.

Университет включает 3 кампуса: Мафангшан, Юдзитау и СауфЛейк, в общей сложности занимающих площадь 267 гектаров общей площадью зданий 1,95 млн м². В настоящее время в УТУ работают более 50 тыс. человек персонала и студентов, 24 академические школы, 4 Национальных технологических инновационных центра и 4 современные библиотеки с фондом в 3,61 млн изданий. С 2000 года УТУ удостоился 20 государственных национальных научных и технических премий, занимая первые позиции в рейтинге всех китайских университетов и колледжей. В 2019 году УТУ был включен в рейтинги Times Higher Education World University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings, Shanghai Jiao Tong University's Academic Ranking of World Universities and QS Asia University Rankings.

С момента образования Нового Китая УТУ подготовил более 600 тыс. высокопрофессиональных специалистов. В течение последних десяти лет процент впервые трудоустроенных выпускников остается свыше 95% и составляет около 55% от всех трудоустроенных выпускников в международном рейтинге «Топ 500 компаний и новых отраслей».

На протяжении многих лет УТУ сформировал отличительную идеологию системы образования с высокими идеалами «Построения отличного университета для завоевания всемирного признания и восхищения», следуя девизу «Быть нравственно непоколебимым, разносторонним в учении, стремящимся к совершенству», а также принципу «Сделать воспитание студентов нашей сущностью, а академическое развитие – приоритетом». Университет воплощает образовательную концепцию «внедрение отличного образования, воспитание первоклассных кадров и создание прекрасной жизни». Руководствуясь Хартией УТУ, утвержденной Министерством образования, УТУ вовлечен в модернизацию системы государственного регулирования с целью занять свое место среди университетов мирового уровня с отличительными признаками.

Здание корпуса научного направления «Материаловедение и инженерное дело» (МИД) Уханьского технологического университета

Основанное в 1958 году в УТУ научное направление «Материаловедение и инженерное дело» (МИД) приоритетно поддерживалось государственной про-

граммой «211 проектов для университетов» («State 211 Project for Higher Education Universities») в период с 1995 по 2015 годы, а с 2016 года поддержка стала осуществляться через план развития КНР «Университеты мирового уровня и научные направления мирового уровня» («World-Class University & World-Class Discipline»). Рейтинг этого направления составляет А+ среди 172 ведущих университетов в Китае (№ 1 наравне с этим направлением в университетах Тцзинхуа и Бейхан) в 4-ом раунде оценки, организованном Министерством образования в 2017 году, а также входит в топ 1% в международный системе Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

В развитие МИД вовлечены: 1 член Китайской академии наук, 3 члена Китайской инженерной академии, 3 члена Европейской академии, 1 член Бельгийской королевской академии, 1 член Международной академии керамики, 1 стипендиат Австралийской академии технологий и инженерии, 10 стипендиатов Королевского химического общества, Американского общества физики и Американского общества керамики. Также в МИД работают 23 китайских высокопрофессиональных сотрудника, некоторые из которых являются стипендиатами Национального фонда National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (аналогичен премии NSF Career Awards), и 22 китайских молодых специалиста.

Для содействия развитию научного направления МИД были основаны 2 государственных ключевых лаборатории: Государственная ключевая лаборатория передовых технологий синтеза и обработки





материалов и Государственная ключевая лаборатория силикатных материалов для архитектуры. Первая лаборатория получила оценку «превосходно» среди 21 государственной ключевой лаборатории по МИД в 2018 году. Помимо этого, были построены 2 государственных международных лаборатории для совместных исследований и 4 базы внедрения зарубежных компетенций как инновационного составляющего научной области (известный как «111 Project»).

Международная школа материаловедения и инженерии

Международная школа материаловедения и инженерного дела (МШМИД) была включена в список «Сети международных образовательных центров» при поддержке Государственной администрации КНР по делам иностранных экспертов и Министерства образования КНР в июне 2015 года как одна из 16 международных школ по всей стране.

Руководствуясь «Национальной стратегией развития, ориентированной на инновации» и большую потребность в реформировании национальной системы высшего образования, МШМИД стремится создать ведущее в мире направление МИД путем привлечения исследовательского и преподавательского состава высокого уровня, создания инновационной пилотной зоны обучения и формирования инновационной системы подготовки талантов. Руководствуясь идеями «сотрудничества предпри-

ятий, международной кооперации и сотрудничества в области исследований», МШМИД организовала 21 группу наставников под руководством ученых или видных профессоров, а также 4 междисциплинарные группы по обучению инновациям и предпринимательству.

Стремясь стать ведущим мировым разработчиком строительных материалов и новых материалов в 21 веке, МШМИД оценивает инновационные способности как одну из ключевых возможностей и проводит реформирование инновационной системы подготовки кадров в рамках программы бакалавриата, магистратуры и докторантуры, а также международной программы обучения. МШМИД предлагает студентам всеобъемлющую учебную программу, которая охватывает материаловедение, естественные науки, отраслевые энергетические науки, науки об окружающей среде, информатику и изучение передовых производственных технологий. Чтобы познакомить всех студентов с международным опытом, реализуются совместные программы обучения в сотрудничестве с ведущими мировыми университетами. Кроме того, при МШМИД создано несколько платформ для всестороннего развития студентов, таких как Форум выдающихся исследователей, Международный форум по видению будущего развития, Семинар оценки качества образования, Студенческое научное общество (СНО) материаловедения Уханьского технологического университета. СНО материаловедения пять лет подряд с 2018 по 2022 год удостоивается награды Chapter of Excellence Award.

Государственная стратегическая лаборатория перспективных технологий синтеза и обработки материалов (Уханьский технологический университет)

Государственная ключевая лаборатория перспективных технологий синтеза и обработки материалов была утверждена Государственной комиссией планирования развития в 1987 году. После государственной инспекции она была открыта для общественности в марте 1990 года. Лаборатория находится в непосредственном ведении Министерства науки и технологии. В настоящее время профессор Гу Бинлинь, академик Китайской академии наук, является председателем академического Комитета лаборатории, а профессор Фу Чжэн И, академик Китайской инженерной академии, является директором лаборатории. Лаборатория расположена в Уханьском технологическом университете и является ключевой государственной лабораторией, специализирующейся в области новых материалов. Факультет материаловедения и инженерного дела Уханьского технологического университета был классифицирован как первоклассное государственное ключевое научное направление, включенное в национальный проект «985», «Создание учебной программы мирового уровня» и получил оценку A+ в четвертом раунде национальной оценки научных направлений. Стремясь к глобальным передовым исследованиям в области материаловедения и удовлетворяя основные национальные потребности, эта лаборатория представляет собой платформу мирового класса для технологии компаундирования и подготовки материалов, для разработки передовых композитных материалов для крупных национальных проектов и отраслей промышленности, а также для оказания поддержки на национальном стратегическом уровне. Лаборатория сообщила об оригинальных и систематических результатах исследований с международным участием в области трансформационных технологий, передовых новых материалов и междисциплинарных областей, и поэтому она возглавляет разработку нескольких стратегических передовых новых материалов на международном уровне. Лаборатория способствует развитию первоклассных исследовательских талантов во всем мире посредством передовых научных исследований в области материаловедения и технологий. Кроме того, лаборатория создала культуру международных совместных инноваций и провела международные совместные исследования по принципу «win-win», тем самым укрепив международное влияние, привлекательность и сплоченность лаборатории. Лаборатория добилась исторического прорыва по оценке ключевых государственных лабораторий в области материаловедения.



Сосредоточившись на общем видении и целях, лаборатория фокусируется на создании и разработке многокомпонентных, разномасштабных и многослойных композитных материалов и теории проектирования материалов, изучение которых строится на основных исследовательских платформах, включающих технологию градиентных композитных материалов, технологию изготовления композитных материалов «в момент образования», нанокompозитную технологию и интегрированные инновации. В настоящее время проводятся исследования пяти ключевых материалов, в том числе передовых композитных материалов для крупных национальных проектов и опорных отраслей, материалов для эффективного преобразования и хранения энергии для новых энергетических технологий, нанокompозитных биоматериалов для естественных наук, информационных функциональных материалов для информационных технологий и передовых новых материалов для трансформационных технологий. Таким образом, лаборатория установила следующие пять отличительных направлений исследований: градиентная композитная технология и новые материалы, технология изготовления композитных материалов «в момент образования» и новые материалы, нанокompозитная технология и новые материалы, преобразующая технология и передовые новые материалы, а также принципы композитных материалов и дизайн материалов.

В лаборатории работает активная и инновационная исследовательская группа, состоящая в основном из молодых исследователей и исследователей среднего возраста. 100 постоянных сотрудников, в том числе 1 академик Китайской академии наук, 2 академика Китайской инженерной академии, 1 академик Королевской академии наук и искусств Бельгии, 2 академика Европейской академии наук и искусств, 1 академик Австралийской инженерно-технологической академии, 1 академик Всемирной академии керамики, 12 исследователей национального уровня, 1 главный научный сотрудник Национальной программы «973», 5 стипендиатов национального фонда



«Outstanding Youth Science Fund» и 30 стипендиатов «Национального плана поддержки талантов» и т.д. Лаборатория активно поддерживает выдающихся ученых, которые приезжают и проводят совместные исследования по всему миру в университетах и исследовательских институтах мирового уровня. В последние годы лаборатория направила несколько выдающихся молодых ученых в международные университеты мирового уровня более чем на один год для проведения совместных исследований.

Лаборатория делает упор на глобальный академический обмен и сотрудничество. За последние пять лет мы приняли на работу 25 зарубежных ученых в качестве почетных и приглашенных профессоров в основных областях исследований с целью создания благоприятных условий работы для всемирно известных ученых и проведения совместных исследований в лаборатории. Лаборатория наладила взаимовыгодное сотрудничество с Мичиганским университетом; Японским агентством аэрокосмических исследований (JAXA); Институтом материаловедения Университета Тохоку (Япония); Центром исследования материалов Оксфордского университета (Великобритания); Центром исследования композитов Калифорнийского университета (США) и Национальным институтом топливных элементов (Канада), а также с другими всемирно известными научно-исследовательскими учреждениями. Министерство науки и технологий создало «Международную совместную лабораторию передовых технологий синтеза и обработки материалов», которая является одной из первых 33 международных совместных лабораторий в Китае. Кроме того, Государственная администрация КНР по делам иностранных экспертов и Министерство образования совместно сформировали три научные базы, поддерживаемые Программой инноваций и развития талантов, а именно «Новые композитные материалы и передовые функциональные материалы», «Передовые технологии подготовки и прикладного проек-

тирования новых функциональных тонкопленочных материалов» и «Инновации и таланты для увеличения срока службы композитов». Опираясь на эти важные платформы международного сотрудничества, лаборатория осуществила несколько ключевых государственных проектов с международным сотрудничеством и добилась плодотворных результатов.

В настоящее время площадь лаборатории составляет 25 тыс. 350 м², с оснащением современным оборудованием для синтеза и обработки материалов, а также самыми современными приборами для анализа структуры материалов, характеристики и тестирования производительности. Общая оценочная стоимость оснащения лаборатории составляет приблизительно 430 млн юаней.

Знакомство с Государственной ключевой лабораторией силикатных материалов для архитектуры

Государственная ключевая лаборатория силикатных материалов для архитектуры получила одобрение для открытия Министерством науки и техники Китая (МНТК) в октябре 2011 года, а в июле 2013 года прошла экспертизу МНТК. Лаборатория развивает основные фундаментальные теории и общие ключевые технологические вопросы в процессе разработки и во время срока службы силикатных материалов для архитектуры, разрабатывает методы производства с низкой нагрузкой на окружающую среду и теории повышения энергоэффективности, исследует и разрабатывает высокоэффективные и многофункциональные строительные материалы для поддержки основных инженерных конструкций, разрабатывает экологически чистые, энергосберегающие и интеллектуальные строительные системы, а также предлагает новые теории, новые методы и основные ключевые технологии для достижения долгосрочной стабильности и переработки строительных материалов и конструкций.

Основными направлениями работы лаборатории являются исследования для снижения нагрузки на окружающую среду, функциональное проектирование и регулирование, исследования «поведения» материалов во время срока службы и принципы продления срока службы, а также переработка силикатных материалов для строительства.

Лаборатория занимает площадь 12 500 м² и оснащена профессиональным исследовательским оборудованием стоимостью более 100 миллионов юаней, образуя исследовательскую платформу, включающую восемь профессиональных вторичных лабораторий и один общественный экспериментальный центр. Исследовательская платформа имеет мощности для проведения исследований в области науки и техники теплового оборудования, цемента и вяжу-



щих материалов, бетона, стекла, керамики, пленок и покрытий, стеновых и дорожных материалов.

Лаборатория доступна как для китайских, так и для международных заявок и нацелена на внутренние и международные академические обмены и сотрудничество. На базе лаборатории была создана «Международная база научно-технического сотрудничества в области экологически чистых строительных материалов», которая в 2013 году была определена МНТК в качестве модели международной базы научно-технического сотрудничества.

Инновационные достижения научных исследований лаборатории вносят большой вклад в национальную экономику и социальное развитие, включая предоставление ключевой технической поддержки для строительства основной национальной инфраструктуры страны, стимулирование структурных преобразований и технологической модернизации традиционной промышленности строительных материалов, а также содействие внедрению стратегий энергосбережения и сокращению выбросов.

Знакомство с журналом *Interdisciplinary Materials*

Научный журнал *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) был запущен Уханьским технологиче-

ским университетом совместно с John Wiley & Sons, Inc в декабре 2021 года.

Interdisciplinary Materials — это рецензируемый журнал открытого доступа с быстрой публикацией статей, фокусирующийся на междисциплинарных исследованиях между материаловедением и другими дисциплинами, такими как физика, химия, математика, механика, биология, энергетика, окружающая среда, информация, инженерия и т. д. Журнал стремится представлять информацию о передовых разработках в области науки и техники по всему миру.

Ожидается, что *Interdisciplinary Materials* будет использовать междисциплинарный, особый передовой и комплексный подход ко всем областям материаловедения, одновременно способствуя обмену идеями между учеными, занимающимися различными направлениями исследований. Аудитория журнала будет включать ученых-физиков, химиков, математиков, механиков, биологов, специалистов в области энергетики, окружающей среды, материаловедения, инженеров-теоретиков и практиков, а также политических деятелей.

Первый выпуск журнала вышел в свет в январе 2022 года. Журнал включен в базы данных *Emerging Sources Citations Index (ESCI)*, *Ei Compendex* и *Directory of Open Access Journals (DOAJ)*.

Контактная информация

Уханьский технологический университет
430070, Китай, провинция Хубей, г. Ухань,
район Хуншань, 122 Луоши Роуд,
Тел: 86-27-87884448; Факс: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn
Контактные лица: Джао Сянг, Джоу Лихуа

R

Original article

CC BY 4.0

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-158-169>

Siliceous rocks as modifiers of structure of photocatalytic self-cleaning concrete. Assessment of the effect on the phase composition of cement stone

Artemy S. Balykov* , Tatyana A. Nizina , Vladimir M. Kyashkin , Denis B. Chugunov 

National Research Mordovia State University, Saransk, Russia

* Corresponding author: e-mail: artbalrun@yandex.ru

ABSTRACT

Introduction. Currently one of the focus areas for the development of construction material science is the creation of self-cleaning concretes characterized by polydisperse multicomponent composition with the presence of nanoscale photocatalytic additives, primarily based on TiO_2 . These photoactive modifiers give the material a number of positive properties, including the ability to decompose atmospheric pollutants, to self-clean the surface, etc. The promising method for improving the functional characteristics of titanium oxide photocatalysts is the creation of nanostructured systems with 'core (substrate) – shell (photocatalyst)' architecture. Previous research results show that the final efficiency of the synthesized composite photocatalytic modifiers largely depends on the level of substrate reactivity in the cement system. The purpose of this study is to investigate the impact of three types of siliceous rocks (diatomite, trepel, and opoka) on cement stone formation processes and to identify the most effective raw materials for use as photocatalytic carriers in self-cleaning concrete compositions. **Methods and materials.** The methods of Kozeny-Karman, laser diffraction and X-ray fluorescence spectrometry were used to determine the specific surface area and parameters of granulometric and chemical compositions of silicite samples. The phase composition of siliceous rocks and modified cement systems was studied by X-ray powder diffractometry. **Results and discussion.** The main parameters of granulometric composition of diatomite, trepel and opoka were determined. The predominance of reactive modifications of free silica (47.6–78.0 wt. %), represented by amorphous opal-A or cryptocrystalline OCT-phase (opal-CT), were revealed in the structure of silicites. It was found that increasing the dosages of silica-containing additives from 0 to 10% resulted in decreased by 10–27% in the quantity of portlandite in the phase composition of cement stone aged 28 days, while the content of high-strength low-basic calcium hydrosilicates (C–S–H (I)) increased by 11–27%. **Conclusion.** The chemical and mineralogical composition peculiarities of silicites, as well as the nature of the impact of silica-containing modifiers on the structure formation processes of cement systems, determine the prospects of using opal-cristobalite rocks as dispersed photocatalyst carriers for self-cleaning concrete.

KEYWORDS: self-cleaning concrete, composite photocatalyst, siliceous rock, silica, pozzolanic reactivity, Portland cement, supplementary cementitious material, hydration, cement stone, microstructure, phase composition, X-ray diffraction.

ACKNOWLEDGMENTS: The research was supported by grant from the Russian Science Foundation (project No. 23-79-01029), <https://rscf.ru/en/project/23-79-01029/>.

FOR CITATION:

Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Chugunov D.B. Siliceous rocks as modifiers of structure of photocatalytic self-cleaning concrete. Assessment of the effect on the phase composition of cement stone. *Nanotechnologies in Construction*. 2024; 16(2): 158–169. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-158-169>. – EDN: NXICICR.

INTRODUCTION

Today one of the focus areas for the development of building materials science is the creation of high performance cement concretes characterized by polydisperse multicomponent composition with the presence of nano-

and micro-sized modifiers of various types (chemical, mineral, organo-mineral), giving the opportunity to directly influence the structure formation processes and properties of the material [1–10].

The nomenclature of modern modified concretes is quite diverse, including reactive powder concrete [11, 12],

© Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Chugunov D.B., 2024

high-strength concrete [13–15], fiber reinforced concrete [16, 17], self-compacting concrete [18, 19], self-prestressing concrete [18, 20, 21], etc. A separate group contains photocatalytically active cement systems, which acquire a number of positive properties during light irradiation, including the ability to decompose atmospheric pollutants, to self-clean the material surface, etc. [22–27].

The studies [22, 23, 27–33] revealed that the use of photocatalytic additives based on anatase TiO_2 , characterized by non-toxicity, chemical stability and photoactivity under conditions of exposure to ultraviolet radiation, allowed to achieve the required level of special properties of self-cleaning concrete. The research results [34, 35] showed that the efficiency of photocatalytic process when using titanium dioxide in the composition of cement material could be reduced due to:

- reducing the amount of absorbed light and free surface for photochemical reactions because of the high content of micro- and macro-sized components in the concrete;
- narrowed spectral action range of TiO_2 , characterized by band gap of the rutile and anatase forms equal to 3.0 and 3.2 eV, respectively, which requires solving the problem of its sensitization to visible light;
- difficulties in ensuring uniform distribution of the photocatalytic nanomodifier in the cement material volume when its dosage is low, etc.

The promising method for improving the functional characteristics of titanium oxide photocatalysts is the creation of nanostructured photocatalytic systems with ‘core – shell’ architecture, the synthesis of which is by precipitation of TiO_2 on dispersed carriers (mineral substrates). Using this technology allows to increase the active surface area of titanium dioxide, and also promotes its more more equal distribution in the structure of complex modifier, thereby increasing the photoactivity of ‘carrier-photocatalyst’ compositions in the cement material [35, 36].

The study results by domestic and foreign authors [35–38] indicated that the final characteristics of the synthesized photocatalytic systems with ‘core – shell’ architecture significantly depended on the type of mineral substrate used.

It is known that siliceous raw materials of natural and man-made origin, in particular opal-cristobalite rocks (diatomite, opoka, trepel), are among the most efficient substrates upon obtaining the composite/hybrid photocatalytic modifiers for cement materials [35, 38–40]. The prospect of using silicites in the composition of self-cleaning concretes lies in their widespread occurrence, high affinity to crystalline hydrates of cement stone, as well as increased pozzolanic activity, owing to the predominance of amorphized varieties of silica in the structure [41, 42].

Notably, the effectiveness of using various opal-cristobalite rocks as photocatalyst carrier for self-cleaning

concrete can vary substantially depending on the composition and properties of silicites, in particular on the level of their reactivity in cement systems.

The aim of this study was to install the laws of the impact of three types of opal-cristobalite rocks (diatomite, trepel and opoka) from deposits of the Republic of Mordovia on the structure formation processes of cement stone and to find the most effective siliceous raw materials for use as photocatalyst carriers in the composition of self-cleaning concrete.

The following tasks were solved to achieve the aim of this study:

- 1) the chemical and mineralogical composition of opal-cristobalite rocks was established;
- 2) the main parameters of granulometric composition of silicites (specific surface area, particle size distribution) were determined;
- 3) the influence of siliceous rocks on the cement stone phase composition at the project age (28 days) was installed;
- 4) the most efficient types of silicites were identified for use as carriers of photocatalytic agents in the composition of self-cleaning concrete.

METHODS AND MATERIALS

Materials

Portland cement CEM I 42.5R (PC) that meets the requirements of the Russian State Standard GOST 31108-2020 was used as the main component of binder in the composition of cement materials. The researched siliceous rocks were diatomite (DMT), trepel (TPL) and opoka (OPK) from the Atemarsky, Dubensky and Alekseevsky field of the Republic of Mordovia, respectively.

The effect of mineral additives of silicites (MA) on the phase composition of cement stone at the project age (28 days) was studied in the process of experimental study. The variable prescription factors were:

- water-binder ratio ($x_1 = W/(PC+MA)$);
- type and content of mineral additives based on opal-cristobalite rocks: w_1 (DMT), w_2 (TPL), w_3 (OPK).

The variation levels of the studied prescription factors are presented in Table 1.

Methods

The methods of study silicites and cement systems are given in Table 2.

The crystallinity degree of structure of opal-cristobalite rocks was calculated based on the analysis of diffraction patterns of samples as the ratio of area of all crystalline peaks to the total area of crystalline peaks and amorphous halo.

Table 1

Variation levels of the prescription factors

Factors			Variation levels		
			-1	0	+1
Water-binder ratio, rel. units	x_1	W/(PC+MA)	0.33	0.35	0.37
Type and content of mineral additives based on silicites, % by weight of binder (PC+MA)	w_1	DMT	0	5	10
	w_2	TPL	0	5	10
	w_3	OPK	0	5	10

Note. The plan for experimental research was compiled taking into account fulfillment of the following conditions: $x_1 = -1, 0, +1$; $w_i = -1, 0, +1$ ($i = 1, 2, 3$).

Table 2

Methods for studying silicites and cement systems

Studied parameter	Used research method
Parameters of granulometric composition and specific surface area of siliceous rock powders	Laser diffraction and Kozeny-Karman methods using the Shimadzu Sald-3101 analyzer and the PSKh-12 device.
Chemical composition of silicites	X-ray fluorescence spectrometry using the ARL Perform'X 4200 spectrometer (Rh K_α radiation).
Phase composition of opal-cristobalite rocks and cement stone	X-ray powder diffraction on the PANalytical Empyrean multipurpose diffractometer with the Bragg-Brentano focusing geometry in the θ – 2θ scanning mode. The survey was performed using $CuK\alpha$ radiation characterized by weighted average wavelength $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Phase identification was carried out on the basis of the Powder Diffraction File (PDF-2) from the International Center for Diffraction Data (ICDD).

When studying the phase composition of cement stone with additives of silicites, the main controlled parameters were the relative amounts of portlandite, low-basic calcium hydrosilicates (C–S–H(I)) and high-basic calcium hydrosilicates (C–S–H(II)). These parameters were determined as the ratio of intensities of the main reflexes $Ca(OH)_2$ ($d = 4.92$ – 4.96 \AA and 2.63 – 2.65 \AA), α - $CaO \cdot SiO_2$ ($d = 3.23$ – 3.25 \AA) / β - $CaO \cdot SiO_2$ ($d = 2.97$ – 3.00 \AA) and β - $2CaO \cdot SiO_2$ ($d = 2.78$ – 2.79 \AA) for samples of modified and control (additive-free) compositions, respectively. At the same time, the intensities of α -CS, β -CS and β - C_2S peaks were determined according to the diffraction patterns of cement stone powders calcined at 980 – $1000^\circ C$.

RESULTS AND DISCUSSION

Granulometric composition of silicites

The main parameters of the granulometric composition of opal-cristobalite rock samples were determined based on the study results using the laser diffraction method (Figure 1, Table 3). In particular, the particle size

range of diatomite, trepel and opoka was 0.3 – 123.4 \mu m , 0.6 – 153.8 \mu m and 0.8 – 171.7 \mu m ; the median particle size distribution (d_{50}) by volume was 11.1 \mu m , 7.9 \mu m and 7.3 \mu m ; the mean particle diameter was 10.3 \mu m , 9.6 \mu m and 10.9 \mu m , respectively.

It was found that the specific surface area of siliceous rock powders increased in the row of trepel → opoka → diatomite with values of $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$, $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ and $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. With comparable average particle size of silicites, the increase by 1.5 – 1.7 times in the specific surface area of diatomite was due to the significantly higher porosity of its particles compared to opoka and trepel.

Chemical composition of silicites

Table 4 shows the chemical composition of the studied siliceous rocks.

The analysis of experimental data obtained by X-ray fluorescence spectrometry revealed the predominance of silicon, aluminum and iron oxides in the chemical composition of silicites. The content of SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 was 75.98 – $82.13 \text{ wt.}\%$, 5.34 – $9.62 \text{ wt.}\%$ and 3.11 – $4.11 \text{ wt.}\%$, respectively (Table 4). It is worth noting

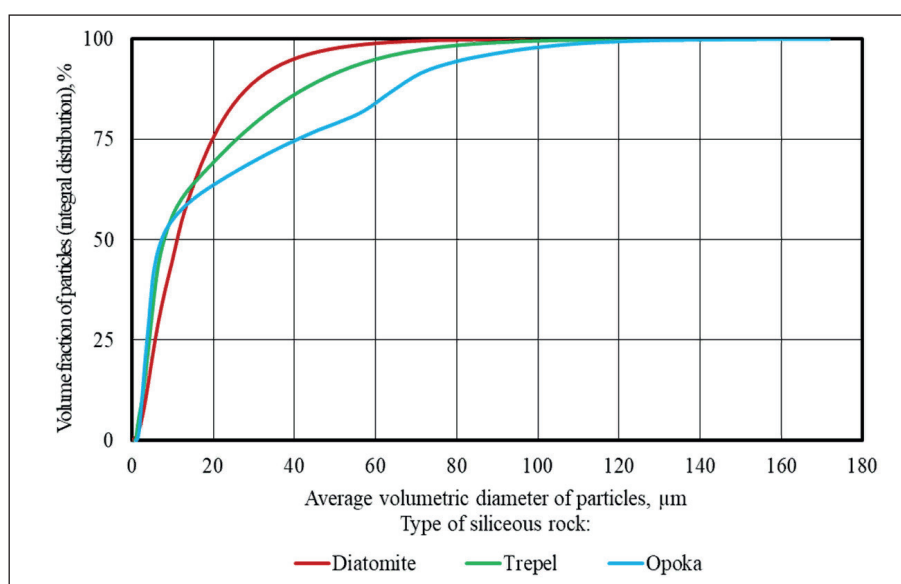


Fig. 1. Integral curves of the volumetric particle size distribution for silicite samples (according to laser diffraction)

Table 3

Main parameters of the granulometric composition of silicite powders

Parameter of granulometric composition	Type of siliceous rock			
	Diatomite	Trepel	Opoka	
Specific surface area, m^2/g	2.0	1.2	1.3	
Particle size range, μm	0.3–123.4	0.6–153.8	0.8–171.7	
Particle size, μm	d 25 %	5.6	4.2	3.6
	d 50 %	11.1	7.9	7.3
	d 75 %	19.8	25.6	40.5
	median	11.1	7.9	7.3
	mean	10.3	9.6	10.9

Table 4

Chemical composition of siliceous rocks (in recalculation on oxides)

Chemical composition	Siliceous rock		
	Diatomite	Trepel	Opoka
	Content, wt. %		
SiO_2	81.47	75.98	82.13
Al_2O_3	5.34	9.62	6.05
Fe_2O_3	3.11	4.11	3.48
CaO	0.91	1.59	1.05
MgO	0.67	1.01	0.84
K_2O	0.97	1.49	1.16
Na_2O	0.43	0.50	0.48
TiO_2	0.37	0.29	0.32
SO_3	0.12	0.31	0.30
other (loss on ignition)	6.61	5.10	4.19

that the higher concentration of alumina recorded for the trepel sample (9.62%) were indicative of the increased content of clay minerals in it compared to diatomite and opoka. At the same time, increased weight losses during calcination of diatomite (6.61%) were associated with the growth of opal content in its structure, the amount of water in which can reach 10–20 wt.%.

Phase composition of silicites

Figure 2 and Table 5 show the results of qualitative and quantitative X-ray diffraction analysis of siliceous rock samples.

The phase composition of silicites consisted (Table 5) mainly of various polymorphic modifications of free silica (66.0–84.5 wt.%), in particular, amorphous opal (opal-A) and crystalline quartz for diatomite; crystalline quartz and quasi-crystalline (structurally disordered) opal-cristobalite-tridymite (OCT) phase for trepel and opoka. The OCT-phase (opal-CT) is the crystallization product of opal-A, and is the single mineral formation in the form of complex of amorphized/cryptocrystalline and crystalline varieties of silica (opal, cristobalite and tridymite).

It was found that despite significant differences in the opal-CT content of trepel and opoka (47.6 wt.% and 69.0 wt.%, respectively), the OCT-phase has a close ratio of components, in particular, opal/cristobalite/tridymite = 68–69/17/14–15 (Table 5). It is worth noting that according to [43], the fixed ratio of the OCT-phase components with almost equal concentrations of cristo-

balite and tridymite is specific to siliceous rocks located in platform areas.

It was revealed (Table 5) that the content of amorphous phase (opal) increased in the row of trepel → opoka → diatomite (33.0 wt.%, 47.0 wt.% and 78.0 wt.%), while the crystallinity degree of the studied siliceous rocks correspondingly decreased (67.0%, 53.0% and 22.0%). At the same time, decrease of 1.7 and 2.4 times in the amount of X-ray amorphous opal for opoka and trepel compared to diatomite was associated with increase in the content of quartz in their phase composition by 2.1 and 2.8 times (from 6.5 wt. % to 13.7 wt.% and 18.4 wt.%, respectively).

It was established that clay minerals in the amount of 11.6–17.7 wt.% (Table 5), represented mainly by micas and hydromicas from subgroups of muscovite and illite, were the second structural component of the studied silicites after free silica in terms of content. The insignificant amounts of smectites from the montmorillonite subgroup were also present in diatomite and trepel, as evidenced by the presence of typical reflex with $d = 15.6–15.0 \text{ \AA}$ and $2\theta = 5.7–5.9^\circ$ (Figure 2).

X-ray diffraction analysis showed the presence in the siliceous rock structure of feldspars in the amount of 1.9–5.7 wt.%. These phases are group of framework aluminosilicates of potassium (microcline, orthoclase), sodium (albite) and calcium (anorthite). In addition, the mineralogical composition of trepel contained 12.3 wt.% of zeolites from the subgroups of clinoptilolite and heulandite (Table 5).

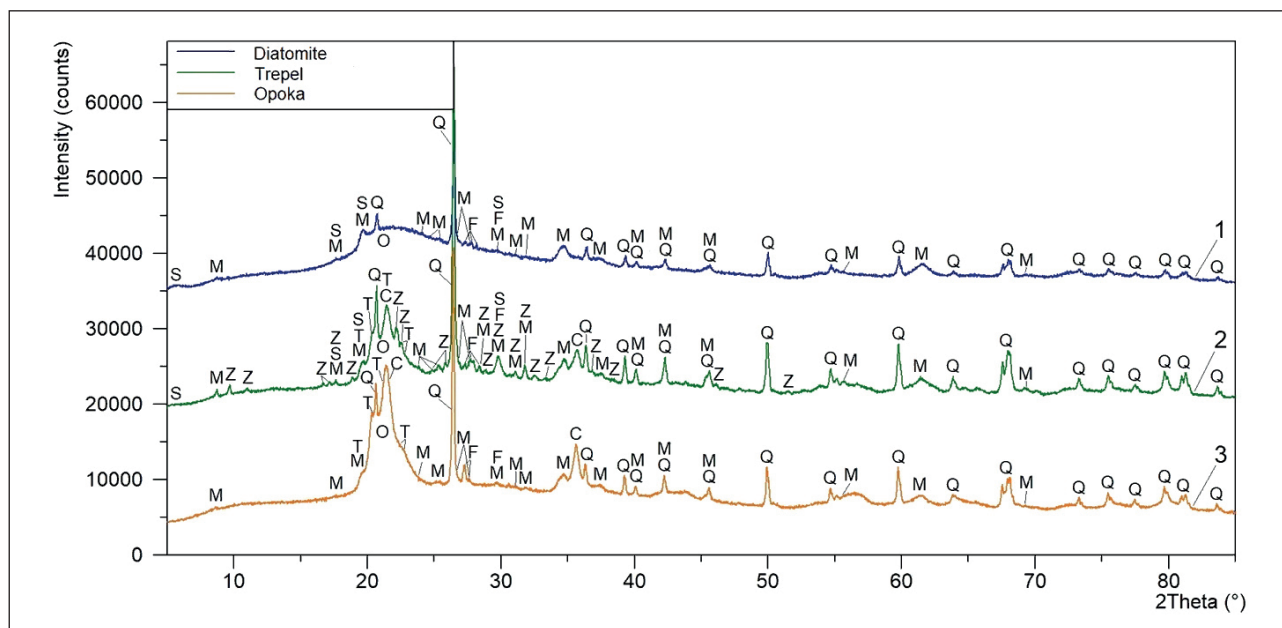


Fig. 2. Results of qualitative X-ray diffraction analysis of samples of diatomite (1), trepel (2) and opoka (3): opal (O); cristobalite (C); tridymite (T); quartz (Q); micas and hydromicas (M) in the form of muscovite and illite; smectites (S) in the form of montmorillonite; feldspars (F); zeolites (Z) in the form of clinoptilolite and heulandite

Table 5

Results of quantitative X-ray diffraction analysis of siliceous rock samples

Description of phases			Position of the main / typical reflexes d , Å (2θ , °)	Siliceous rock			
Type	Group	Subgroup, name		Diatomite	Trepel	Opoka	
<i>Phase composition, wt. %</i>							
Amorphous phase	Modifications of free silica	OCT-phase / Opal-CT (for trepel and opoka)	Opal	halo corresponding to 4,9–3,6 Å (18–25°) maximum in the area of 4,1 Å (21,6°)	78.0	33.0	47.0
			Cristobalite	4.13; 2.51 Å (21.5; 35.7°)	–	8.0	11.8
Crystalline phases	Modifications of free silica		Tridymite	4.36; 4.13; 3.94–3.88 Å (20.4; 21.5; 22.6–22.9°)	–	6.6	10.2
			Quartz	4.28; 3.36; 1.82 Å (20.7; 26.5; 50.0°)	6.5	18.4	13.7
		Clay minerals	Micas and hydromicas (muscovite, illite)	10.10; 5.02; 4.50; 2.58 Å (8.7; 17.6; 19.7; 34.7°)	13.6	17.7	11.6
	Smectites (montmorillonite)		15.6–15.0; 5.02; 4.50 Å (5.7–5.9; 17.6; 19.7°)				
		Zeolites	Clinoptilolite, heulandite	9.10; 8.02; 5.16; 4.00 Å (9.7; 11.0; 17.2; 22.2°)	–	12.3	–
	Feldspars		Alkaline feldspars (microcline, orthoclase)	3.26; 3.22–3.18 Å (27.3; 27.7–28.0°)	1.9	4.0	5.7
Plagioclases (albite, anorthite)			3.26; 3.22–3.18; 3.16; 3.14 Å (27.3; 27.7–28.0; 28.2; 28.4°)				
<i>Characteristics of the opal-cristobalite-tridymite (OCT) phase</i>							
Content, wt.%				–	47.6	69.0	
Ratio of opal/cristobalite/tridymite in the OCT-phase, %				– (opal is 100 %)	69/17/14	68/17/15	

Thus, despite the close total SiO₂ content (75.98–82.13 wt.% (Table 4)), the studied silicites had different ratios of structure-forming phases, primarily polymorphic modifications of free silica (opal, OCT-phase, quartz) and clay minerals. The phase composition variation predetermined the complex of the main functional properties of siliceous rocks, including their chemical activity in cement systems.

Influence of silicites on the phase composition of cement stone

It is known that calcium silicate hydrates (C–S–H) of different basicity and portlandite (Ca(OH)₂) are the main hydrate phases of cement stone due to the predominance

of alite (3CaO•SiO₂) and belite (β-2CaO•SiO₂) in the mineralogical composition of Portland cement clinker.

During the hardening of cement systems, the resulting calcium silicate hydrates have different composition and degree of crystallization (amorphization), which vary in wide ranges. Taking into account the chemical and mineralogical features, calcium silicate hydrates are conditionally divided into two main groups [44–46]:

1) high-strength low-basic calcium silicate hydrates (C–S–H (I)) with CaO/SiO₂ molar ratio less than 1.5, characterized by crystalline hydrates of colloidal size (less than 100 nm);

2) high-basic calcium silicate hydrates (C–S–H (II)) that are larger and less durable than C–S–H(I) and that have CaO/SiO₂ molar ratio at least 1.5.

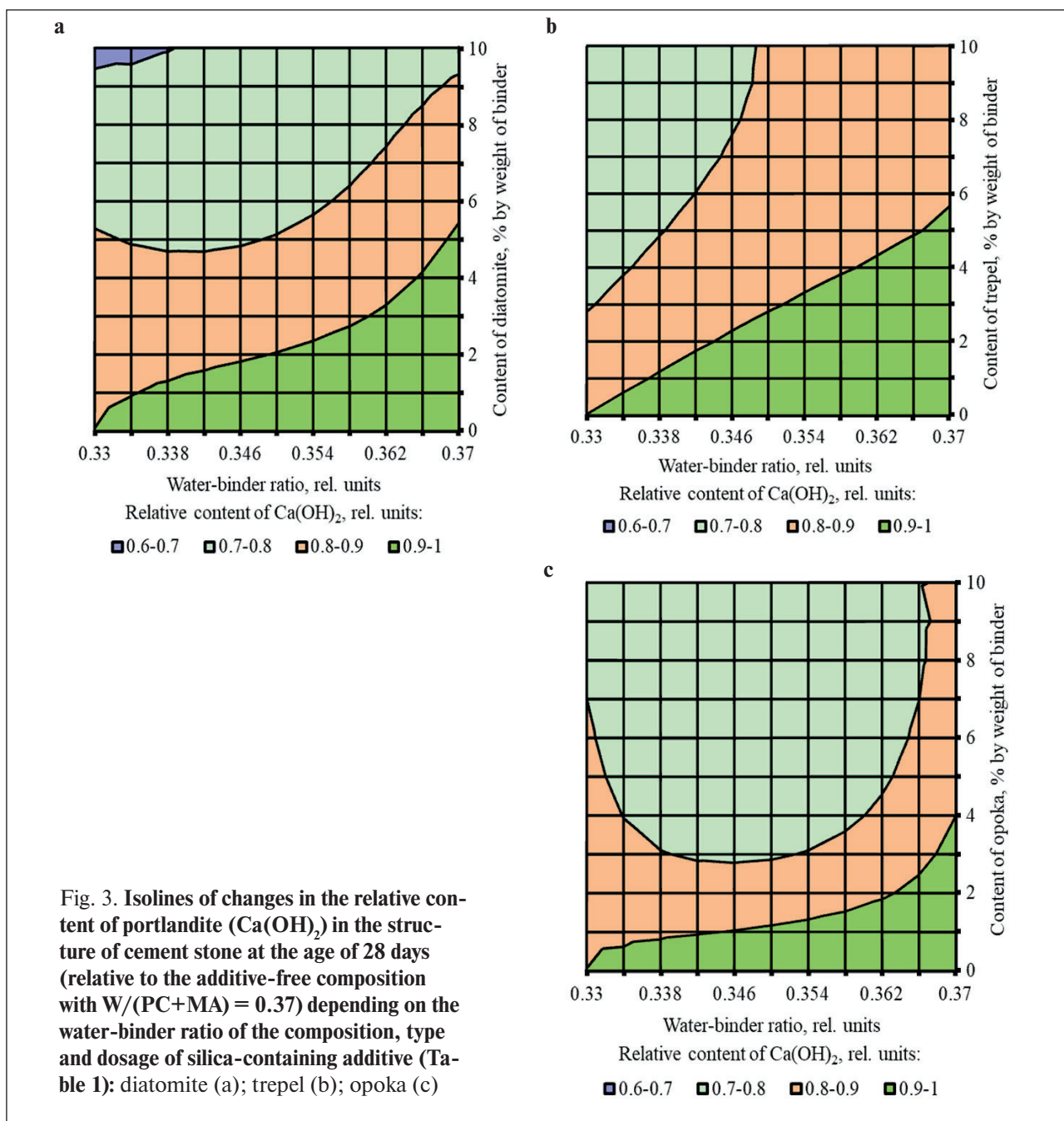
Typical representatives of low-basic calcium silicate hydrates of C–S–H (I) type are:

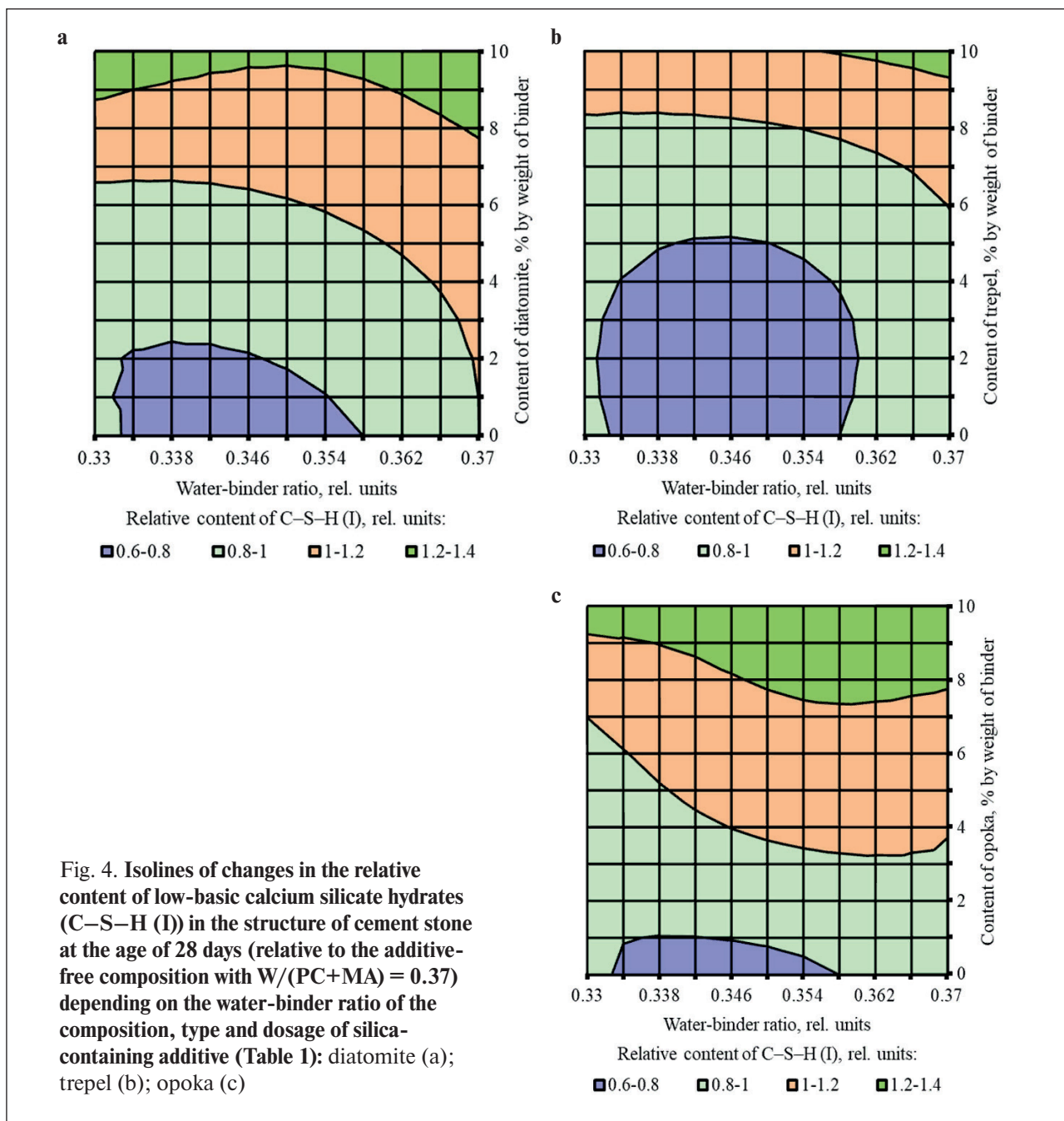
- tobermorite group with the CaO/SiO_2 molar ratio from 0.8 to 1.0, in particular, 9.3 Å tobermorite (riversideite, $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 11.3 Å tobermorite ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and 14 Å tobermorite (plombierite, $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 10.5\text{H}_2\text{O}$);
- compounds with the CaO/SiO_2 molar ratio from 0.5 to 1.3 that are similar to the wollastonite structure, in particular, nekoite ($3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), okenite ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), xonotlite ($6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), foshagite ($4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$);

- gyrolite group with the CaO/SiO_2 molar ratio from 0.5 to 0.7, in particular, gyrolite ($2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), truscottite ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$).

The most common high-basic calcium silicate hydrates of C–S–H (II) type are afwillite ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), hillebrandite ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$), α -hydrate C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), dellaite ($6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), calcium chondrodite ($5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Figures 3 and 4 show the study results of the effect of silicite and water dosages on the content of portlandite and low-basic calcium silicate hydrates of C–S–H (I) type in the structure of cement stone relative to the con-





trol additive-free composition with water-binder ratio of 0.37.

There was direct relationship between the water content of composition and the concentration of portlandite in the structure of the cement stone at the project age (28 days). It was established that reduction in the water-binder ratio from 0.37 to 0.33 rel. units led to decrease in the relative amount of $Ca(OH)_2$ in the phase composition of cement stone: by 10% in the control additive-free compositions (without silicites); by 12%, 16% and 3% in the modified compositions with dosage of diatomite, trepel and opoka equal to 10%

by weight of the binder, respectively (Figure 3). The increase in the content of portlandite with the growth of the water-binder ratio of cement systems in the accepted range of variation (0.33–0.37 relative units) was largely due to increase in the degree of Portland cement hydration in compositions with higher water content, as evidenced by the results of numerous studies, in particular [44, 45].

It was found that increase in the dosages of siliceous rocks in the modified cement systems from 0 to 10% by weight of the binder led to the growth in the relative content of low-basic calcium silicate hydrates of C–S–H (I)

type by 1.22–1.35 times, 1.11–1.26 times and 1.26–1.40 times in the compositions with diatomite (DMT), trepel (TPL) and opoka (OPK), respectively (Figure 4). At the same time, replacing 10 % of Portland cement with DMT, TPL and OPK helped reduce the relative amount of portlandite in the phase composition of cement stone by 22–27%, 10–19% and 13–21%, respectively (Figure 3). Thus, the study results of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content in the structure of cement systems indicated an increase in the pozzolanic activity of opal-cristobalite rocks in the row of trepel → opoka → diatomite.

To summarize, the use of siliceous rocks made it possible to significantly change the quantitative relationship between the main hydrate phases of cement stone such as portlandite and calcium silicate hydrates of different basicity. The established shift in the balance towards an increase in the volume of high-strength low-basic calcium silicate hydrates of C–S–H (I) type (so-called secondary phases with CaO/SiO_2 molar ratio less than 1.5) instead of primary crystalline hydrates of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and high-basic calcium silicate hydrates of C–S–H (II) type, characterized by lower dispersion, strength and corrosion resistance, was the manifestation of the chemical effect [46, 47] in the action mechanism of silica-containing modifiers. This chemical effect was associated with the pozzolanic activity of silicites and was due to the predominance of reactive varieties of silica in their mineralogical composition, in particular, amorphous opal-A for diatomite and quasi-crystalline (structurally disordered) OCT-phase (opal-CT) for trepel and opoka.

CONCLUSION

The following scientific results were obtained in the paper:

1. The chemical and mineralogical composition of opal-cristobalite rocks was established.
2. The main parameters of granulometric composition of silicites (specific surface area, particle size distribution) were determined.
3. The influence of siliceous rocks on the phase composition of cement stone at the project age (28 days) was installed.
4. The most effective types of silicites were identified for use as carriers of photocatalytic agents in the composition of self-cleaning concrete.

The use of opal-cristobalite rocks made it possible to purposefully change the phase composition of cement stone by:

- decreasing the number of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ crystals, characterized by low strength and reduced corrosion resistance;
- increasing the density and strength of calcium silicate hydrates by shifting the balance towards increasing the content of highly dispersed low-basic phases of the C–S–H (I) type instead of larger high-basic compounds of C–S–H (II) type.

The established nature of the influence of silicites on the phase composition of cement systems indicates their increased chemical activity due to the predominance in the structure of reactive modifications of silica (opal-A, opal-CT). It determines the prospects of using siliceous rocks as dispersed carriers of photocatalytic agents for self-cleaning concrete.

REFERENCES

1. Khan K., Johari M.A.M., Amin M.N., Nasir M. Development and evaluation of basaltic volcanic ash based high performance concrete incorporating metakaolin, micro and nano-silica. *Developments in the Built Environment*. 2024; 17: 100330. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2024.100330>
2. Jiang J., Qin J., Chu H. Improving mechanical properties and microstructure of ultra-high-performance lightweight concrete via graphene oxide. *Journal of Building Engineering*. 2023; 80: 108038. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.108038>
3. Tayeh B.A., Akeed M.H., Qaidi S., Bakar B.H.A. Ultra-high-performance concrete: Impacts of steel fibre shape and content on flowability, compressive strength and modulus of rupture. *Case Studies in Construction Materials*. 2022; 17: e01615. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01615>
4. O'Hegarty R., Kinnane O., Newell J., West R. High performance, low carbon concrete for building cladding applications. *Journal of Building Engineering*. 2021; 43: 102566. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.102566>
5. Shin H.O., Yoo D.Y., Lee J.H., Lee S.H., Yoon Y.S. Optimized mix design for 180 MPa ultra-high-strength concrete. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019; 8: 4182–4197. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.027>
6. Strokova V.V., Markova I.Yu., Markov A.Yu., Stepanenko M.A., Nerovnaya S.V., Bondarenko D.O., Botsman L.N. Properties of a composite cement binder using fuel ashes. *Key Engineering Materials*. 2022; 909: 184–190. <https://doi.org/10.4028/p-tm4y4j>
7. Kalashnikov V.I. Evolution of Development of Concretes Compositions and Change in Concrete Strength. Concretes of Present and Future. Part 1. Change in Compositions and Strength of Concretes. *Construction Materials*. 2016; 1-2: 96–103.

8. Kaprielov S.S., Sheinfeld A.V., Kardumyan G.S., Chilin I.A. About selection of compositions of high-quality concretes with organic-mineral modifiers. *Construction Materials*. 2017; 12: 58–63.
9. Zagorodnuk L.Kh., Elistratkin M.Yu., Podgornyi D.S., Al Mamuri S. Composite binders for 3d additive technologies. *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2021; 18(4): 428–439. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-4-428-439>
10. Balykov A.S., Nizina T.A., Volodin S.V. Optimization of technological parameters for obtaining mineral additives based on calcined clays and carbonate rocks for cement systems. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(2): 145–155. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-145-155>
11. Ge L., Zhang Y., Sayed U., Li H. Study on properties of basalt fiber reinforcing reactive powder concrete under different curing conditions. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023; 27: 5739–5751. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.289>
12. Tolstoy A.D., Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.Kh., Kovaleva I.A. Powder concretes with technogenic materials. *Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering*. 2015; 11: 101–109.
13. Sifan M., Nagaratnam B., Thamboo J., Poologanathan K., Corradi M. Development and perspectives of lightweight high strength concrete using lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*. 2023; 362: 129628. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129628>
14. Rassokhin A.S., Ponomarev A.N., Figovsky O.L. Silica fumes of different types for high-performance fine-grained concrete. *Magazine of Civil Engineering*. 2018; 78: 151–160. <https://doi.org/10.18720/MCE.78.12>
15. Balykov A.S., Nizina T.A., Makarova L.V. Criteria of Efficiency of Cement Concretes and Their Use for Analyzing Compositions of High-Strength Composites. *Construction Materials*. 2017; 6: 69–75.
16. Chen L., Chen Z., Xie Z., Wei L., Hua J., Huang L., Yap P.-S. Recent developments on natural fiber concrete: A review of properties, sustainability, applications, barriers, and opportunities. *Developments in the Built Environment*. 2023; 16: 100255. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100255>
17. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Physical and mechanical properties of modified fine-grained fibre-reinforced concretes containing carbon nanostructures. *International Journal of Nanotechnology*. 2019; 16: 496–509. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2019.106621>
18. Carballosa P., García Calvo J.L., Revuelta D., Sánchez J.J., Gutiérrez J.P. Influence of cement and expansive additive types in the performance of self-stressing and self-compacting concretes for structural elements. *Construction and Building Materials*. 2015; 93: 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.113>
19. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Modified fine-grained concretes based on highly filled self-compacting mixtures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 481: 012048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/481/1/012048>
20. Wang W., Wu J., Yang W., Wang S., Wu H., Zhu Z., Wang L., Ding Q., Wang H., Zhou X. Towards low-temperature shrinkable synthetic fibers for internally self-prestressing concrete. *Journal of Building Engineering*. 2023; 73: 106769. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106769>
21. Dhahir M.K., Marx S. Development of expansive concrete for chemical prestressing applications. *Case Studies in Construction Materials*. 2023; 19: e02611. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02611>
22. Amor F., Baudys M., Racova Z., Scheinherrová L., Ingrisova L., Hajek P. Contribution of TiO₂ and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic properties of High Performance Concrete. *Case Studies in Construction Materials*. 2022; 16: e00965. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00965>
23. Janczarek M., Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., Klapiszewska I., Ślosarczyk A., Jesionowski T. Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 430(3): 132062. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132062>
24. Yang L., Hakki A., Wang F., Macphee D.E. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018; 222: 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.013>
25. George C., Beeldens A., Barmpas F., Doussin J.F., Manganelli G., Herrmann H., Kleffmann J., Mellouki A. Impact of photocatalytic remediation of pollutants on urban air quality. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2016; 10(5): 2. <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0834-1>
26. Gallus M., Akylas V., Barmpas F. et al. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO_x abatement results. *Building and Environment*. 2015; 84: 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.10.032>
27. Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A. Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of TiO₂ surface. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013; 117(23): 12086–12092. <https://doi.org/10.1021/jp400421v>

28. Li Y.-N., Chen Z.-Y., Bao S.-J., Wang M.-Q., Song C.-L., Pu S., Long D. Ultrafine TiO₂ encapsulated in nitrogen-doped porous carbon framework for photocatalytic degradation of ammonia gas. *Chemical Engineering Journal*. 2018; 331: 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.119>
29. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*. 2011; 66: 185–297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
30. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012; 13(3): 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
31. Tyukavkina V.V., Tsyryatyeva A.V. The structure of the cement stone modified by nanodispersed titanium-bearing additive. *Proceedings of the Fersman Scientific Session of the State Institute of the CSC RAS*. 2019; 16: 597–601. <https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.122>
32. Lukutsova N.P., Pykin A.A., Postnikova O.A., Golovin S.N., Borovik E.G. The structure of cement stone with dispersed titanium dioxide in daily age. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2016; 11: 13–17. <https://doi.org/10.12737/22432>
33. Timokhin D.K., Geranina Yu.S. Titanium Dioxide as a Photocatalyst in Cement Concrete. *Scientific Review*. 2015; 8: 46–50.
34. Hela R., Bodnarova L. Research of Possibilities of Testing Effectiveness of Photoactive TiO₂ in Concrete. *Construction Materials*. 2015; 2: 77–81.
35. Strokova V.V., Gubareva E.N., Ogurtsova Yu.N. Evaluation of the properties of the silica raw materials as a substrate as component of composite photocatalytic material. *Bulletin of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2017; 2: 6–12. <https://doi.org/10.12737/23819>
36. Falikman V.R., Vainer A.Y. New high performance nanoadditives for photocatalytic concrete: synthesis and study. *Nanotechnologies in Construction*. 2015; 7(1): 18–28. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28>
37. Wang D., Hou P., Stephan D., Huang S., Zhang L., Yang P., Cheng X. SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: Rhodamine B removal and the bonding mechanism. *Construction and Building Materials*. 2020; 241: 118124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118124>
38. Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Volodin S.V. Evaluation of the effectiveness of mineral additives in cement systems in the development of “core – shell” photocatalytic compositions. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(5): 405–418. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-405-418>
39. Fatimah I., Prakoso N.I., Sahrioni I., Miqdam Musawwa M., Sim Y.-L., Kooli F., Muraza O. Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of TiO₂/SiO₂ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves. *Heliyon*. 2019; 5(11): e02766. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02766>
40. Pal A., Jana T.K., Chatterjee K. Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*. 2016; 76: 353–357. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.040>
41. Taoukil D., El meski Y., Lahlaoui M.L., Djedjig R., El bouardi A. Effect of the use of diatomite as partial replacement of sand on thermal and mechanical properties of mortars. *Journal of Building Engineering*. 2021; 42: 103038. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103038>
42. Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Volodin S.V. Prescription and technological efficiency of sedimentary rocks of various composition and genesis in cement systems. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 53–61. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-53-61>
43. Ilicheva O.M., Naumkina N.I., Lygina T.Z. Phase and structural variability in sedimentary siliceous rocks as the basis for evaluation of the quality. *Exploration and protection of subsoil*. 2012; 5: 50–53.
44. Kaprielov S.S., Sheinfeld A.V., Dondukov V.G. Cements and Additives for Producing High-Strength Concretes. *Construction Materials*. 2017; 11: 4–10.
45. Chen J.J., Thomas J.J., Taylor H.F.W., Jennings H.M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*. 2004; 34(9): 1499–1519. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.034>
46. Nizina T.A., Balykov A.S., Volodin V.V., Kyashkin V.M. Structure and properties of cement systems with additives of calcined clay and carbonate rocks. *Magazine of Civil Engineering*. 2022; 116(8): 11602. <https://doi.org/10.34910/MCE.116.2>
47. Detwiler R.J., Mehta P.K. Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete. *ACI Materials Journal*. 1989; 86(6): 609–614.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Artemy S. Balykov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Research Laboratory of Ecological and Meteorological Monitoring, Building Technologies and Expertises, National Research Mordovia State University, Saransk, Russia, artbalrun@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9087-1608>

Tatyana A. Nizina – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Professor, Department of Building Constructions, National Research Mordovia State University, Saransk, Russia, nizinata@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2328-6238>

Vladimir M. Kyashkin – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Senior Researcher, Department of Building Materials and Technologies, National Research Mordovia State University, Saransk, Russia, kyashkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3413-247X>

Denis B. Chugunov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, National Research Mordovia State University, Saransk, Russia, iman081@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1612-0539>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Artemy S. Balykov – development of the concept and development of study methodology; literature review; analysis of research results; writing the original text of the article; drawing up conclusions.

Tatyana A. Nizina – scientific advice; development of the concept and development of study methodology; analysis of research results; drawing up conclusions.

Vladimir M. Kyashkin – X-ray diffraction analysis of siliceous rocks and cement stone; collection and systematization of experimental data; drawing up conclusions.

Denis B. Chugunov – analysis of chemical composition of siliceous rocks; drawing up conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 29.02.2024; approved after reviewing 02.04.2024; accepted for publication 10.04.2024.

Научная статья

УДК 691.54; 691.3

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-158-169>

CC BY 4.0

Кремниевые породы как модификаторы структуры фотокаталитических самоочищающихся бетонов. Оценка влияния на фазовый состав цементного камня

Артемий Сергеевич Балыков* , Татьяна Анатольевна Низина , Владимир Михайлович Кяшкин ,
Денис Борисович Чугунов 

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: artbalrun@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. На сегодняшний день одним из приоритетных направлений развития строительного материаловедения является разработка самоочищающихся бетонов, отличающихся полидисперсным многокомпонентным составом с наличием наноразмерных фотокаталитических добавок (прежде всего, на основе TiO_2), придающих материалу ряд положительных свойств – способность к разложению загрязнителей атмосферного воздуха, самоочищению поверхности и др. К перспективным методам повышения функциональных характеристик титаноксидных фотокатализаторов относят создание наноструктурированных систем с архитектурой «ядро (подложка) – оболочка (фотокатализатор)». При этом результаты ряда исследований показывают, что конечная эффективность синтезируемых композитных фотокаталитических модификаторов во многом зависит от уровня реакционной способности подложки в цементной системе. Цель данного исследования – установить закономерности влияния трех видов опал-кристобалитовых пород (диатомит, трепел и опока) на процессы структурообразования цементного камня с выявлением наиболее эффективного кремнеземного сырья для применения в качестве носителя фотокаталитических агентов в составе самоочищающихся бетонов. **Методы и материалы.** Удельная площадь поверхности, параметры гранулометрического и химического составов образцов силицитов определялись методами Козени-Кармана, лазерной дифракции и рентгеноспектральной флуоресцентной спектрометрии. Исследование фазового состава кремниевых пород и модифицированных цементных систем выполнялось методом рентгеновской порошковой дифрактометрии. **Результаты и обсуждение.** Определены основные параметры гранулометрического состава диатомита, трепела и опоки. Выявлено преобладание в структуре силицитов реакционноспособных модификаций свободного кремнезема (47,6÷78,0 мас.%), представленных аморфным опалом-А или скрытокристаллической ОКТ-фазой (опалом-КТ). Установлено, что повышение дозировок кремнеземных добавок с 0 до 10% приводит к снижению на 10÷27% количества портландита в фазовом составе цементного камня в возрасте 28 суток, при этом увеличивается на 11÷27% содержание высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция (C–S–H (I)). **Заключение.** Особенности химико-минералогического состава силицитов, а также характер влияния кремнеземных модификаторов на процессы структурообразования цементных систем определяют перспективность использования опал-кристобалитовых пород в качестве дисперсных носителей фотокаталитических агентов для самоочищающихся бетонов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: самоочищающийся бетон, композитный фотокатализатор, кремниевая порода, кремнезем, пуццолановая активность, портландцемент, дополнительный цементирующий материал, гидратация, цементный камень, микроструктура, фазовый состав, рентгеновская дифракция.

БЛАГОДАРНОСТИ: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-79-01029), <https://rscf.ru/project/23-79-01029/>.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Чугунов Д.Б. Кремниевые породы как модификаторы структуры фотокаталитических самоочищающихся бетонов. Оценка влияния на фазовый состав цементного камня // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 158–169. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-158-169>. – EDN: NXICR.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одним из приоритетных направлений развития строительного материаловедения является разработка высокофункциональных цементных бетонов, отличающихся полидисперсным многокомпонентным составом с наличием нано- и микроразмерных модификаторов различных видов (химических, минеральных, органо-минеральных), дающих возможность направленно влиять на процессы структурообразования и свойства материала [1–10].

Номенклатура современных модифицированных бетонов достаточно многообразна: реакционно-порошковый [11, 12], высокопрочный [13–15], дисперсно-армированный [16, 17], самоуплотняющийся [18, 19], напрягающий бетоны [18, 20, 21] и др. К отдельной группе относят фотокаталитически активные цементные системы, которые в процессе облучения светом приобретают ряд положительных свойств, включая способность к разложению загрязнителей атмосферного воздуха, самоочищению поверхности материала и др. [22–27].

Известно, что обеспечение требуемого уровня специальных свойств самоочищающихся бетонов достигается за счет применения фотокаталитических добавок, среди которых наиболее активно применяемым является TiO_2 в форме анатаза [22, 23, 27–33], отличающийся нетоксичностью, химической стабильностью и фотоактивностью в условиях воздействия ультрафиолетового излучения. В то же время по результатам исследований установлено, что эффективность фотокаталитического процесса при использовании диоксида титана в составе цементного материала может быть снижена вследствие [34, 35]:

- уменьшения количества поглощаемого света и свободной поверхности для протекания фотохимических реакций при высоком содержании в составе бетона микро- и макроразмерных компонентов;
- суженного спектрального диапазона действия TiO_2 (ширина запрещенной зоны рутильной и анатазной форм составляет соответственно 3,0 и 3,2 эВ), что требует решение задачи по его сенсибилизации к видимому свету;
- сложности обеспечения равномерного распределения фотокаталитического наномодификатора в объеме цементной композиции при его малой дозировке и др.

Перспективным методом повышения функциональных характеристик титаноксидных фотокатализаторов является создание наноструктурированных фотокаталитических систем с архитектурой «ядро – оболочка», синтез которых заключается в осаждении TiO_2 на дисперсные носители (минеральные под-

ложки). Применение данной технологии позволяет увеличить площадь активной поверхности диоксида титана, способствует его более однородному распределению в структуре комплексного модификатора, тем самым обеспечивая повышение фотоактивности композиций «носитель – фотокатализатор» в составе цементного материала [35, 36].

По результатам исследования отечественных и зарубежных авторов установлено, что от выбора минеральной подложки в существенной мере зависят конечные характеристики синтезируемых фотокаталитических систем «ядро – оболочка» [35–38].

Известно, что при получении композитных/гибридных фотокаталитических модификаторов для цементных материалов одним из наиболее эффективных типов подложек является кремнеземное сырье природного и техногенного происхождения [35, 38–40], в частности опал-кristобалитовые породы (диатомит, опока, трепел). Перспективность применения силицитов в рецептуре самоочищающихся бетонов заключается в их широкой распространенности, высоком средстве с кристаллогидратами цементного камня, а также повышенной пуццоланической активности, обусловленной преобладанием в структуре аморфизированных разновидностей кремнезема [41, 42].

В то же время эффективность использования различных опал-кristобалитовых пород в качестве носителя фотокатализатора для самоочищающихся бетонов может существенно варьироваться в зависимости от состава и свойств силицитов, в частности от уровня их реакционной способности в цементных системах.

Цель данного исследования – установить закономерности влияния трех видов опал-кristобалитовых пород (диатомит, трепел и опока) месторождений Республики Мордовия на процессы структурообразования цементного камня с выявлением наиболее эффективного кремнеземного сырья для применения в качестве носителя фотокаталитических агентов в составе самоочищающихся бетонов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- 1) установлен химический и минералогический состав опал-кristобалитовых пород;
- 2) определены основные параметры гранулометрического состава силицитов (удельная поверхность, распределение частиц по размерам);
- 3) установлено влияние кремниевых пород на фазовый состав цементного камня в проектном возрасте (28 суток);
- 4) выявлены наиболее эффективные виды силицитов для применения в качестве носителей фотокаталитических агентов в составе самоочищающихся бетонов.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Материалы

В качестве основного компонента вяжущего в рецептуре цементных материалов использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5Б (ПЦ), соответствующий требованиям ГОСТ 31108-2020. Исследуемыми кремниевыми породами являлись диатомит (ДМТ), трепел (ТПЛ) и опока (ОПК) месторождений Республики Мордовия (Атемарское, Дубенское и Алексеевское проявления соответственно).

В процессе экспериментального исследования изучено влияние минеральных добавок силицитов (МД) на фазовый состав цементного камня в проектном возрасте (28 суток). При этом варьируемыми рецептурными факторами являлись:

- водовязущее отношение: x_1 – В/(ПЦ+МД);
- вид и содержание минеральных добавок на основе опал-кristобалитовых пород: w_1 – ДМТ, w_2 – ТПЛ, w_3 – ОПК.

Уровни варьирования исследуемых рецептурных факторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Уровни варьирования рецептурных факторов

Факторы			Уровни варьирования		
			–1	0	+1
Водовязущее отношение, отн. ед.	x_1	В/(ПЦ+МД)	0,33	0,35	0,37
Вид и содержание минеральных добавок силицитов, % от массы вяжущего (ПЦ+МД)	w_1	ДМТ	0	5	10
	w_2	ТПЛ	0	5	10
	w_3	ОПК	0	5	10

Примечание. План экспериментального исследования составлялся с учетом выполнения следующих условий: $x_1 = -1, 0, +1$; $w_i = -1, 0, +1$ ($i = 1, 2, 3$).

Таблица 2

Методы исследования силицитов и цементных систем

Исследуемый показатель	Используемый метод исследования
Параметры гранулометрического состава и удельная поверхность порошков кремниевых пород	Методы лазерной дифракции и Козени-Кармана с применением анализатора Shimadzu Sald-3101 и прибора ПСХ-12.
Химический состав силицитов	Рентгеноспектральная флуоресцентная спектрометрия с использованием спектрометра ARL Perform'X 4200 (Rh K_{α} -излучение).
Фазовый состав опал-кristобалитовых пород и цементного камня	Рентгеновская порошковая дифрактометрия (рентгенофазовый анализ) на многоцелевом дифрактометре «PANalytical Empyrean» с фокусировкой по Бреггу-Брентано в режиме (θ – 2θ) сканирования. Съемка выполнялась с применением CuK_{α} -излучения, характеризуемого средневзвешенной длиной волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Идентификация фаз осуществлялась на основе картотеки Международного центра дифракционных данных ICDD PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

по дифрактограммам порошков цементного камня, обожженных при $980 \div 1000^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гранулометрический состав силицитов

По результатам исследования с применением метода лазерной дифракции определены основные параметры гранулометрического состава образцов опал-кристаллитовых пород (рис. 1, табл. 3): диапазон размеров частиц – $0,3 \div 123,4$, $0,6 \div 153,8$ и $0,8 \div 171,7$ мкм; медиана объемного распределения частиц (median / d 50%) – 11,1, 7,9 и 7,3 мкм; среднеарифметический диаметр частиц (mean) – 10,3, 9,6 и 10,9 мкм соответственно для диатомита, трепела и опоки.

Установлено, что удельная поверхность порошков кремниевых пород увеличивается в ряду трепел → опока → диатомит (1,2, 1,3 и 2,0 м²/г соответственно). По сравнению с опокой и трепелом повышенная в 1,5÷1,7 раза удельная поверхность диатомита при сопоставимом среднем размере частиц силицитов обусловлена значительно более высокой пористостью частиц последнего.

Химический состав силицитов

Химический состав исследуемых кремниевых пород приведен в табл. 4.

По результатам анализа экспериментальных данных, полученных методом рентгеноспектральной флуоресцентной спектрометрии, выявлено преобладание в химическом составе силицитов окси-

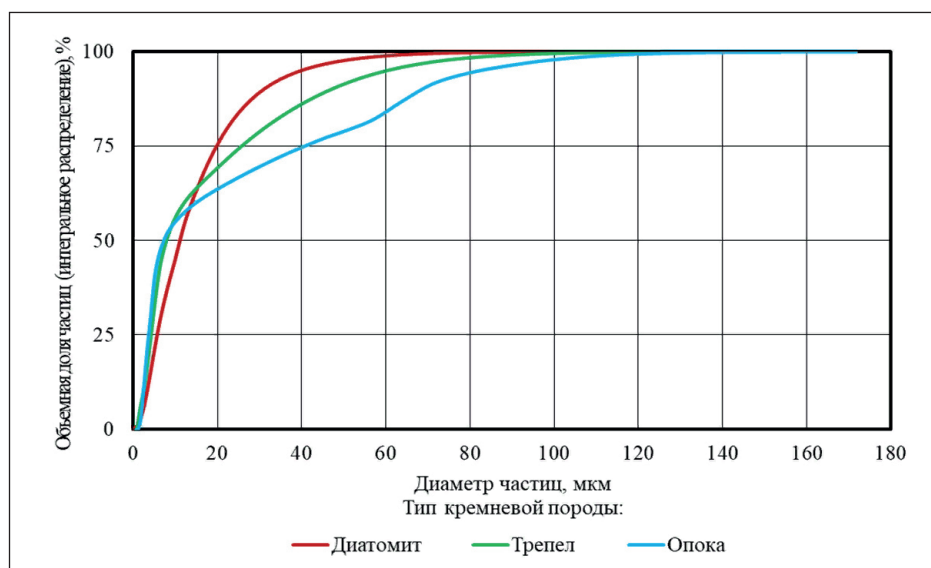


Рис. 1. Интегральные кривые объемного распределения частиц по размерам для образцов силицитов (по методу лазерной дифракции)

Таблица 3

Основные параметры гранулометрического состава порошков силицитов

Параметр гранулометрического состава	Тип кремниевой породы			
	Диатомит	Трепел	Опока	
Удельная поверхность, м ² /г	2,0	1,2	1,3	
Диапазон размеров частиц, мкм	0,3÷123,4	0,6÷153,8	0,8÷171,7	
Размер частиц, мкм	d 25 %	5,6	4,2	3,6
	d 50 %	11,1	7,9	7,3
	d 75 %	19,8	25,6	40,5
	median	11,1	7,9	7,3
	mean	10,3	9,6	10,9

Таблица 4
Химический состав кремниевых пород (в пересчете на оксиды)

Химический состав	Кремниевая порода		
	Диатомит	Трепел	Опока
	Содержание, мас. %		
SiO ₂	81,47	75,98	82,13
Al ₂ O ₃	5,34	9,62	6,05
Fe ₂ O ₃	3,11	4,11	3,48
CaO	0,91	1,59	1,05
MgO	0,67	1,01	0,84
K ₂ O	0,97	1,49	1,16
Na ₂ O	0,43	0,50	0,48
TiO ₂	0,37	0,29	0,32
SO ₃	0,12	0,31	0,30
прочее (п.п.п.)	6,61	5,10	4,19

дов кремния, алюминия и железа (мас.%): SiO₂ – 75,98÷82,13; Al₂O₃ – 5,34÷9,62; Fe₂O₃ – 3,11÷4,11 (табл. 4). Стоит отметить, что более высокая концентрация глинозема, зафиксированная для образца трепела (9,62%), свидетельствует о повышенном содержании в нем глинистых минералов по сравнению с диатомитом и опокой. В то же время увеличенные потери в массе при прокаливании диатомита (6,61%) связаны с повышенным содержанием в его структуре опала, количество воды в котором может достигать 10÷20 мас.%.

Фазовый состав силицитов

На рис. 2 и в табл. 5 представлены результаты качественного и количественного рентгенофазового анализа образцов кремниевых пород.

Фазовый состав силицитов представлен (табл. 5) преимущественно свободным кремнеземом (66,0÷84,5 мас.%) в различных полиморфных модификациях: диатомит – аморфным опалом (опал-А) и кристаллическим кварцем; трепел и опока – кристаллическим кварцем и квазикристаллической

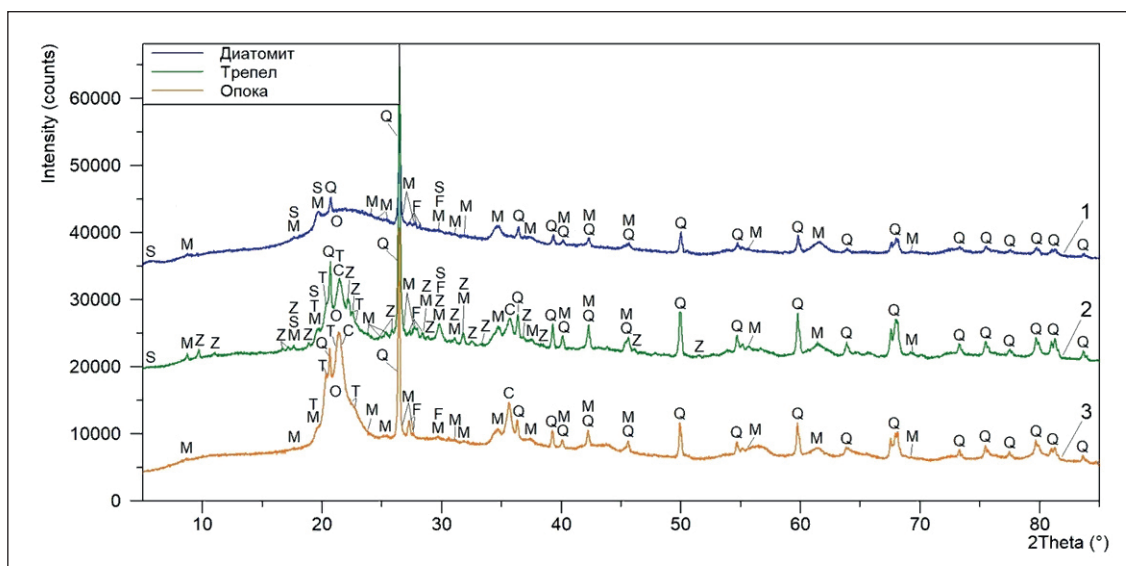


Рис. 2. Результаты качественного рентгенофазового анализа образцов диатомита (1), трепела (2) и опоки (3): О – опал; С – кристобалит; Т – тридимит; Q – кварц; М – слюды и гидрослюды (мусковит, иллит); S – смектиты (монтмориллонит); F – полевые шпаты; Z – цеолиты (клинотиллолит, гейландит)

Таблица 5

Результаты количественного рентгенофазового анализа образцов кремниевых пород

Описание фаз			Положение основных / характерных рефлексов d , Å (2θ , °)	Кремниевая порода			
Тип	Группа	Подгруппа, наименование		Диатомит	Трепел	Опока	
<i>Фазовый состав, мас. %</i>							
Аморфная фаза	Модификации свободного кремнезема	ОКТ-фаза / Опал-КТ (для трепела и опоки)	Опал	гало $4,9 \div 3,6$ Å ($18 \div 25^\circ$) максимум в области $4,1$ Å ($21,6^\circ$)	78,0	33,0	47,0
			Кристобалит	$4,13; 2,51$ Å ($21,5; 35,7^\circ$)	–	8,0	11,8
Кристаллические фазы	Модификации свободного кремнезема	ОКТ-фаза / Опал-КТ (для трепела и опоки)	Тридимит	$4,36; 4,13; 3,94 \div 3,88$ Å ($20,4; 21,5; 22,6 \div 22,9^\circ$)	–	6,6	10,2
			Кварц	$4,28; 3,36; 1,82$ Å ($20,7; 26,5; 50,0^\circ$)	6,5	18,4	13,7
			Глинистые минералы	Слюда и гидрослюда (мусковит, иллит)	$10,10; 5,02; 4,50; 2,58$ Å ($8,7; 17,6; 19,7; 34,7^\circ$)	13,6	17,7
		Смектиты (монтмориллонит)	$15,6 \div 15,0; 5,02; 4,50$ Å ($5,7 \div 5,9; 17,6; 19,7^\circ$)				
		Цеолиты	Клиноптилолит, гейландит	$9,10; 8,02; 5,16; 4,00$ Å ($9,7; 11,0; 17,2; 22,2^\circ$)	–	12,3	–
		Полевые шпаты	Щелочные (микроклин, ортоклаз)	$3,26; 3,22 \div 3,18$ Å ($27,3; 27,7 \div 28,0^\circ$)	1,9	4,0	5,7
	Плагиоклазы (альбит, анортит)		$3,26; 3,22 \div 3,18; 3,16; 3,14$ Å ($27,3; 27,7 \div 28,0; 28,2; 28,4^\circ$)				
<i>Характеристика опал-кристобалит-тридимитовой (ОКТ) фазы</i>							
Содержание, мас. %				–	47,6	69,0	
Соотношение опал/кристобалит/тридимит в ОКТ-фазе, %				– (опал – 100 %)	69/17/14	68/17/15	

(структурно разупорядоченной) опал-кристобалит-тридимитовой (ОКТ) фазой, являющейся продуктом раскристаллизации опала-А и представляющей собой единое минеральное образование в виде комплекса аморфизированных/скрытокристаллических и кристаллических разновидностей кремнезема (опала, кристобалита и тридимита).

Установлено, что ОКТ-фаза (опал-КТ) трепела и опоки характеризуется близким соотношением компонентов (опал/кристобалит/тридимит = $68 \div 69/17/14 \div 15$ (табл. 5)), несмотря на существенные различия в ее содержании (47,6 и 69,0 мас. % соответственно). Стоит отметить, что согласно работе [43] зафиксированное соотношение компонентов ОКТ-фазы с практически равным вкладом кристобалита и тридимита в ее построение характерно для кремниевых пород, залегающих в платформенных областях.

Выявлено (табл. 5), что содержание аморфной фазы (опала) увеличивается в ряду трепел → опока

→ диатомит (33,0, 47,0 и 78,0 мас. %) при соответствующем снижении степени кристалличности исследуемых кремниевых пород (67,0, 53,0 и 22,0%). В то же время по сравнению с диатомитом снижение в 1,7 и 2,4 раза количество рентгеноаморфного опала в опоке и трепеле сопряжено с повышением содержания кварца в их фазовом составе в 2,1 и 2,8 раза (с 6,5 до 13,7 и 18,4 мас. % соответственно).

Установлено, что после свободного кремнезема вторым по содержанию структурным компонентом исследуемых силицитов являются глинистые минералы ($11,6 \div 17,7$ мас. % (табл. 5)), представленные преимущественно слюдами и гидрослюдами из подгрупп мусковита и иллита соответственно. В диатомите и трепеле также отмечается присутствие незначительных количеств смектитов из подгруппы монтмориллонита, о чем свидетельствует наличие характерного рефлекса с $d = 15,6 \div 15,0$ Å и $2\theta = 5,7 \div 5,9^\circ$ (рис. 2).

Рентгенофазовый анализ кремниевых пород показал наличие в их структуре полевых шпатов ($1,9 \div 5,7$ мас. %), представляющих собой группу каркасных алюмосиликатов калия (микроклин, ортоклаз), натрия (альбит) и кальция (анортит). Кроме этого, в минералогическом составе трепела выявлено присутствие цеолитов из подгрупп клиноптилолита и гейландита в количестве 12,3 мас. % (табл. 5).

Обобщая вышесказанное, стоит отметить, что, несмотря на близкое общее содержание SiO_2 (75.98–82.13 мас. % (табл. 4)), исследуемые силициты характеризуются различным соотношением структурообразующих фаз, прежде всего, полиморфных модификаций свободного кремнезема (опал, ОКТ-фаза, кварц) и глинистых минералов. Вариация фазового состава кремниевых пород предопределяет комплекс их основных функциональных свойств, в т.ч. и химическую активность в цементных системах.

Влияние силицитов на фазовый состав цементного камня

Известно, что в силу преобладания в минералогическом составе портландцементного клинкера алита ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и белита ($\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) основными гидратными фазами цементного камня являются гидросиликаты кальция (ГСК) разной основности и портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

В процессе твердения цементных систем образующиеся гидросиликаты кальция характеризуются различным составом и степенью закристаллизованности (аморфизации), которые изменяются в широких диапазонах. Учитывая химико-минералогические особенности, гидросиликаты кальция условно делят на две основные группы [44–46]:

1) высокопрочные низкоосновные ГСК (С–S–Н (I)) с молярным соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,5$, характеризующиеся кристаллогидратами коллоидного размера (менее 100 нм);

2) более крупные и менее прочные высокоосновные ГСК (С–S–Н (II)) с молярным соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1,5$.

Характерными представителями низкоосновных гидросиликатов кальция типа С–S–Н (I) являются:

- тоберморитовая группа с молярным соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,8 \div 1,0$ – тобермориты $9,3 \text{ \AA}$ (риверсайдит, $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), $11,3 \text{ \AA}$ ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и 14 \AA (пломбиерит, $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$);
- соединения, родственные по структуре волластониту, с молярным соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,5 \div 1,3$ – некоит ($3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), окенит ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ксонотлит ($6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), фошагит ($4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$);

- гиролитовая группа с молярным соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,5 \div 0,7$ – гиролит ($2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), трускоттит ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$).

К наиболее распространенным высокоосновным гидросиликатам кальция типа С–S–Н (II) относят афвиллит ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), гиллебрандит ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$), α -гидрат C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), деллаит ($6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), кальциевый хондродит ($5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

На рис. 3 и 4 приведены результаты исследования влияния дозровок силицитов и воды на содержание в структуре цементного камня портландита и низкоосновных гидросиликатов кальция типа С–S–Н (I) (по отношению к контрольному бездобавочному составу с водовязущим отношением 0,37).

Зафиксирована прямая зависимость между водосодержанием состава и концентрацией портландита в структуре цементного камня в проектном возрасте (28 суток). Установлено, что снижение водовязущего отношения с 0,37 до 0,33 отн. ед. приводит к уменьшению относительного количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в фазовом составе цементного камня: на 10% – в контрольных бездобавочных составах (без силицитов); на 12, 16 и 3% – в модифицированных составах с дозировкой диатомита, трепела и опоки 10% от массы вяжущего соответственно (рис. 3). Повышение содержания портландита при увеличении водовязущего отношения цементных систем в принятом диапазоне варьирования ($0,33 \div 0,37$ отн. ед.) в значительной мере обусловлено ростом степени гидратации портландцемента в составах с более высоким водосодержанием, о чем свидетельствуют результаты многочисленных исследований, в частности [44, 45].

Установлено, что в модифицированных цементных системах увеличение дозровок кремниевых пород с 0 до 10% от массы вяжущего приводит к повышению относительного содержания низкоосновных гидросиликатов кальция типа С–S–Н (I) в $1,22 \div 1,35$, $1,11 \div 1,26$ и $1,26 \div 1,40$ раза в составах с диатомитом (ДМТ), трепелом (ТПЛ) и опокой (ОПК) соответственно (рис. 4). В то же время замена 10% портландцемента на ДМТ, ТПЛ и ОПК способствует снижению относительного количества портландита в фазовом составе цементного камня на $22 \div 27$, $10 \div 19$ и $13 \div 21\%$ соответственно (рис. 3). Таким образом, результаты исследования содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в структуре цементных систем свидетельствуют об увеличении пуццоланической активности опал-кристобалитовых пород в ряду трепел → опока → диатомит.

Обобщая вышесказанное, стоит отметить, что применение кремниевых пород позволяет значительно изменять количественное соотношение между основными гидратными новообразованиями

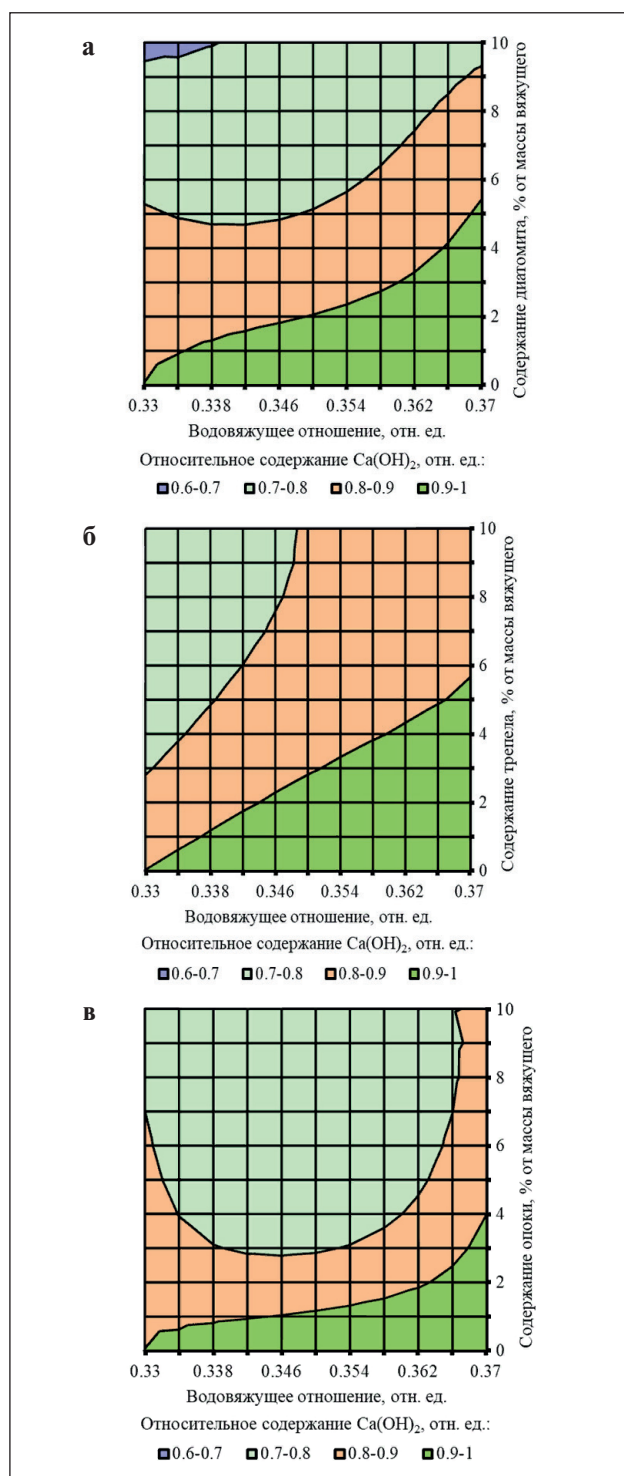


Рис. 3. Изолинии изменения относительного содержания портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) в структуре цементного камня в возрасте 28 суток (по отношению к бездобавочному составу с $V/(\text{ПЦ}+\text{МД})=0,37$) в зависимости от водовязущего отношения состава, вида и дозировки кремнеземной добавки (табл. 1): а – диатомит; б – трепел; в – опока

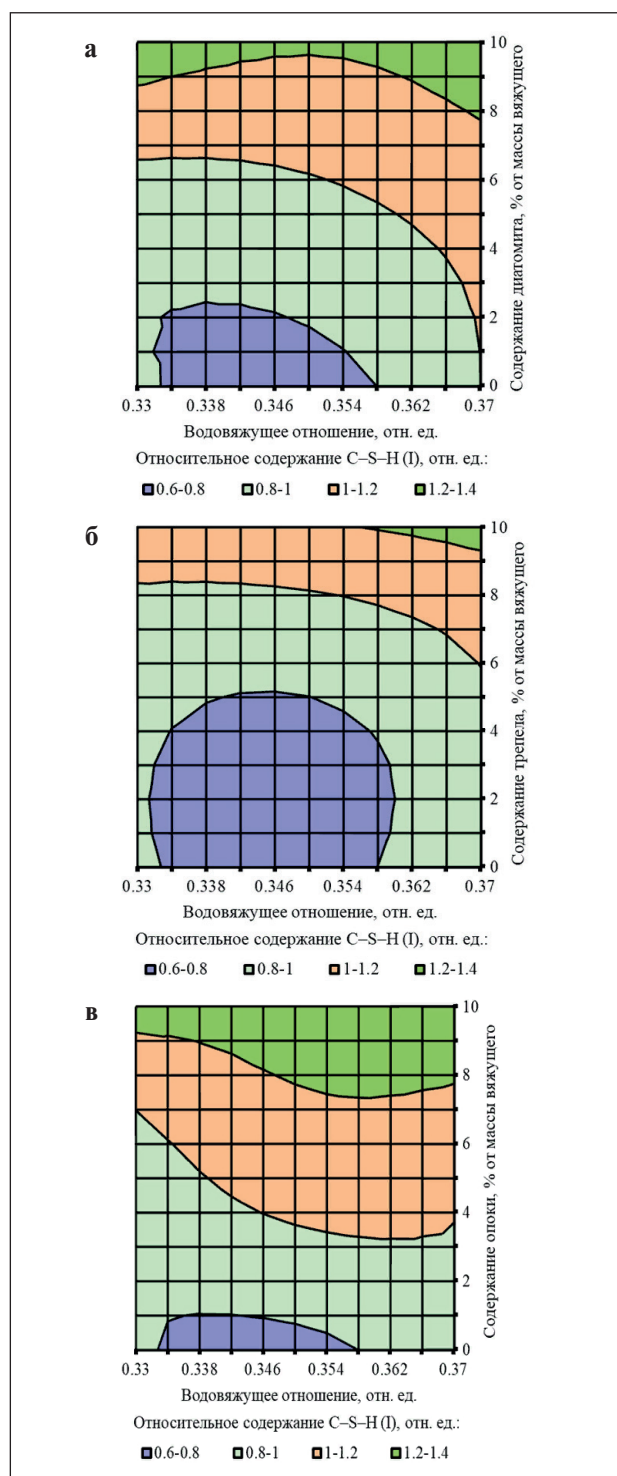


Рис. 4. Изолинии изменения относительного содержания низкоосновных гидросиликатов кальция (C-S-H(I)) в структуре цементного камня в возрасте 28 суток (по отношению к бездобавочному составу с $V/(\text{ПЦ}+\text{МД})=0,37$) в зависимости от водовязущего отношения состава, вида и дозировки кремнеземной добавки (табл. 1): а – диатомит; б – трепел; в – опока

цементного камня – портландитом и гидросиликатами кальция разной основности. Установленное смещение баланса в сторону увеличения объема высокопрочных низкоосновных ГСК типа С–S–Н (I) (т.н. вторичных новообразований с молярным соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,5$), вместо первичных кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и высокоосновных ГСК типа С–S–Н (II), характеризуемых меньшей дисперсностью, прочностью и коррозионной стойкостью, является проявлением химического эффекта [46, 47] в механизме действия кремнеземных модификаторов. Данный химический эффект связан с пуццоланической активностью силицитов и обусловлен преобладанием в их минералогическом составе реакционноспособных разновидностей кремнезема: аморфного опала-А – у диатомита; квазикристаллической/структурно разупорядоченной ОКТ-фазы (опала-КТ) – у трепела и опоки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены следующие научные результаты:

1. Установлен химический и минералогический состав опал-кristобалитовых пород.
2. Определены основные параметры гранулометрического состава силицитов (удельная поверхность, распределение частиц по размерам).

3. Установлено влияние кремниевых пород на фазовый состав цементного камня в проектном возрасте (28 суток).

4. Выявлены наиболее эффективные виды силицитов для применения в качестве носителей фотокаталитических агентов в составе самоочищающихся бетонов.

Использование опал-кristобалитовых пород позволяет направленно изменять фазовый состав цементного камня путем:

- уменьшения количества наиболее слабых и подверженных коррозионным воздействиям кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- повышения плотности и прочности гидросиликатов кальция за счет смещения баланса в сторону увеличения содержания высокодисперсных низкоосновных фаз типа С–S–Н (I) вместо более крупных высокоосновных соединений С–S–Н (II).

Установленный характер влияния силицитов на фазовый состав цементных систем свидетельствует об их повышенной химической активности, обусловленной преобладанием в структуре реакционноспособных модификаций кремнезема (опал-А, опал-СТ), что предопределяет перспективность использования кремниевых пород в качестве дисперсных носителей фотокаталитических агентов для самоочищающихся бетонов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Khan K., Johari M.A.M., Amin M.N., Nasir M. Development and evaluation of basaltic volcanic ash based high performance concrete incorporating metakaolin, micro and nano-silica. *Developments in the Built Environment*. 2024; 17: 100330. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2024.100330>
2. Jiang J., Qin J., Chu H. Improving mechanical properties and microstructure of ultra-high-performance lightweight concrete via graphene oxide. *Journal of Building Engineering*. 2023; 80: 108038. <https://doi.org/10.1016/j.jobee.2023.108038>
3. Tayeh B.A., Akeed M.H., Qaidi S., Bakar B.H.A. Ultra-high-performance concrete: Impacts of steel fibre shape and content on flowability, compressive strength and modulus of rupture. *Case Studies in Construction Materials*. 2022; 17: e01615. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01615>
4. O’Hegarty R., Kinnane O., Newell J., West R. High performance, low carbon concrete for building cladding applications. *Journal of Building Engineering*. 2021; 43: 102566. <https://doi.org/10.1016/j.jobee.2021.102566>
5. Shin H.O., Yoo D.Y., Lee J.H., Lee S.H., Yoon Y.S. Optimized mix design for 180 MPa ultra-high-strength concrete. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019; 8: 4182–4197. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.027>
6. Strokova V.V., Markova I.Yu., Markov A.Yu., Stepanenko M.A., Nerovnaya S.V., Bondarenko D.O., Botsman L.N. Properties of a composite cement binder using fuel ashes. *Key Engineering Materials*. 2022; 909: 184–190. <https://doi.org/10.4028/p-tm4y4j>
7. Калашников В.И. Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего. Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов // Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 96–103.
8. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардунян Г.С., Чилин И.А. О подборе составов высококачественных бетонов с органоминеральными модификаторами // Строительные материалы. 2017. № 12. С. 58–63.

9. Загороднюк Л.Х., Елистраткин М.Ю., Подгорный Д.С., Ал Мамури С. Композиционные вяжущие для 3D аддитивных технологий // Вестник СибАДИ. 2021.18(4). С. 428–439. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-4-428-439>
10. Балыков А.С., Низина Т.А., Володин С.В. Оптимизация технологических параметров получения минеральных добавок на основе прокаленных глин и карбонатных пород для цементных систем // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 2. С. 145–155. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-145-155>
11. Ge L., Zhang Y., Sayed U., Li H. Study on properties of basalt fiber reinforcing reactive powder concrete under different curing conditions. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023; 27: 5739–5751. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.289>
12. Толстой А.Д., Лесовик В.С., Загороднюк Л.Х., Ковалева И.А. Порошковые бетоны с применением техногенного сырья // Вестник МГСУ. 2015. № 11. С. 101–109.
13. Sifan M., Nagaratnam B., Thamboo J., Poologanathan K., Corradi M. Development and prospectives of lightweight high strength concrete using lightweight aggregates. *Construction and Building Materials*. 2023; 362: 129628. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129628>
14. Рассохин А.С., Пономарев А.Н., Фиговский О.Л. Микрокремнеземы различных типов для высокопрочных мелкозернистых бетонов // Инженерно-строительный журнал. 2018. № 2 (78). С. 151–160. <https://doi.org/10.18720/МСЕ.78.12>
15. Балыков А.С., Низина Т.А., Макарова Л.В. Критерии эффективности цементных бетонов и их применение для анализа составов высокопрочных композитов // Строительные материалы. 2017. № 6. С. 69–75.
16. Chen L., Chen Z., Xie Z., Wei L., Hua J., Huang L., Yap P.-S. Recent developments on natural fiber concrete: A review of properties, sustainability, applications, barriers, and opportunities. *Developments in the Built Environment*. 2023; 16: 100255. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100255>
17. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Physical and mechanical properties of modified fine-grained fibre-reinforced concretes containing carbon nanostructures. *International Journal of Nanotechnology*. 2019; 16: 496–509. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2019.106621>
18. Carballosa P., García Calvo J.L., Revuelta D., Sánchez J.J., Gutiérrez J.P. Influence of cement and expansive additive types in the performance of self-stressing and self-compacting concretes for structural elements. *Construction and Building Materials*. 2015; 93: 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.113>
19. Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Volodin V.V. Modified fine-grained concretes based on highly filled self-compacting mixtures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019; 481: 012048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/481/1/012048>
20. Wang W., Wu J., Yang W., Wang S., Wu H., Zhu Z., Wang L., Ding Q., Wang H., Zhou X. Towards low-temperature shrinkable synthetic fibers for internally self-prestressing concrete. *Journal of Building Engineering*. 2023; 73: 106769. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.106769>
21. Dhahir M.K., Marx S. Development of expansive concrete for chemical prestressing applications. *Case Studies in Construction Materials*. 2023; 19: e02611. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02611>
22. Amor F., Baudys M., Racova Z., Scheinherrová L., Ingrisova L., Hajek P. Contribution of TiO₂ and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic properties of High Performance Concrete. *Case Studies in Construction Materials*. 2022; 16: e00965. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00965>
23. Janczarek M., Klapiszewski Ł., Jędrzejczak P., Klapiszewska I., Śłosarczyk A., Jesionowski T. Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 430(3): 132062. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132062>
24. Yang L., Hakki A., Wang F., Macphee D.E. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018; 222: 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.013>
25. George C., Beeldens A., Barmpas F., Doussin J.F., Manganelli G., Herrmann H., Kleffmann J., Mellouki A. Impact of photocatalytic remediation of pollutants on urban air quality. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2016; 10(5): 2. <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0834-1>
26. Gallus M., Akylas V., Barmpas F. et al. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO_x abatement results. *Building and Environment*. 2015; 84: 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.10.032>
27. Emeline A.V., Rudakova A.V., Sakai M., Murakami T., Fujishima A. Factors affecting UV-induced superhydrophilic conversion of TiO₂ surface. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013; 117(23): 12086–12092. <https://doi.org/10.1021/jp400421v>

28. Li Y.-N., Chen Z.-Y., Bao S.-J., Wang M.-Q., Song C.-L., Pu S., Long D. Ultrafine TiO₂ encapsulated in nitrogen-doped porous carbon framework for photocatalytic degradation of ammonia gas. *Chemical Engineering Journal*. 2018; 331: 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.119>
29. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*. 2011; 66: 185–297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
30. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012; 13(3): 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
31. Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В. Структура цементного камня, модифицированного нанодисперсной титаносодержащей добавкой // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 597–601. <https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.122>
32. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Постникова О.А., Головин С.Н., Боровик Е.Г. Структура цементного камня с диспергированным диоксидом титана в суточном возрасте // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 11. С. 13–17. <https://doi.org/10.12737/22432>
33. Тимохин Д.К., Геранина Ю.С. Диоксид титана как фотокатализатор в цементном бетоне // Научное обозрение. 2015. № 8. С. 46–50.
34. Хела Р., Боднарова Л. Исследование возможности тестирования эффективности фотокатализа TiO₂ в бетоне // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 77–81.
35. Строкова В.В., Губарева Е.Н., Огурцова Ю.Н. Оценка свойств кремнеземного сырья как подложки в составе композиционного фотокаталитического материала // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2017. № 2. С. 6–12. <https://doi.org/10.12737/23819>
36. Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Новые высокоэффективные нанодобавки для фотокаталитических бетонов: синтез и исследование // Нанотехнологии в строительстве. 2015. Т. 7, № 1. С. 18–28. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-18-28>
37. Wang D., Hou P., Stephan D., Huang S., Zhang L., Yang P., Cheng X. SiO₂/TiO₂ composite powders deposited on cement-based materials: Rhodamine B removal and the bonding mechanism. *Construction and Building Materials*. 2020; 241: 118124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118124>
38. Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В. Оценка эффективности минеральных добавок в цементных системах при разработке фотокаталитических композиций «ядро – оболочка» // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 5. С. 405–418. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-5-405-418>
39. Fatimah I., Prakoso N.I., Sahroni I., Miqdam Musawwa M., Sim Y.-L., Kooli F., Muraza O. Physicochemical characteristics and photocatalytic performance of TiO₂/SiO₂ catalyst synthesized using biogenic silica from bamboo leaves. *Heliyon*. 2019; 5(11): e02766. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02766>
40. Pal A., Jana T.K., Chatterjee K. Silica supported TiO₂ nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*. 2016; 76: 353–357. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.040>
41. Taoukil D., El meski Y., Lahlaoui M.L., Djedjig R., El bouardi A. Effect of the use of diatomite as partial replacement of sand on thermal and mechanical properties of mortars. *Journal of Building Engineering*. 2021; 42: 103038. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103038>
42. Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В. Рецептурно-технологическая эффективность осадочных пород различного состава и генезиса в цементных системах // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, №1. С. 53–61. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-53-61>
43. Ильичева О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З. Фазовое и структурное разнообразие осадочных кремнистых пород как основа оценки их качества // Разведка и охрана недр. 2012. № 5. С. 50–53.
44. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Дондуков В.Г. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 4–10.
45. Chen J.J., Thomas J.J., Taylor H.F.W., Jennings H.M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*. 2004; 34(9): 1499–1519. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.034>
46. Nizina T.A., Balykov A.S., Volodin V.V., Kyashkin V.M. Structure and properties of cement systems with additives of calcined clay and carbonate rocks. *Magazine of Civil Engineering*. 2022; 116(8): 11602. <https://doi.org/10.34910/MCE.116.2>
47. Detwiler R.J., Mehta P.K. Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete. *ACI Materials Journal*. 1989; 86(6): 609–614.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Балыков Артемий Сергеевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, artbalrun@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9087-1608>

Низина Татьяна Анатольевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных конструкций, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, nizinata@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2328-6238>

Кяшкин Владимир Михайлович – кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры строительных материалов и технологий, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, kyashkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3413-247X>

Чугунов Денис Борисович – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, iman081@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1612-0539>

ВКЛАД АВТОРОВ

Балыков А.С. – разработка концепции и развитие методологии исследования; литературный обзор; анализ результатов исследования; написание исходного текста статьи; составление итоговых выводов.

Низина Т.А. – научное консультирование; разработка концепции и развитие методологии исследования; анализ результатов исследования; составление итоговых выводов.

Кяшкин В.М. – рентгенофазовый анализ кремниевых пород и цементного камня; сбор и систематизация экспериментальных данных; составление итоговых выводов.

Чугунов Д.Б. – анализ химического состава кремниевых пород; составление итоговых выводов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 29.02.2024; одобрена после рецензирования 02.04.2024; принята к публикации 10.04.2024.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-170-179>

CC BY 4.0

The physical and mechanical properties of concrete with multifunctional additive

Anna N. Perevoshchikova* , Igor V. Valtsifer , Natalia B. Kondrashova , Natalia S. Voronina 

Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

* Corresponding author: e-mail: annper87@gmail.com

ABSTRACT

Introduction. It is known that concrete is the main building material, despite the introduction of new technologies. The combination of strength and durability makes this material indispensable for the construction of civil and industrial infrastructure. However, the impact of aggressive external factors on concrete structures, such as an acidic or alkaline environment, temperature fluctuations, and the presence of water at low temperatures, can lead to a significant decrease in their strength characteristics. The introduction of various additives based on organic and inorganic compounds into the composition of concrete allows for the regulation of its performance properties and protect concrete structures from the negative impact of the environment. Therefore, research works aimed at improving physical and mechanical properties and quality of concrete structures are relevant. **Methods and materials.** The objects of our research were concrete samples, prepared with and without the use of a multifunctional additive called "Betomix-ITH Gel", which was developed by the researchers of the Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (ITC UB RAS). The physical and chemical properties of the compared samples were studied in accordance with Russian and interstate regulatory documents in accredited laboratories of the Russian Federation and the Republic of Turkey. **Results and discussion.** As a result of the research, we have found that the introduction of the multifunctional additive "Betomix-ITH Gel" to the concrete mixture significantly increases the water resistance, frost resistance, and strength of concrete samples, compared to samples without the additive. It has been shown that Betomix-ITH Gel imparts the property of "self-healing" to concrete, with cracks up to 0.5 mm in size, and increases the resistance of steel reinforcement to corrosion. **Conclusion.** The research has proved experimentally the effectiveness of the Betomix-ITH Gel additive for improving the quality characteristics for concrete of various classes, which allows the use of this additive in concrete mixtures in the construction of reinforced concrete structures located in aggressive conditions.

KEYWORDS: concrete, concrete additive, waterproofness, self-healing, compressive strength.

ACKNOWLEDGEMENT: Research was carried out under the standards TS EN 12390-3 and TS EN 12390-8 in the laboratory of DSI Laboratuvarları Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığı Beton Laboratuvarı Şube Müdürlüğü Ankara, Turkey.

FOR CITATION:

Perevoshchikova A.N., Valtsifer I.V., Kondrashova N.B., Voronina N.S. The physical and mechanical properties of concrete with multifunctional additive. *Nanotechnologies in construction*. 2024; 16(2): 170–179. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-170-179>. – EDN: BFTEZA.

INTRODUCTION

Concrete is remained to be the main material of civil and industrial structures construction for today. However, the high concrete hydrophilic property negatively affects the strength characteristics and can lead to the destructive processes. The problem of concrete protection is especially acute during the direct contact with water or aggressive environments, including sulfate soils; in this cases water penetrates into the concrete body through the capillary-porous structure [1–8].

Achievement of concrete high performance characteristics is possible in the traditional way, by utilization of increased cement content in the concrete mixture alongside the surface types of waterproofing utilization, or by more effective way – introduction of active functional additives, which can increase the performance properties of the whole structure, into the concrete mixture at the stage of its preparation, [9–15].

The protective properties of such multifunctional additives are often based on the ability to react with concrete components even at the stages of mixing and hardening

© Perevoshchikova A.N., Valtsifer I.V., Kondrashova N.B., Voronina N.S., 2024

in the presence of an aqueous medium [16–21]. This interaction can cause the appearance of new spatial structures, such as crystallohydrates, which, during the growth process, bind surrounding water and increase in volume providing pore blocking and concrete voids clogging. As a rule, these compounds do not change their composition [20–24] and exhibit stability in acidic and alkaline environments, and most importantly, they are able to suppress the recrystallization of ettringite – the main cause of concrete sulfate corrosion. Thus, this type of waterproofing provides high protection of concrete for its entire service life. Investigation of such multifunctional additives effect on concrete samples is an urgent objective.

METHODS AND MATERIALS

Accredited Russian and foreign laboratories tested concrete mixture compositions with and without the “Betomix-ITH Gel” additive to determine the technological properties of the concrete mixture and concrete physical and mechanical characteristics.

The concrete additive “Betomix-ITH Gel” is manufactured in accordance with TS 5745-047-04740886-2013 and contains a mixture of water-soluble polymers and surfactants with a water-reducing effect. Consumption of the additive “Betomix-ITH Gel”: 1.0% by weight of cement in the concrete mixture. “Betomix-ITH Gel” is compatible with antifreeze, plasticizing and other additives.

In Russian laboratories, the compressive strength of concrete was determined using cube samples with parameters 100×100×100 mm in accordance with GOST 10180-2012. The frost resistance of concrete was determined using cube samples with parameters 100×100×100 mm in accordance with GOST 10060-2012. Water resistance was determined according to GOST 12730.5-19 on cylindrical samples with a diameter of 150 mm and a height of 150 mm. Tests for the resistance of steel reinforcement to corrosion in aqueous environment was carried

out in accordance with GOST 9.908-85. The objects of research were steel reinforcement samples 10 mm long: cold-drawn, low-carbon steel wire for reinforcement of RCS, diameter 4 mm according to GOST 6727-80; products 6-A240 st3sp according to GOST 5781-82; products 10-A500S according to GOST 52544-2006. The compositions of concrete samples are given in Table 1.

The DSI laboratory of the State Department of Technical Research and Quality Control of Hydraulic Structures of Turkey, Ankara, carried out compressive strength tests in accordance with the TS EN 12390-3 on cube-shaped samples with parameters 150×150×150 mm. The samples were cured in water at a temperature of 20±2 °C for 7, 28 and 56 days. The water resistance of the samples was determined by water depth penetration under pressure according to the TS EN 12390-8. Cube samples with parameters 150×150×150 mm were hardened in water at a temperature of 20±2 °C for 7, 28 and 56 days. Then the samples were dried at a temperature of 20±2 °C and humidity 50±5% for 7 days. The compositions of the samples are presented in Table 2.

RESULTS AND DISCUSSION

Tests by the Russian laboratories “ITC UB RAS” and LLC “IL Orgtekhstroy”, Perm.

During the tests, concrete compositions with and without the addition of “Betomix-ITH Gel” additives were used. The properties of concrete mixtures are shown in Table 3.

Density growth and entrained air volume decrease is observed in samples with the “Betomix-ITH Gel” additive.

Table 4 presents the results of concrete samples strength tests.

A slight strength increase of samples with “Betomix-ITH Gel” additive is observed.

Addition of a well-known plasticizer Poliplast SP-4 (GC “Poliplast” Group of Companies, Russia) to the

Table 1

Composition of concrete per 1 m³ of concrete mixture (for dry aggregates)

Material	Material consumption per 1 m ³ , kg	
	Composition without additives	Composition with «Betomix-ITH Gel»
Cement CEM I 42.5 N	255	255
Natural sand	768	768
Crushed granite fraction 5–20 mm	1152	1152
Additive «Betomix-ITH Gel»	–	2.55
Supply water	178	178
Water-cement ratio	0.70	0.70
r (proportion of sand in aggregate mixture)	0.4	0.4

Table 2

Concrete compositions per 1 m³ of concrete mixture (for dry aggregates) for testing according to international standards

Material	Material consumption per 1 m ³ , kg					
	C16/20		C20/25		C25/30	
Марка бетона	C16/20		C20/25		C25/30	
Portland cement CEM II/A-M (V-L) 42.5 R	240	240	330	330	375	375
Additive «Betomix-ITH Gel»		2.40		3.30		3.75
Water	221.2	206.8	241.8	224.6	245.4	227.7
Water-cement ratio	0.85	0.79	0.68	0.64	0.61	0.57
Sand 0–4 mm	995.5	1069.7	976.3	995.2	948.4	967.0
Crushed granite fraction 7–15 mm	419.6	387.9	354.1	360.9	343.9	350.7
Crushed granite fraction 16–22 mm	476.4	465.2	425.0	432.7	412.4	420.5

Table 3

Results of concrete mixture properties tests

Parameter	Parameter value	
	Composition without additives	Composition with «Betomix-ITH Gel»
Cone slump test, cm	15	15
Average density, kg/m ³	2384	2398
Entrained air volume, %	1.7	1.5

concrete mixture together with “Betomix-ITH Gel”, a synergistic effect is observed. The samples were hardened for 7 and 30 days under normal conditions at a temperature of (20±2) °C and relative air humidity (95±5)%, then in an aqueous environment for another 7 and 28 days. Table 5 presents the compressive strength results of testing samples after 7, 30, 37 and 58 days.

A significant strength increase of samples with the “Betomix-ITH Gel” additive is observed. A particularly impressive increase (32.8%) appears after the samples were cured in water for 28 days.

Concrete samples frost resistance results are presented in Table 6.

Table 4

Results of concrete samples compressive strength tests

Age, days	Curing conditions	Average compressive strength of samples, MPa		Strength growth, %
		Composition without additives	Composition with «Betomix-ITH Gel»	
3	Normal	14.3	14.4	0.7
7	Normal	19.2	19.3	0.5
28	Normal	25.9	26.2	1.16

Table 5

Samples tests for compressive strength results

Age, days	Curing conditions	Average compressive strength of samples, MPa		Strength growth, %
		«Poliplast SP-4» (1,7%)	«Poliplast SP-4» (1,5%) and «Betomix-ITH Gel» (1%)	
7	Normal	30.45	39.1	22.1
30	Normal e	39.0	46.1	15.4
37	30 days normal, 7 days in water	34.1	43.4	21.4
58	30 days normal, 28 days in water	33.8	50.3	32.8

Table 6
Concrete samples control tests results for frost resistance

«Betomix-ITH Gel» additive	Concrete reference samples		Main concrete samples after 3 freeze-thaw cycles at –50 °C (F1100)				
	X_{cp}' Average strength of concrete, MPa	X_{min}' Lower limit of the confidence span (with coefficient 0.9), MPa	Average weight of saturated samples, g		Change in sample weight, %	X_{cp}'' Average strength of concrete after testing, MPa	X_{min}'' Lower limit of the confidence interval, MPa
			Before testing	After testing			
Without additive	25.8	20.7	2416	2395	–0.87	25.7	22.5
	Standard deviation – 1.10; strength variation coefficient – 4.30%		Standard deviation – 1.30; strength variation coefficient – 4.90%				
With additive	26.6	21.2	2424	2417	–0.29	26.8	23.2
	Standard deviation – 1,20; strength variation coefficient – 4,60%		Standard deviation – 1.40; strength variation coefficient – 5.20%				

The lower limit of the confidence span for the concrete strength of the control samples, taking into account the coefficient of 0.9, is 20.7 MPa (without additive) and 21.2 MPa (with “Betomix-ITH Gel”). The lower limit of the confidence span for the concrete strength of the main samples is 22.5 MPa (without additive) and 23.2 MPa (with Betomix-ITH Gel). This observation corresponds to the ratio $X_{min}'' \geq 0.9 X_{min}'$ ($22.5 > 20.7$ without additive; $23.2 > 21.2$ with “Betomix-ITH Gel”). All samples were tested 3 cycles using the third (accelerated) method without cracks, chips or peeling of ribs, which corresponds to the design frost resistance grade F1100. Samples with “Betomix-ITH Gel” additive showed better results compared to samples without the additive.

The water resistance of concrete samples was also determined with the “wet spot” method. According to GOST 12730.5-2018, the water resistance of a samples series using

this method is determined by the maximum water pressure at which no water percolation is observed on at least four out of six samples. The results are presented in Table 7.

The water resistance grade increase in the composition with the use of the “Betomix-ITH Gel” additive by 4 levels compared to the concrete composition

The resistance of steel reinforcement to corrosion in aqueous environments was carried out. Standard samples of reinforcement were kept for 10 days in aqueous media of the following composition:

1. Tap water, pH 7.
2. “Betomix-ITH Gel” additive, pH 9.9.
3. A mixture of Portland cement class 42.5, normal hardening CEM I 42.5 N GOST 31108-2016 with tap water in the ratio: 1/2.5, pH 11.5.
4. A mixture of Portland cement class 42.5, normal hardening CEM I 42.5 N GOST 31108-2016 with tap

Table 7
Water resistance tests results with the “wet spot” method

Water percolation through the sample		Concrete samples, pcs.	
Pressure, MPa	Stage	Composition without additive	Composition with «Betomix-ITH Gel» additive
0.2	I	0	0
0.4	II	0	0
0.6	III	0	0
0.8	IV	3	0
1.0	V	–	0
1.2	IV	–	0
1.4	IIV	–	1
1.6	IIIV	–	2
Water permeability grade		W6	W14

water in the ratio: 1/2.5 with the addition of 1% Betomix-ITH Gel additive by weight of cement, pH 11.4.

The research results revealed that in environment No. 1 corrosion is active on all reinforcement samples. In environments No. 2 - 4, no corrosion of the reinforcement was detected. At a pH = 9–12, steel passivation occurs. Thus, the introduction of the Betomix-ITH Gel additive into the concrete solution preserves the stable-passive corrosion state of steel reinforcement.

Tests by DSI laboratory, Ankara, Turkey.

Concrete testing laboratory researchers of the State Department of Technical Research and Quality Control of Hydraulic Structures of Turkey also carried out series of tests of the Betomix-ITH Gel additive according to interstate standards. In this system, the strength class of concrete is designated as ... C16/20, C20/25, C25/30... and corresponds to the concrete class ... B20, B25, B30..., according to the Belarusian regulatory document CSRB 5.03.01-02 “Concrete and reinforced concrete structures” (National complex of normative and technical documents in construction. Construction Standards of the Republic of Belarus). Application of such designations is connected with the fact that several European countries use a cylinder with a height twice bigger than the diameter to test the compressive strength of concrete. The performance of cylinder samples will differ from cube-shaped specimens.

Samples were prepared with the compositions presented in Table 2. Investigation results of concrete mixtures technological parameters are presented in Table 8.

In with the Betomix-ITH Gel additive, an in Density growth and mobility decrease of concrete mixture samples with the “Betomix-ITH Gel” additive were observed compared to samples without the additive. Compressive strength tests are presented in Table 9.

Strength increase of samples using the “Betomix-ITH Gel” additive is observed. Results of strength increase during the samples hardening in water are much higher than during hardening in air since conditions play a significant role on the strength of concrete structures. Class C25/30 (B30) strength gain decrease is probably associated with the initial high strength of this class; the higher class of concrete is, the more difficult is to improve its strength by additives.

The water resistance of the samples was also determined by the depth of of water under pressure penetration. The test results are presented in Table 10.

Waterproof grade W was classified according to GOST 12730.5-2018. Since the correlation of different methods is not accurate in terms of particularly low water resistance, it is difficult to judge the number of steps by which the grade of concrete has been increased, especially for classes C20/25, C25/30. Water resistance increase of class C16/20 concrete with the “Betomix-ITH Gel” additive for at least 2 levels was observed.

In article [25], an attempt was made was performed to independently establish the assignment of water resistance grade according to GOST 12730.5-2018 and according to EN 12390-8. The mentioned data showed that waterproof

Table 8
Technological properties of the concrete mixture tests results

Parameter	Parameter value					
	Composition without additive			Composition with «Betomix-ITH Gel» additive		
Concrete grade	C16/20	C20/25	C25/30	C16/20	C20/25	C25/30
Average density, kg/m ³	2352.7	2373.2	2326.7	2348.4	2325.0	2346.4
Entrained air volume, %	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3
Cone slump test, cm	8	6	14	8	13	9

Table 9
Test results of compressive strength according to TS EN 12390-3

Age, days	Concrete grade	Average compressive strength of samples, MPa		Strength growth, %
		Composition without additive	Composition with «Betomix-ITH Gel» additive	
7	C16/20	12.2	14.1	15.57
28	C16/20	17.8	20.1	12.92
56	C16/20	20.1	23.4	16.42
56	C20/25	27.2	34.6	27.20
56	C25/30	32.3	36.1	11.76

Table 10

Results of water resistance tests by the depth of water under pressure penetration according to the TS EN 12390-8

Concrete grade	Age, days	«Betomix-ITH Gel» additive presence	Average maximum water penetration depth, mm	Waterproof grade W
C16/20	7	–	126	6
		With additive	109	6
	28	–	87	6
		With additive	32	10–14
	56	–	72	6
		With additive	29	10–14
C20/25	56	–	27	10–14
		With additive	20	16–20
C25/30	56	–	32	10–14
		With additive	19	16–20

grade for concrete with the “Betomix-ITH Gel” additive also increased by at least two levels.

Taking in account the research data from Russian laboratories, compositions using the “Betomix-ITH Gel” additive unconditionally show a significant water resistance increase. This water resistance increase allows the use of weakly sulfate-resistant Portland cements group with the “Betomix-ITH Gel” additive in aggressive soils containing sulfates, according to SP 28.13330.2017.

In addition to physical and mechanical tests, a visual assessment of the regeneration of previously destroyed concrete samples of various classes containing the “Betomix-ITH Gel” additive was carried out by optical microscopy method. Hardening of the samples occurred in water at a temperature of 20 ± 2 °C for 7 and 56 days and then the samples were dried at a temperature of 20 ± 2 °C, humidity $50 \pm 5\%$ for 7 days. After that the samples were mechanically destroyed and stored in water

for 26–31 days. Microphotographs of the samples were taken before immersion in water and after 26–31 days in water (Figures 1–4).

The microphotographs (Figures 1–4) reveal that after a storage of previously destroyed concrete samples with “Betomix-ITH Gel” additive in water during the month, the cracks self-healed and became clogged with needle-shaped crystals. This property of concrete allows increasing concrete products service life, since needle-shaped crystals can prevent the diffusion of water drops through pores and microcracks inside the concrete, thereby improving the characteristics of concrete in terms of water resistance and frost resistance. After the concrete dries, unreacted functional chemical additives remain in the pores of the concrete. In cases where a new source of water appears, additives are able to pass into a saturated brine solution and form additional needle-like structures (Fig. 5), giving the concrete a “self-healing” property.

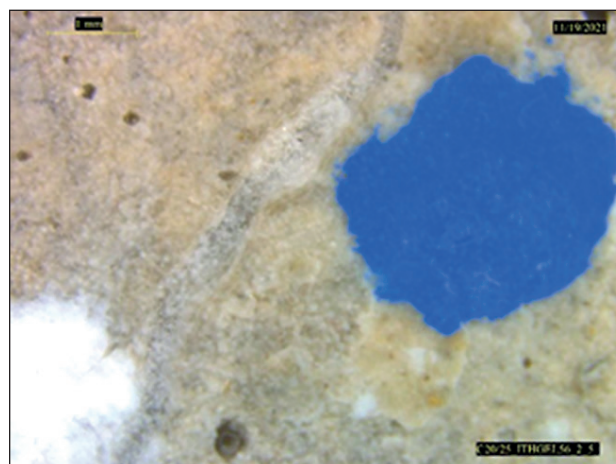
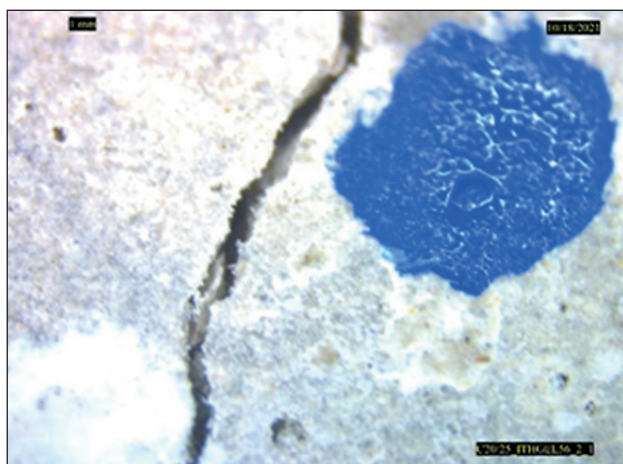


Fig. 1. Concrete sample microphotograph of C20/25BG (additive “Betomix-ITH Gel”, 56 days of hardening) after mechanical destruction and exposure to water for 31 days

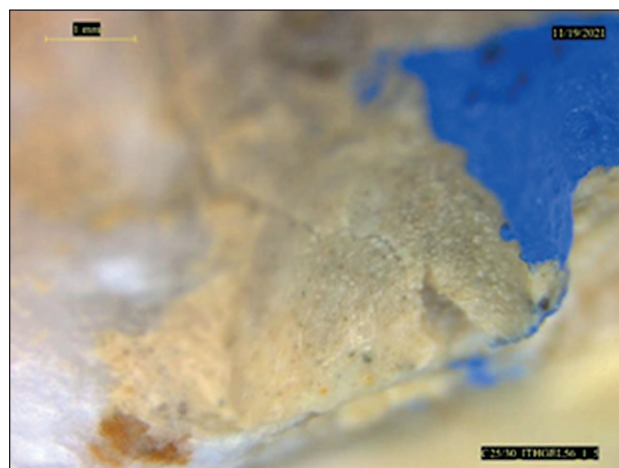
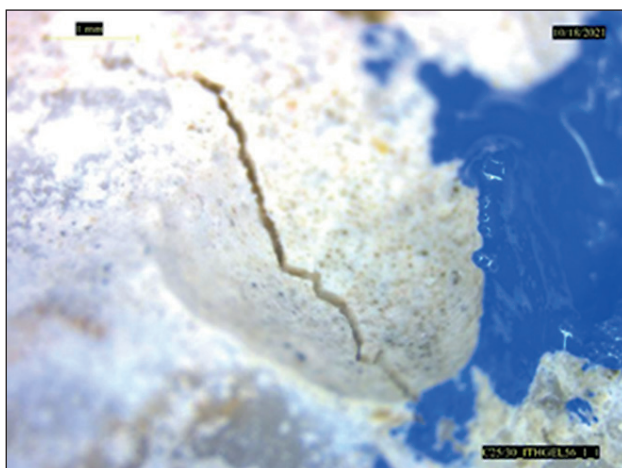


Fig. 2. Concrete sample microphotograph of C25/30BG (additive “Betomix-ITH Gel”, 56 days of hardening) after mechanical destruction and exposure to water for 31 days

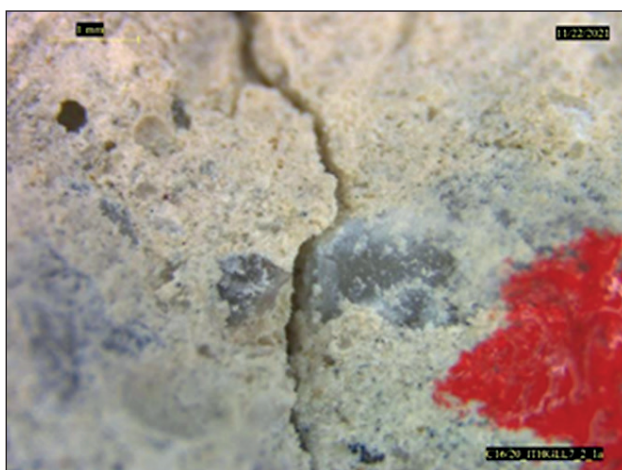


Fig. 3. Concrete sample microphotograph of C16/20BG (additive “Betomix-ITH Gel”, 7 days of hardening) after mechanical destruction and exposure to water for 26 days

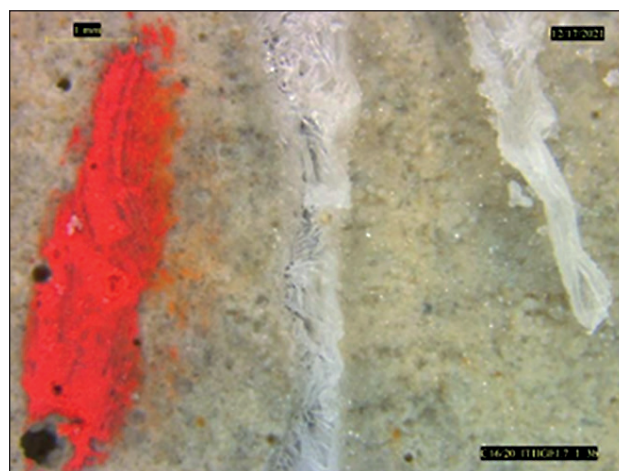
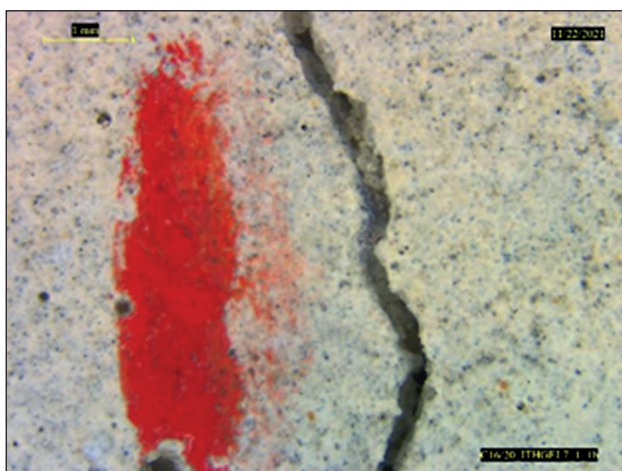


Fig. 4. Concrete sample microphotograph of C16/20BG (additive “Betomix-ITH Gel”, 7 days of hardening) after mechanical destruction and exposure to water for 26 days

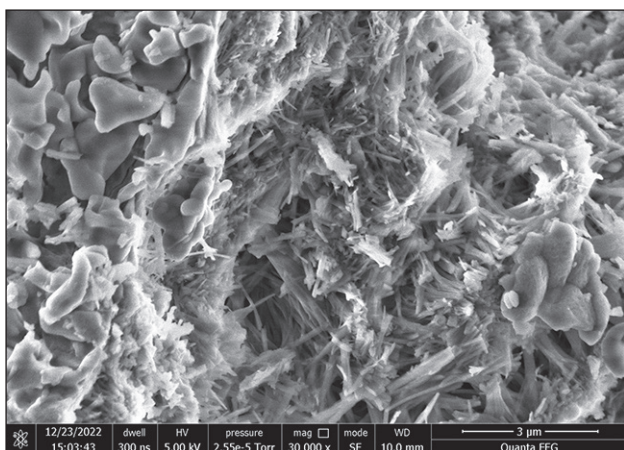


Fig. 5. Formation of a needle-like structure of the multifunctional additive “Betomix-ITH Gel”, magnification $\times 30000$

CONCLUSION

Current research established:

1. Introduction of the “Betomix-ITH Gel” additive provided density increase and a mobility decrease of the concrete mixture.
2. The addition of “Betomix-ITH Gel” leads to the strength of concrete increase, especially in water environment.

3. The introduction of the “Betomix-ITH Gel” into the concrete solution preserves the stable-passive corrosion state of steel reinforcement.

4. The water resistance of concrete with the “Betomix-ITH Gel” additive increases by 2–4 levels, which allows the use of weakly sulfate-resistant Portland cements group in aggressive soils containing sulfates.

5. “Betomix-ITH Gel” additive gives concrete the “self-healing” property.

Thus, concretes with the “Betomix-ITH Gel” additive showed, among other improved qualities, a noticeable water resistance growth by at least 2 grades. For some classes of concrete the water resistance increase occurred by 4 grades. Such results make it possible to utilize the additive in the construction of a wide range of civil and industrial facilities, as well as to use a group of weakly sulfate-resistant Portland cements in soils containing sulfates. An exceptional property of “Betomix-ITH Gel” was also discovered - the ability of cracks to “self-heal”. This means that this additive can also be used to obtain leak-proof “cold” joints in concrete. In addition, the introduction of a plasticizing additive based on naphthalene sulfonic acid into the concrete mixture together with “Betomix-ITH Gel” promotes a synergistic effect and a significant compressive strength increase of concrete samples revealing wide opportunities for “Betomix-ITH Gel” additive with other plasticizing additives combination.

REFERENCES

1. Bazhenov Yu.M. *Concrete technology*. M.: ASV; 2002.
2. Moshchansky N.A. *Increasing the durability of building materials and structures operating in aggressive environments*. M.: Gosstroyizdat; 1962.
3. Akramov A.A., Muminov A.K., Nizirov Ya.G. Water resistance of concrete with single and complex additives. *Polytechnic Bulletin. Series Engineering Research*. 2021; 1(53): 107–111.
4. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E. Strength and durability of concrete modified by sulfur-based impregnating compounds. *Nanotechnologies in construction*. 2015; 7(3): 61–75. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-63-72>
5. Korniyukhin A.V., Knyazev N.V. Protection of concrete from moisture using hydrophobic agents. *Education and science in the modern world, innovations*. 2022; 2(39): 161–165.
6. Nikishin V.A. Microstructure of cement stone as a factor determining the water resistance and strength of concrete. *Concrete Technologies*. 2015; 5-6: 32–36.
7. Dobshits L.M. Ways to increase the durability of concrete. *Construction materials*. 2017; 10: 4–9.
8. Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Karavaev I.V. Determination of safe service life of structures made of concrete containing hydrophobic additives. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. 2017; 6(372): 268–276.

9. Kudyakov A.I., Simakova A.S., Kondratenko V.A., Steshenko A.B., Latypov A.D. Vliyanie organicheskikh dobavok na svoistva tsementnogo testa i kamnya [Cement pastes and brick properties modified by organic additives]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2018; 20(6): 138-147.
10. Altayskaia E.V. Waterproofing. *Colloquium-Journal*. 2019; 13(37). 8-10.
11. Galyaev A.P. Ways of improving the water resistance of concrete. *Construction equipment and technologies*. 2018; 1(13): 21-24.
12. Shishkina D.A. Waterproofing of underground buildings and structures. *Scientific electronic journal Meridian*. 2020; 8(42): 375-377.
13. Sheinfeld A.V., Artamonova O.V. Effect of the dosages of complex organo-mineral modifier on the processes of structural formation of cement stone. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2023; 9(777): 36–45. <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2023-777-9-36-45>
14. Melnichenko M.S., Ilyichev V.A. Modern methods of waterproofing underground structures. *Universum: Technical science*. 2022; 7-2(100): 5-7. <https://doi.org/10.32743/UniTech.2022.100.7.14038>
15. Murtazaev S-A.Yu., Salamanova M.Sh., Saidumov M.S. Development of waterproof concrete compositions using a complex multifunctional additive. *System Technologies*. 2018; 26: 93-98.
16. Nasryeva L.I., Izotov V.S., Lygina T.Z., Shinkarev A.A. Waterproofness of concrete after treatment with waterproofing impregnation systems. *Izvestia KazGASU*. 2010; 1(13): 319-324.
17. Leonovich S. N., Poleyko N. L., Temnikov Yu. N., Zhuravskiy S. V. Physico-mathematical properties of concrete with application of “Kalmatron” system. *Bulletin of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering Series: Civil Engineering and Architecture*. 2013; 31(50): 124-131.
18. Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Konovalova V.S., Karavaev I.V., Evsyakov A.S. On the issue of improving adhesion of composite reinforcement with cement concrete. *Bulletin of the Volga State Technological University. Ser.: Materials. Constructions. Technologies*. 2020; 1(13): 95-102. <https://doi.org/10.25686/2542-114X.2020.1.95>
19. Dobshits L.M. Physico-mathematical model of concrete destruction at alternate freezing and thawing. *Zhishchnoe stroitel'stvo [Housing Construction]*. 2017; 12: 30-36.
20. Nikishin V.A. Microstructure of cement stone and its influence on the water resistance of concrete. *Tekhnologii betonov [Concrete Technologies]*. 2012; 5-6: 6-9.
21. Antonyan A.A. Water resistance of concrete with superplasticizers. *Tekhnologii betonov. [Concrete Technologies]*. 2017; 3-4: 36-39.
22. Chernyshov E.M., Korotkikh D.N. Nanoreinforcement of cement stone structures with the help of crystals of ettringite for concrete fracture strength increasing. *Scientific Herald of The Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and architecture*. 2009; 2: 21-29.
23. Samchenko S.V., Makarov E.M. The formation and increase of crystals ettringite with polymer functional additives. *Advances in modern science and education*. 2016; 12(5): 118-122.
24. Matyukhina O.N., Evdokimova I.V. Crystallization of ettringite in the presence of functional additives for dry construction mixtures. *Sukhiye stroitel'nyye smesi [Dry construction mixtures]*. 2016; 1: 15-18.
25. Antonyan A.A. On some features of modern methods for determining the water resistance of concrete. *Tekhnologii betonov [Concrete Technologies]*. 2017; 9-10: 29-33.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna N. Perevoshchikova – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia, Cylisa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4111-2602>

Igor V. Valtsifer – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia, valtsifer.i@itcras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9135-2487>

Natalia B. Kondrashova – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia, Kondrashova_n_b@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8535-8033>

Natalia S. Voronina – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia, voronina.n@itcras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2370-7610>

CONTRIBUTIONS OF THE AUTHORS

A. N. Perevoshchikova – processing and analyzing of experimental data; literature review; original text writing; drawing up final conclusions.

I. V. Valtsifer – scientific management; development of the research concept; research results analysis, revision of the text.

N. B. Kondrashova – original text writing; drawing up final conclusions; article text correction.

N. S. Voronina – carrying out experimental work; presentation of the research results; analysis of the research results.

The authors declare no conflicts of interest.

The article was submitted 04.03.2024; approved after reviewing 03.04.2024; accepted for publication 09.04.2024.

Научная статья

УДК 699.822

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-170-179>

CC BY 4.0

Исследование физико-механических свойств бетона с добавлением многофункциональной добавки

Анна Николаевна Перевощикова* , Игорь Викторович Вальцифер , Наталья Борисовна Кондрашова ,
Наталья Сергеевна Воронина 

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: annper87@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Введение. Известно, что основным строительным материалом, несмотря на внедрение новых технологий, является бетон. Сочетание прочности и долговечности делает его незаменимым материалом при возведении объектов гражданской и промышленной инфраструктуры. Тем не менее, воздействие на бетонные конструкции агрессивных внешних факторов, таких как кислые и щелочные среды, температурные «качели», присутствие воды в условиях низких температур и др. приводит к значительному снижению прочностных характеристик. Введение в состав бетонов различных добавок на основе органических и неорганических соединений позволяет регулировать эксплуатационные свойства и защищать бетонные конструкции от негативного влияния окружающей среды. Поэтому исследовательские работы, направленные на улучшение физико-механических показателей и повышение качества бетонных конструкций, являются актуальными. **Методы и материалы.** В качестве объектов исследования в работе рассматривались образцы бетонов, приготовленные на основе бетонных смесей как с использованием разработанной сотрудниками «Института технической химии УрО РАН» многофункциональной добавки «Бетомикс-ИТХ Гель», так и без ее применения. Физико-химические свойства сравниваемых образцов были исследованы в соответствии с российскими и межгосударственными нормативными документами в аккредитованных лабораториях РФ и Турецкой республики. **Результаты и обсуждение.** В результате проведенных исследований установлено, что введение многофункциональной добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» в состав бетонной смеси приводит к увеличению водонепроницаемости бетона на 4 ступени, повышению показателей по морозостойкости и прочности бетона по сравнению с образцами без добавки. Показано, что «Бетомикс-ИТХ Гель» придает бетону свойство «самозалечивания» с раскрытием трещин до 0,5 мм и повышает устойчивость стальной арматуры к коррозии. **Выводы.** В работе экспериментально доказана эффективность добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» для улучшения качественных характеристик бетонов различных классов, что позволяет использовать данную добавку в составе бетонных смесей при строительстве железобетонных сооружений, находящихся в агрессивных условиях.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: бетон, добавка в бетон, водонепроницаемость, самозалечивание, прочность на сжатие.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследования по стандартам TS EN 12390-3 и TS EN 12390-8 выполнены в лаборатории DSİ Laboratuvarları Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi Başkanlığı Beton Laboratuvarı Şube Müdürlüğü г. Анкара, Турция.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Перевощикова А.Н., Вальцифер И.В., Кондрашова Н.Б., Воронина Н.С. Исследование физико-механических свойств бетона с добавлением многофункциональной добавки // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 170–179. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-170-179>. – EDN: BFTEZA.

ВВЕДЕНИЕ

Основным материалом для сооружений в гражданском и промышленном строительстве на сегодняшний день и, безусловно, на далекую перспективу, остается бетон. Однако высокая гидрофильность бетона отрицательно сказывается на его

прочностных характеристиках и может приводить к разрушительным процессам. Особенно остро проблема защиты бетона стоит в случае, когда бетонная конструкция находится в непосредственном контакте с водой или же в агрессивных, в том числе, сульфатных грунтах и вода проникает в тело бетона по капиллярно-пористой структуре [1–8].

© Перевощикова А.Н., Вальцифер И.В., Кондрашова Н.Б., Воронина Н.С., 2024

Достижение высоких эксплуатационных характеристик бетона возможно как традиционным способом, когда используется увеличенное содержание цемента в бетонной смеси и/или применяются поверхностные виды гидроизоляции, так и более эффективным способом – когда в бетонную смесь на стадии ее приготовления вводят активные функциональные добавки, способные повысить эксплуатационные свойства всей бетонной конструкции [9–15].

Зачастую [16–21] защитные свойства таких многофункциональных добавок базируются на способности еще на стадиях затворения и твердения в присутствии водной среды вступать в реакцию с компонентами бетона. Данное взаимодействие может вызывать появление новых пространственных структур, таких как кристаллогидраты, которые в процессе роста связывают окружающую воду и, увеличиваясь в объеме, обеспечивают перекрытие пор и закупорку пустот бетона. Как правило, эти соединения не изменяют свой состав [20–24] и проявляют устойчивость в кислых и щелочных средах, а главное – способны подавлять перекристаллизацию этtringита, основной причины сульфатной коррозии бетона. Таким образом, данный вид гидроизоляции обеспечивает высокую защиту бетона на весь срок его службы, а исследование действия таких многофункциональных добавок на бетонные образцы является актуальной задачей.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Аккредитованными российскими и зарубежными лабораториями проводились испытания составов бетонной смеси с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» и без ее применения по определению технологических свойств бетонной смеси и физико-механических характеристик бетона.

Добавка в бетон «Бетомикс-ИТХ Гель» изготавливается согласно ТУ 5745-047-04740886-2013,

содержит смесь водорастворимых полимеров и поверхностно активных веществ, которые оказывают водоредуцирующее действие. Расход добавки «Бетомикс-ИТХ Гель»: 1,0% от массы цемента в бетонной смеси. «Бетомикс-ИТХ Гель» совместим с противоморозными, пластифицирующими и другими добавками.

В российских лабораториях прочность бетона на сжатие определялась на образцах-кубах размером 100×100×100 мм согласно ГОСТ 10180-2012. Морозостойкость бетона определялась на образцах-кубах размером 100×100×100 мм согласно ГОСТ 10060-2012. Определение водонепроницаемости проведено по ГОСТ 12730.5-19 на цилиндрических образцах диаметром 150 мм, высотой 150 мм. Испытания на устойчивость стальной арматуры к коррозии в водных средах проводились по ГОСТ 9.908-85. Объект исследований – образцы стальной арматуры длиной 10 мм: проволока из низкоуглеродистой стали холоднотянутая для армирования ЖБК, диаметр 4 мм по ГОСТ 6727-80; продукция 6-А240 ст3сп по ГОСТ 5781-82; продукция 10-А500С по ГОСТ 52544-2006.

Составы образцов бетона приведены в табл. 1.

Лабораторией DSI государственного отдела технических исследований и контроля качества гидротехнических сооружений Турции, г. Анкара проведены испытания на прочность на сжатие согласно стандарту TS EN 12390-3 на образцах в виде куба размером 150×150×150 мм. Твердение образцов проходило в воде при температуре 20±2 °С 7, 28 и 56 дней. Водонепроницаемость образцов была установлена методом определения глубины проникания воды под давлением по стандарту TS EN 12390-8. Образцы-кубы размером 150×150×150 мм твердели в воде при температуре 20±2 °С 7, 28 и 56 дней. Затем образцы были высушены при температуре 20±2 °С, влажности 50±5% в течение 7 дней. Составы образцов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Состав бетона на 1 м³ бетонной смеси (на сухие заполнители)

Наименование материала	Расход материала на 1 м ³ , кг	
	Состав без применения добавки	Состав с применением «Бетомикс-ИТХ Гель»
Цемент ЦЕМ I 42,5 Н	255	255
Песок природный	768	768
Щебень гранитный фракции 5–20 мм	1152	1152
Добавка «Бетомикс-ИТХ Гель»	–	2,55
Вода водопроводная	178	178
В/Ц	0,70	0,70
г (доля песка в смеси заполнителей)	0,4	0,4

Таблица 2

Составы бетона на 1 м³ бетонной смеси (на сухие заполнители) для испытаний по международным стандартам

Наименование материала	Расход материала на 1 м ³ , кг					
	C16/20		C20/25		C25/30	
Марка бетона	C16/20		C20/25		C25/30	
Портландцемент СЕМ II/A-M (V-L) 42,5 R	240	240	330	330	375	375
Добавка «Бетомикс-ИТХ Гель»		2,40		3,30		3,75
Вода	221,2	206,8	241,8	224,6	245,4	227,7
В/Ц	0,85	0,79	0,68	0,64	0,61	0,57
Песок 0–4 мм	995,5	1069,7	976,3	995,2	948,4	967,0
Щебень гранитный фракции 7–15 мм	419,6	387,9	354,1	360,9	343,9	350,7
Щебень гранитный фракции 16–22 мм	476,4	465,2	425,0	432,7	412,4	420,5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания российских лабораторий «ИТХ УрО РАН» и ООО «ИЛ Оргтехстроя», г. Пермь.

При проведении испытаний использовались составы с добавкой «Бетомикс-ИТХ Гель» и без добавки. Технологические свойства бетонных смесей представлены в табл. 3.

Наблюдается увеличение плотности и понижение объема вовлеченного воздуха в образцах с добавкой «Бетомикс-ИТХ Гель».

В табл. 4 представлены результаты прочности образцов бетона.

Наблюдается некоторое увеличение прочности в образцах с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель».

При добавлении в бетонную смесь вместе с «Бетомикс-ИТХ Гель» известного пластификато-

ра «Полипласт СП-4» (ГК «Полипласт», Россия), наблюдается синергетический эффект. Твердение образцов проходило 7 и 30 суток в нормальных условиях при температуре (20±2) °С и относительной влажности воздуха (95±5)%, далее – в водной среде еще 7 и 28 суток. В табл. 5 представлены результаты испытания образцов на прочность на сжатие на 7, 30, 37 и 58 сутки.

Наблюдается значительный прирост прочности в образцах с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель». Особо внушительный прирост (32,8%) проявляется после нахождения образцов в воде в течение 28 суток.

Результаты морозостойкости образцов бетона представлены в табл. 6.

Нижняя граница доверительного интервала прочности бетона контрольных образцов с учетом коэффициента 0,9 равна 20,7 МПа (без добавки)

Таблица 3

Результаты испытаний на технологические свойства бетонной смеси

Наименование показателя	Значение	
	Состав без применения добавки	Состав с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель»
Подвижность по осадке конуса, см	15	15
Средняя плотность, кг/м ³	2384	2398
Объем вовлеченного воздуха, %	1,7	1,5

Таблица 4

Результаты испытания образцов на прочность на сжатие

Возраст, сутки	Условия твердения	Среднее значение предела прочности при сжатии образцов, МПа		Прирост прочности, %
		без добавки	с «Бетомикс-ИТХ Гель»	
3	Нормальные	14,3	14,4	0,7
7	Нормальные	19,2	19,3	0,5
28	Нормальные	25,9	26,2	1,16

Таблица 5

Результаты испытания образцов на прочность на сжатие

Возраст, сутки	Условия твердения	Среднее значение предела прочности при сжатии образцов, МПа		Прирост прочности, %
		«Полипласт СП-4» (1,7%)	«Полипласт СП-4» (1,5%) и «Бетомикс-ИТХ Гель» (1%)	
7	Нормальные	30,45	39,1	22,1
30	Нормальные	39,0	46,1	15,4
37	30 суток нормальные, 7 суток в воде	34,1	43,4	21,4
58	30 суток нормальные, 28 суток в воде	33,8	50,3	32,8

Таблица 6

Результаты испытаний контрольных образцов бетона на морозостойкость

Добавка «Бетомикс-ИТХ Гель»	Контрольные образцы бетона		Основные образцы бетона после 3 циклов замораживания-оттаивания при t минус 50 °C (F ₁₀₀)				
	X _{ср} , Средняя прочность бетона, МПа	X _{мин} , Нижняя граница доверительного интервала (с коэф. 0,9), МПа	Средняя масса насыщенных образцов, г		Изменение массы образцов, %	X _{ср} '' Средняя прочность бетона после испытаний, МПа	X _{мин} '' Нижняя граница доверительного интервала, МПа
			До испытаний	После испытаний			
Без добавки	25,8	20,7	2416	2395	-0,87	25,7	22,5
	Среднеквадратическое отклонение – 1,10; коэффициент вариации прочности – 4,30%		Среднеквадратическое отклонение – 1,30; коэффициент вариации прочности – 4,90%				
С добавкой	26,6	21,2	2424	2417	-0,29	26,8	23,2
	Среднеквадратическое отклонение – 1,20; коэффициент вариации прочности – 4,60%		Среднеквадратическое отклонение – 1,40; коэффициент вариации прочности – 5,20%				

и 21,2 МПа (с «Бетомикс-ИТХ Гель»), нижняя граница доверительного интервала прочности бетона основных образцов равна 22,5 МПа (без добавки) и 23,2 МПа (с «Бетомикс-ИТХ Гель»). Соответствует соотношению $X_{\min}' \geq 0,9 X_{\min}''$ ($22,5 > 20,7$ без добавки; $23,2 > 21,2$ с «Бетомикс-ИТХ Гель»). Все образцы выдержали 3 цикла испытаний по третьему (ускоренному) методу без трещин, сколов и шелушения ребер, что соответствует проектной марке морозостойкости F₁₀₀. Образцы с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» показали более высокие результаты по сравнению с образцами без добавки.

Также было проведено определение водонепроницаемости бетонных образцов методом «мокрого пятна». Согласно ГОСТ 12730.5-2018, водонепроницаемость серии образцов по данному методу определяют по максимальному давлению воды, при котором не менее чем на четырех из шести образцов

не наблюдается фильтрация воды. Результаты представлены в табл. 7.

Отмечено увеличение марки по водонепроницаемости в составе с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» на 4 ступени по сравнению с составом бетона без ее применения.

Проведены исследования на устойчивость стальной арматуры к коррозии в водных средах. Стандартные образцы арматуры выдерживали в течение 10 суток в водных средах следующего состава:

1. Водопроводная вода, pH среды 7.
2. Добавка «Бетомикс-ИТХ Гель», pH среды 9,9.
3. Смесь портландцемента класса 42,5 нормальнотвердеющий ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108-2016 с водопроводной водой в соотношении: 1/2,5, pH среды 11,5
4. Смесь портландцемента класса 42,5 нормальнотвердеющий ЦЕМ I 42,5 Н ГОСТ 31108-2016 с водопроводной водой в соотношении: 1/2,5 с добав-

Таблица 7

Результаты испытаний на водонепроницаемость методом «мокрого пятна»

Просачивание воды через образец		Образцы бетона, шт.	
давление, МПа	ступень	Состав без применения добавки	С добавкой «Бетомикс-ИТХ Гель»
0,2	I	0	0
0,4	II	0	0
0,6	III	0	0
0,8	IV	3	0
1,0	V	–	0
1,2	IV	–	0
1,4	IIV	–	1
1,6	IIIV	–	2
Марка по водонепроницаемости		W6	W14

лением 1% добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» от массы цемента, рН среды 11,4

Результаты исследований показали, что в среде № 1 коррозия идет активно на всех образцах арматур. В средах № 2–4 коррозия арматуры не обнаружена. При рН среды 9–12 идет пассивация стали. Таким образом, введение добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» в бетонный раствор сохраняет устойчиво-пассивное коррозионное состояние стальной арматуры.

Испытания лаборатории DSI, г. Анкара, Турция.

Сотрудники лаборатории по испытанию бетона государственного отдела технических исследований и контроля качества гидротехнических сооружений Турции также провели ряд испытаний добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» по межгосударственным стандартам. В данной системе класс бетона по прочности обозначается как ... С16/20, С20/25, С25/30... и соответствует классу бетона ...В20, В25, В30..., согласно белорусскому нормативному документу СНБ 5.03.01-02 «Бетонные и железобетонные конструкции» (Национальный комплекс нормативно-технических документов в строительстве. Строительные

нормы республики Беларусь). Переход на данные обозначения связан с тем, что некоторые европейские страны для проверки прочности бетона на сжатие используют не куб, а цилиндр, у которого высота в два раза больше диаметра. Показатели у образцов цилиндров будут отличаться от показателей образцов кубической формы.

Для изготовления образцов использовали составы, представленные в табл. 2. Результаты исследования технологических параметров бетонных смесей представлены в табл. 8.

В образцах с добавкой «Бетомикс-ИТХ Гель» наблюдается увеличение плотности и уменьшение подвижности бетонной смеси по сравнению с образцами без добавки. Испытания на прочность на сжатие представлены в табл. 9.

Наблюдается увеличение прочности в образцах с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель». Поскольку условия твердения играют значительную роль в прочности бетонных конструкций, данные результаты прироста прочности при твердении образцов в воде намного выше, чем результаты твердения на воздухе. Понижение прироста прочности

Таблица 8

Результаты испытаний на технологические свойства бетонной смеси

Наименование показателя	Значение					
	Составы без применения добавки			Составы с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель»		
Марка бетона	С16/20	С20/25	С25/30	С16/20	С20/25	С25/30
Средняя плотность, кг/м ³	2352,7	2373,2	2326,7	2348,4	2325,0	2346,4
Объем вовлеченного воздуха, %	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3
Подвижность по осадке конуса, см	8	6	14	8	13	9

Таблица 9

Результаты испытания образцов на прочность на сжатие по стандарту TS EN 12390-3

Возраст, сутки	Класс бетона	Среднее значение предела прочности при сжатии образцов, МПа		Прирост прочности, %
		без добавки	«Бетомикс-ИТХ Гель»	
7	C16/20	12,2	14,1	15,57
28	C16/20	17,8	20,1	12,92
56	C16/20	20,1	23,4	16,42
56	C20/25	27,2	34,6	27,20
56	C25/30	32,3	36,1	11,76

Таблица 10

Результаты испытаний на водонепроницаемость методом определения глубины проникания воды под давлением по стандарту TS EN 12390-8

Класс бетона	Возраст, сутки	Наличие добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» (1%)	Средняя максимальная глубина проникания воды, мм	Марка по водонепроницаемости W
C16/20	7	–	126	6
		с добавкой	109	6
	28	–	87	6
		с добавкой	32	10–14
	56	–	72	6
		с добавкой	29	10–14
C20/25	56	–	27	10–14
		с добавкой	20	16–20
C25/30	56	–	32	10–14
		с добавкой	19	16–20

для класса C25/30 (B30), вероятно, связано с изначально достаточно высокой прочностью этого класса, поскольку чем выше класс бетона, тем сложнее увеличить его прочность дополнительным вводом добавок.

Также определена водонепроницаемость образцов методом определения глубины проникания воды под давлением. Результаты испытаний представлены в табл. 10.

Марка водонепроницаемости W была отнесена согласно ГОСТ 12730.5-2018. Поскольку соотношение разных методов неточное в части особо низкой водонепроницаемости, затруднительно судить о количестве ступеней, на которую повысилась марка бетона, особенно для классов C20/25, C25/30. Для класса C16/20 увеличение ступеней водонепроницаемости не менее 2 для бетонов с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель».

В статье [25] была предпринята попытка самостоятельно установить соотношение марки по водонепроницаемости по ГОСТ 12730.5-2018 и по EN 12390-8. Если исходить из данных статьи [25], то марка водонепроницаемости для бетонов с добавкой

«Бетомикс-ИТХ Гель» также увеличилась минимум на две ступени.

В совокупности с данными исследований российских лабораторий составы с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» безоговорочно показывают значительное увеличение водонепроницаемости. Такое повышение водонепроницаемости позволяет использовать группу слабостойких по сульфатостойкости портландцементов с добавкой «Бетомикс-ИТХ Гель» в агрессивных грунтах, содержащих сульфаты, согласно СП 28.13330.2017.

Помимо физико-механических испытаний, с помощью метода оптической микроскопии провели визуальную оценку восстановления предварительно разрушенных образцов бетона различных классов, содержащих добавку «Бетомикс-ИТХ Гель». Твердение образцов происходило в воде при температуре 20 ± 2 °C 7 и 56 дней, далее образцы были высушены при температуре 20 ± 2 °C, влажности $50 \pm 5\%$ в течение 7 дней. Затем образцы механически разрушали и погружали в воду на 26–31 день. Микрофотографии образцов получали до погружения в воду и после 26–31 дня нахождения в воде (рис. 1–4).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

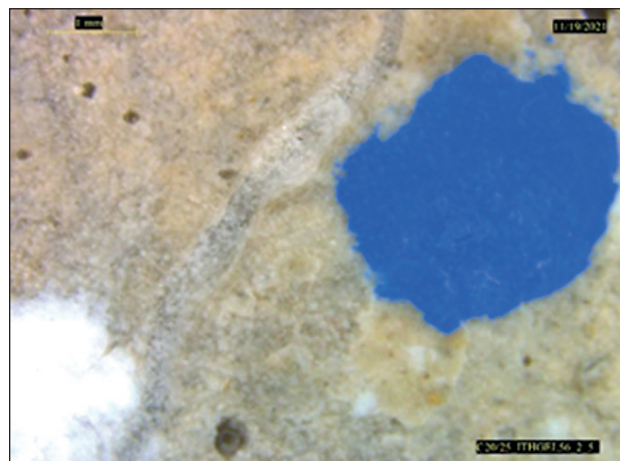
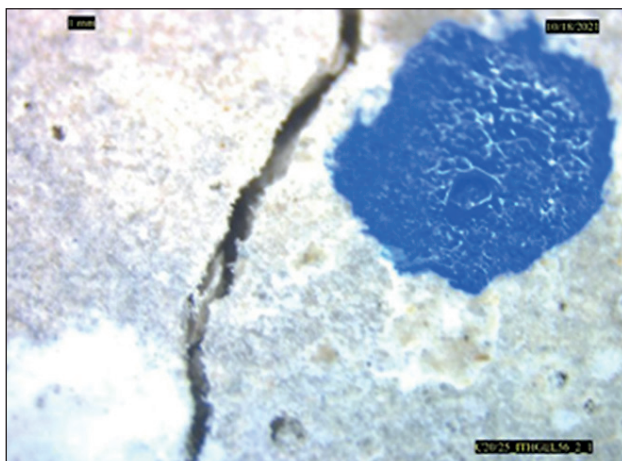


Рис. 1. Микрофотография образца бетона C20/25BG (добавка «Бетомикс-ИТХ Гель», 56 дней твердения) после механического разрушения и нахождения в воде 31 день

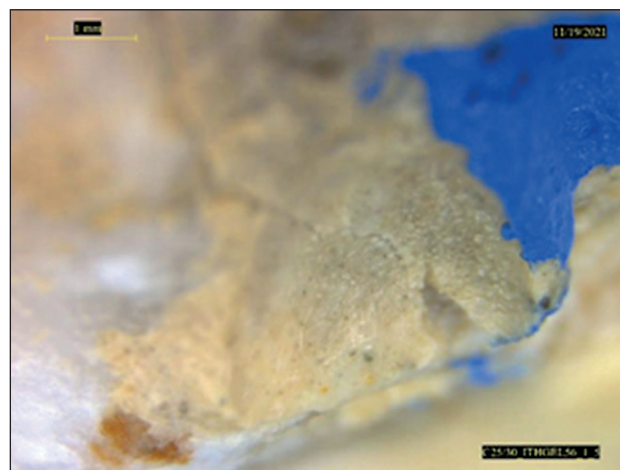
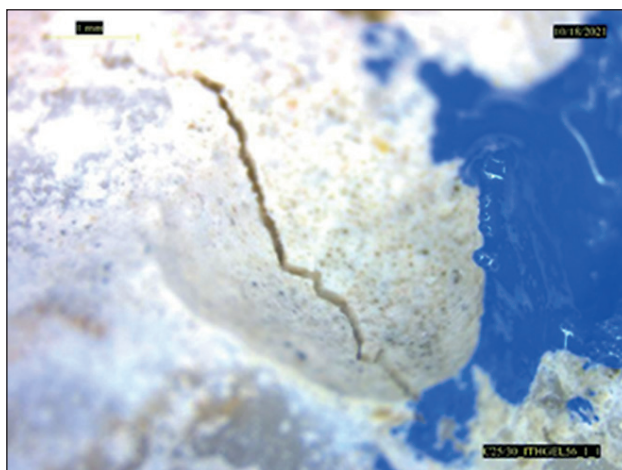


Рис. 2. Микрофотография образца бетона C25/30BG (добавка «Бетомикс-ИТХ Гель», 56 дней твердения) после механического разрушения и нахождения в воде 31 день

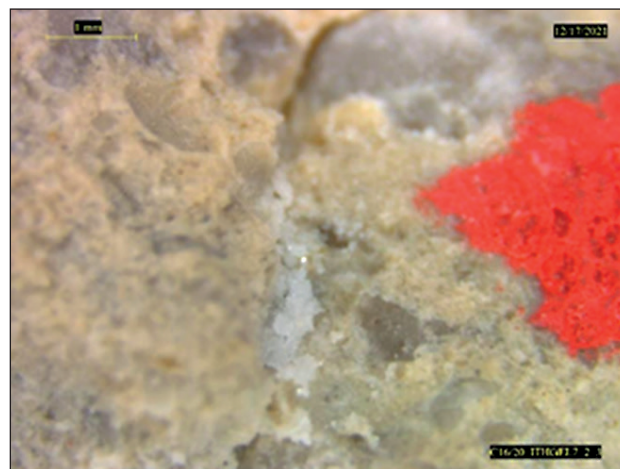
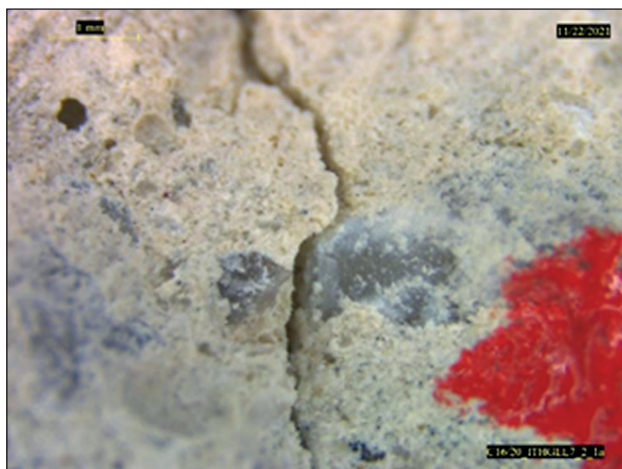


Рис. 3. Микрофотография образца бетона C16/20BG (добавка «Бетомикс-ИТХ Гель», 7 дней твердения) после механического разрушения и нахождения в воде 26 дней

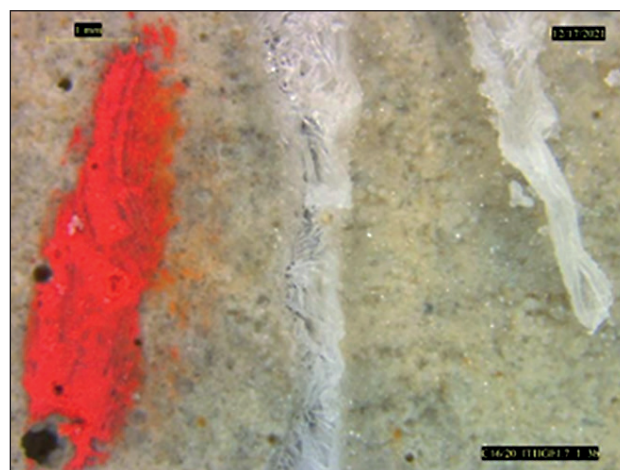
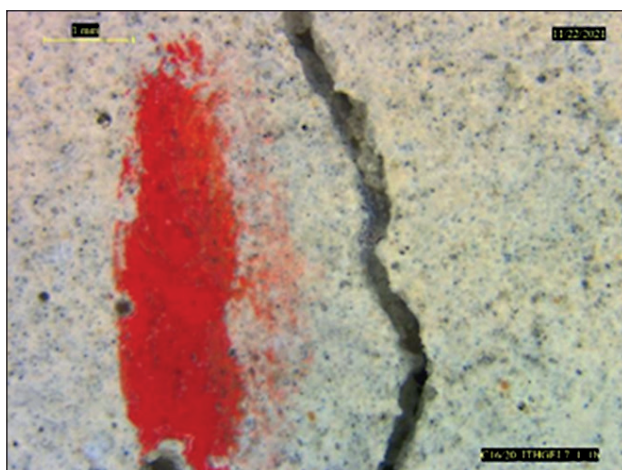


Рис. 4. Микрофотография образца бетона С16/20BG (добавка «Бетомикс-ИТХ Гель», 7 дней твердения) после механического разрушения и нахождения в воде 26 дней

На микрофотографиях (рис. 1–4) видно, что по истечении месяца выдержки в воде предварительно разрушенных образцов бетона, в состав которых была введена добавка «Бетомикс-ИТХ Гель», происходит «самозалечивание» трещин, их закупорка игольчатыми кристаллами. Такое свойство бетона позволяет увеличивать срок службы бетонных изделий, поскольку в процессе эксплуатации бетона игольчатые кристаллы могут препятствовать диффундированию капель воды по порам и микротрещинам внутрь тела бетона, тем самым улучшая характеристики бетона по водонепроницаемости и морозостойкости. После высыхания тела бетона непрореагировавшие функциональные химические добавки остаются в порах бетона. В случаях появления нового источника жидкости добавки способны переходить в насыщенный солевой раствор и образовывать дополнительные игольчатые структуры (рис. 5), придавая такое свойство бетону, как «самозалечивание».

ВЫВОДЫ

Проведенными исследованиями установлено:

1. При введении добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» наблюдается увеличение плотности и уменьшение подвижности бетонной смеси.

2. Добавление «Бетомикс-ИТХ Гель» ведет к увеличению прочности бетона, особенно при нахождении в водной среде.

3. Введение добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» в бетонный раствор сохраняет устойчиво-пассивное коррозионное состояние стальной арматуры.

4. Водонепроницаемость бетона с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» повышается на 2–4 степени, что позволяет использовать группу

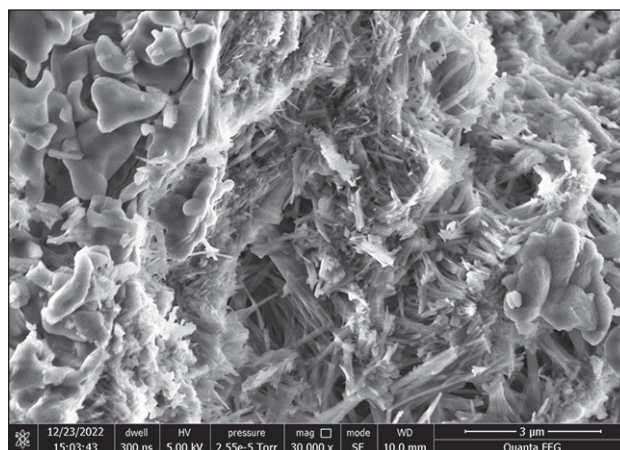


Рис. 5. Образование игольчатой структуры многофункциональной добавки «Бетомикс-ИТХ Гель», увеличение в 30 000 раз

слабостойких по сульфатостойкости портландцементов с добавкой «Бетомикс-ИТХ Гель» в агрессивных грунтах, содержащих сульфаты.

5. Применение добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» придаёт бетону такое свойство, как «самозалечивание».

Таким образом, бетоны с применением добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» показали, помимо прочих улучшенных качеств, ощутимый прирост марки по водонепроницаемости как минимум на 2 степени, а для некоторых классов бетона увеличение водонепроницаемости произошло на 4 степени. Такие результаты позволяют использовать добавку при строительстве широкого ряда жилищных и промышленных объектов, а также использовать группу слабостойких по сульфатостойкости портландцементов в грунтах, содержащих сульфаты. Также было обна-

ружено исключительное свойство «Бетомикс-ИТХ Гель» – способность трещин к «самозалечиванию». Это означает, что данная добавка также может применяться для получения непротекаемых «холодных» швов в бетонах. Кроме того, введение в бетонную смесь вместе с «Бетомикс-ИТХ Гель» пластифици-

рующей добавки на основе нафталинсульфокислоты способствует синергетическому эффекту и значительному увеличению прочности на сжатие бетонных образцов, что открывает широкие возможности для использования добавки «Бетомикс-ИТХ Гель» с другими пластифицирующими добавками.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. 500 с.
2. Мощанский Н.А. Повышение стойкости строительных материалов и конструкций, работающих в условиях агрессивных сред. М.: Госстройиздат, 1962. 89 с.
3. Акрамов А.А., Муминов А.К., Низиров Я.Г. Водонепроницаемость бетона с одинарными и комплексными добавками // Политехнический вестник. Серия Инженерные исследования. 2021. № 1(53). С. 107–111.
4. Янахметов М.Р., Чуйкин А.Е., Массалимов И.А. Модифицирование поровой структуры цементных бетонов пропиткой серосодержащими растворами // Нанотехнологии в строительстве. 2015. Том 7, № 1. С. 63–72. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-63-72>
5. Корнюхин А.В., Князев Н.В. Защита бетона от воздействия влаги с помощью гидрофобных средств // Образование и наука в современном мире, инновации. 2022. № 2(39). С. 161–165.
6. Никишин В.А. Микроструктура цементного камня как фактор, определяющий водонепроницаемость и прочность бетона // Технологии бетонов. 2015. № 5-6. С. 32–36.
7. Добщиц Л.М. Пути повышения долговечности бетонов // Строительные материалы. 2017. № 10 С. 4–9.
8. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Коновалова В.С., Караваев И.В. Определение ресурса безопасной эксплуатации конструкций из бетона, содержащего гидрофобизирующие добавки // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. 2017. № 6(372). С. 268–276.
9. Кудяков А.И., Симакова А.С., Кондратенко В.А., Штешенко А.Б., Латыпов А.Д. Влияние органических добавок на свойства цементного теста и камня // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20 (6). С.138–147.
10. Алтайская Е.В. Гидроизоляция // Colloquium-Journal. 2019. №13-3(37). С. 8–10.
11. Галяев А.П. Пути повышения водостойкости бетона // Техника и технологии строительства. 2018. №1(13). С. 21–24.
12. Шишкина Д.А. Гидроизоляция подземных зданий и сооружений // Научный электронный журнал Меридиан. 2020. № 8(42). С. 375–377.
13. Шейнфельд А.В., Артамонова О.В. Влияние дозировки комплексного органоминерального модификатора на процессы структурообразования цементного камня // Известия вузов. Строительство. 2023. № 9. С. 36–45. <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2023-777-9-36-45>
14. Мельниченко М.С., Ильичев В.А. Современные способы гидроизоляции подземных конструкций // Universum: Технические науки. 2022. №7–2(100). С. 5–7. <https://doi.org/10.32743/UniTech.2022.100.7.14038>
15. Муртазаев С-А.Ю., Саламанова М.Ш., Сайдумов М.С. Разработка составов водонепроницаемых бетонов с использованием комплексной полифункциональной добавки // Системные технологии. 2018. № 26. С. 93–98.
16. Насырева Л.И., Изотов В.С., Лыгина Т.З., Шинкарев А.А. Водонепроницаемость бетона после обработки гидроизоляционными пропиточными системами // Известия КазГАСУ. 2010. № 1 (13). С. 319–324.
17. Леонович С. Н., Полейко Н. Л., Темников Ю. Н., Журавский С. В. Физико-механические свойства бетона с добавлением системы проникающего действия «Кальматрон» // Вестник ВГАСУ. Сер.: Стр-во иarchit. Ч. 2. Строительные науки. 2013. № 31(50). С. 124–131.
18. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Коновалова В.С., Караваев И.В., Евсяков А.С. К вопросу о повышении сцепления композитной арматуры с цементными бетонами // Вестник ПГТУ. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2020. № 1(13). С. 95–102. <https://doi.org/10.25686/2542-114X.2020.1.95>
19. Добщиц Л.М. Физико-математическая модель разрушения бетонов при попеременном замораживании и оттаивании // Жилищное строительство. 2017. № 12. С. 30–36.

20. Никишин В.А. Микроструктура цементного камня и ее влияние на водонепроницаемость бетона // Технологии бетонов. 2012. № 5–6. С. 6–9.
21. Антонян А.А. Водонепроницаемость бетона с суперпластификаторами // Технологии бетонов. 2017. № 3–4. С. 36–39.
22. Коротких Д.Н., Чернышов Е.М. Наноармирование структуры цементного камня кристаллами эттрингита как средство повышения трещиностойкости бетонов // Науч. вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура. 2008. № 1(9). С. 67–75.
23. Самченко С.В., Макаров Е.М. Образование и рост кристаллов эттрингита в присутствии полимерных функциональных добавок // Успехи современной науки и образования. 2016. № 12(5). С. 118–122.
24. Матюхина О.Н., Евдокимова И.В. Кристаллизация эттрингита в присутствии функциональных добавок для сухих строительных смесей // Сухие строительные смеси. 2016. № 1. С. 15–18.
25. Антонян А.А. О некоторых особенностях современных методов определения водонепроницаемости бетона // Технологии бетонов. 2017. № 9–10. С. 29–33.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Первощикова Анна Николаевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия, Cylisa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4111-2602>

Вальцифер Игорь Викторович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия, valtsifer.i@itcras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9135-2487>

Кондрашова Наталья Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия, Kondrashova_n_b@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8535-8033>

Воронина Наталья Сергеевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия, voronina.n@itcras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2370-7610>

ВКЛАД АВТОРОВ

Первощикова А.Н. – обработка и анализ экспериментальных данных; литературный обзор; написание исходного текста статьи; составление итоговых выводов.

Вальцифер И.В. – научное руководство; разработка концепции исследования; анализ результатов исследования, доработка текста статьи.

Кондрашова Н.Б. – написание исходного текста статьи; составление итоговых выводов; корректировка текста статьи.

Воронина Н.С. – проведение экспериментальной работы; табличное представление результатов исследования; анализ результатов исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 04.03.2024; одобрена после рецензирования 03.04.2024; принята к публикации 09.04.2024.

Use of nano-sized components in multilayer composite materials

Lybov A. Bokhoeva^{1,3} , Vitaly E. Rogov^{2*} , Elena B. Bochektueva¹ , Aldar B. Baldanov¹ , Maxim S. Shatov¹, Tsyren A. Batuev¹

¹ East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia

² Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia

³ Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

* Corresponding author: e-mail: rogov54v@mail.ru

ABSTRACT

Introduction. In our country, the use of composite materials for creating parts and structural components in the construction industry is not as widespread as it could be. Composite materials are multilayer structures made of reinforcing fibers, impregnated with a polymer binder, which is also an adhesive. The strength properties of layered structural materials are achieved through various reinforcing fillers and adhesive binders. Both glass fibre and carbon fibre fabrics and fibers themselves are widely available as layered materials. Various thermosetting resins (epoxy, phenolic, polyester, polyimide, polyamideimide, polyamide, etc.) are used as binding components. Among them, epoxy resins with high strength, wettability and adhesion to various materials are widely used. Layered composite materials (LCM) are used to make polymer reinforcement for reinforcing concrete structures, various pipes, shell frames to strengthen existing metal and reinforced concrete structures, load-bearing elements in light-loaded structures of bridges and crossings. However, at the same time they have a significant drawback – low interlayer strength (propensity to layering). As a result, the connection between the layers is disrupted, which leads to a significant decrease in the rigidity and strength of the structure. This phenomenon applies to all types of fabrics and fibers. Most often, defects in the form of layering are formed under the influence of shock loads. To improve the performance characteristics of such materials, various fillers have now begun to be used – powders (micro- and nano-sized) introduced into binder compositions. **Main part.** The analysis of the academic literature has shown that it is possible to increase the interlayer strength in structural elements made of LCM through the use of nanofilled binders and the introduction of nanoadditives into the interlayer space of layered materials. The article reviews the related inventions in Russia, USA, etc., which can be applied in the construction industry using nanodispersed components. With the widespread use of the presented materials (in bridges, pedestrian bridges and bridge decks, etc.), significant performance advantages can be achieved compared to materials traditionally used in the construction industry. **Methods and materials.** By comparing the data from the submitted patents for inventions, it was revealed that the introduction of from 2% to 5% of various nanocomponents to form a nanocomposite material provides a new means of modifying the physical properties of polymer binders. **Results.** It was revealed that the use of nanoparticles ensures the decrease in the fluidity of prepregs and the gelation time, and the increase in residual compressive strength and specific fracture energy – indicators characterizing the crack resistance of composite materials. As a result, fracture toughness, endurance and survivability increase. **Conclusion.** Increasing the reliability of composite materials leads to longer service life of products and structural elements in the construction industry.

KEYWORDS: layered composite material, nanofilled binders, nanocomposite, nanopowder, epoxy composition, matrix.

ACKNOWLEDGMENTS: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of Russian Academy of Science No. 0273-2021-0007; Grant in the form of subsidies of the Buryat Republic No. 412 dated December 21, 2023, Grant “Young scientists of ESSUTM 2023”.

FOR CITATION:

Bokhoeva L.A., Rogov V.E. Bochektueva E.B., Baldanov A.B., Shatov M.S., Batuev Ts.A. Use of nano-sized components in multilayer composite materials. *Nanotechnologies in construction*. 2024; 16(2): 180–188. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-180-188>. – EDN: OIXLJE.

INTRODUCTION

Currently, the world market is witnessing a significant increase in the market volume of layered composite materials not only in the aviation and space industries, but also in the construction industry. The use of layered composite materials (LCM) in construction makes it possible to reduce the weight of building structures, increase resistance to adverse climatic factors, extend the time between repairs with higher strength, which provides significant advantages over materials traditionally used in the construction industry. The main areas of application of LCM are fiberglass pipes and other products produced by the winding method and used in heating networks, composite reinforcement and elements of bridge structures (pedestrian bridges, crossings, overpasses, load-bearing elements and fencing elements, decking), which are subject to high reliability requirements and durability [1]. It should be noted that the development of the domestic LCM market for construction purposes is significantly inferior to the global one. For example, in North America and Europe, various bridge structures using LCM elements have been built for more than 15 years, and the volume of construction of such bridges is increasing every year. The class of bridges is also changing – from the first experimental pedestrian bridges to road bridges up to 20 m long [2–4]. In foreign countries, the main areas of the LCM use in bridge construction are composite reinforcement, bridge decks and pedestrian bridges. Work is underway to develop prefabricated bridges using load-bearing structural elements from LCM [5–6]. According to the author of the work [3], in the construction industry the most promising areas for the widespread use of LCM are pedestrian bridges and bridge decks.

It should be noted that our country is also witnessing big interest in reducing the weight and size characteristics of the structures of heavy mechanized bridges, tank bridge laying vehicles, mechanized bridge complexes, and pontoon parks through the use of multilayer composite materials. Operating enterprises such as LLC Research and Production Enterprise “Applied Advanced Technologies” (LLC RPE “ApATeC”), Ruskompozit Group of Companies, “Opora” LLC have designed and built more than 4 dozen bridge structures, which are successfully operated in a number of facilities in Moscow, Sochi and other cities of the Russian Federation [7–8]. Unfortunately, there are not enough such enterprises in our country, although there are prospects for the further use of such materials in bridge structures. In Russia, national standards have been developed regulating the use of composites in load-bearing structures of pedestrian bridge structures [9–12]. These standards and recommendations allow the widespread use of modern composite materials in various bridge structures.

It is known from [13–16] that it is possible to increase the strength properties of composite materials in building structures and their rigidity characteristics by introducing nanodispersed components into their composition, which will significantly improve the operational characteristics of structures.

The analysis of the research literature has shown that the interlayer strength in structural elements made of composite materials is increased through the use of nanofilled binders and through the introduction of nano-additives into the interlayer space of layered materials. An additive (nano particles with the diameters from 1 to 100 nm) is often introduced to improve one or more properties of the polymer binder. Polymer nanocomposite binders are formed by mixing fillers, which are nano-sized particles, and thermosetting or thermoplastic polymers. The properties of polymer nanocomposite adhesives compare favorably with the those of conventional binders. When using such matrices, the operational characteristics of LCM change: i.e. increased strength and rigidity, deformation heat resistance, resistance to ultraviolet radiation, barrier characteristics of membranes and coatings, as well as thermal and electrical conductivity.

The purpose of this study is to review patents for inventions on materials and promising technologies that can improve the strength and performance characteristics of LCM for building structures through the use of nanoparticles.

MAIN PART

NANO-FILLED BINDERS

Prepreg and a product made from it [17]

The method for producing a nanomodified binder is as follows: Fullerene C_{60} (0.01 parts by weight), carbon nanotubes NTA (0.1 parts by weight), fulleroid multilayer nanomodifier NTC – Astralen (0.5 parts by weight) and an amino derivative fullerene C_{60} (0.02 parts by weight) is dispersed in an organic diluent and the resulting suspension is subjected to ultrasonic treatment (frequency – 35 kHz, time – 30 minutes). The resulting suspension of carbon nanoparticles is introduced into 100 parts by weight. epoxyamine resin ECD (N, N, N', N' – tetraglycidyl-diamino-3,3'-dichlorodiphenylmethane, and add 44 parts by weight of the hardener – 4,4'-diaminodiphenylsulfone, mix and thus obtain a polymer binder. The introduction to the polymer binding of amine derivatives of fullerenes together with other nanoparticles makes it possible to mobilize their potential for targeted interaction with modification objects – the “dispersed phase-dispersion medium” boundary in the supramolecular structure of the polymer matrix and the “reinforcing fiber-polymer matrix” interface.

It is these interphase boundaries that are responsible for the mechanical properties of the polymers, polymer composite materials and, accordingly, for the endurance and survivability of products made from them.

The proposed technical solution provides a reduced fluidity of prepregs by 10–40%, less gelation time by 5–10 times, an increased residual compressive strength by 10–15% and more specific fracture energy by 40–50% – indicators characterizing the crack resistance of composite materials. As a result, their fracture toughness, endurance and survivability increase. Increasing the reliability of composite materials makes it possible to increase the service life of products and structural elements.

Method for producing a nanomodified binder, binder and prepreg based on it [18]

The nanomodified binder is prepared as follows. A concentrate is prepared by dispersing nanomodifier particles in a condensation resin with a viscosity of more than 600 cP by ultrasonic exposure with a radiation power of 1 to 5 kW and an amplitude of 20 to 80 μm . Next, the resulting concentrate is introduced into the binder based on a condensation resin. To intensify the dispersion process, ultrasonic action is used, which promotes the effective destruction of particle aggregates, however, stabilization requires the presence of a resin that has functional groups and a viscosity of more than 600 cP to prevent subsequent aggregation. Adjusting the parameters of ultrasonic exposure, such as amplitude from 20 to 80 microns and radiation power from 1 to 5 kW, allows you to select optimal modes for each type of resin.

Nanoparticles of metals and alloys, their oxides, nanotubes and nanofibers of various structures can be used as nanomodifiers. The best effect is achieved by using nickel, copper, aluminum and nanotubes as nanomodifiers, but this list of nanomodifiers is not exhaustive. Nanomodifiers are catalysts for curing processes based on the functional groups of both amine and anhydride curing resins, as well as the formation of crosslinking in phenolic and polyimide resins. Therefore, their introduction into the polymer matrix leads to an increase in strength indicators and contributes to a more complete curing process.

The invention makes it possible to obtain a binder with good redispersibility and stability of nanoparticles during storage. Prepregs based on a nanomodified binder have an improved set of physical and mechanical properties by 15–30%, depending on the resin used.

Polymer nanocomposite and method for its preparation [19]

The composite contains epoxy resin, hardener and filler – glass spheres and nanomodifier. The nanomodifier – aluminum oxide and zirconium oxide and/or yttrium

oxide, is prepared by performing sol-gel synthesis, which is carried out by reverse coprecipitation of aluminum and zirconium and/or yttrium hydroxides. The nanocomposite is obtained by mixing epoxy resin and nanomodifier, introducing a hardener and gradually introducing glass spheres. The polymer composition includes epoxy resin, hardener and filler, based on the weight of the resin, glass spheres in an amount of 1–16.5 wt.% and 1–3 wt.% of a nanomodifier, which is aluminum oxide and zirconium oxide and/or yttrium oxide. To uniformly distribute the nanomodifier in the volume of epoxy spheroplastics, dried nanomodifier powder is introduced into the epoxy base and mixed thoroughly. A hardener is added to the resulting system, mixed with the gradual introduction of pre-dried glass spheres in air until a visually homogeneous mass is formed. Further mixing is continued in a vacuum mixer to remove air bubbles formed during the previous stages of preparation.

Polymer composites obtained using this composition have improved heat and chemical resistance, ignition resistance, and combustion retardation.

Composite materials obtained with this binder can be used, for example, in the construction of bridges, ships, the manufacture of vehicle parts (for example, cars or aircraft), in electronics, in the production of construction and structural materials.

Nanomodified epoxy composite [20]

Nanomodified epoxy composite, including epoxy resin, hardener, inorganic filler and nanoparticles of aluminum oxide, or zirconium oxide, and/or yttrium oxide as a nanomodifier, where it contains quartz or silica fabric of volumetric weave as a filler, and the nanomodifier is made in the form of spheres obtained by evaporation-condensation method, with the following ratio of components, parts by weight: epoxy resin 100, hardener 10, filler 60–65, spherical nanoparticles Al_2O_3 , or ZrO_2 , and/or Y_2O_3 17–22.

To produce a nanomodified epoxy binder, epoxy resin type KDA or KDA-2 is used as a base according to TU 2225-661-11131395-2005. A weighed amount of epoxy resin is loaded into the mixer and mixed at a rotor speed of 750 rpm. Mixing is carried out until the resin temperature reaches 35–40°C. Then aluminum oxide nanopowder in an amount of 20 wt. is introduced into the mixer in small portions of no more than 100 g/min. hours in relation to the introduced amount of epoxy resin (100 parts by weight). To produce the binder, nanopowders are used, consisting of weakly aggregated spherical particles with an average size of 30–50 nm. Such powders are obtained, for example, by the method of electric explosion of a wire in a mixture of argon and oxygen gases. Uniform mixing of the mixture components at a mixer rotor speed of 750 rpm is carried out for 1 hour. After mixing is completed, the re-

sulting mixture is poured into a sealed container for shipment to the consumer. Immediately before starting the manufacture of the body parts, a hardener of the TEAT-1 type TU 6-09-11-2119-93 in an amount of 10 wt. parts in relation to the weight of epoxy resin is mixed into the binder., and then applied to the reinforcing filler.

The invention is intended to be used in mechanical engineering, construction, aviation and space fields, since it has the improved physical and mechanical characteristics and higher erosion resistance.

Epoxy composition [21]

The epoxy composition contains an epoxyanhydride mixture and aluminum oxide nanoparticles with sizes of 5–20 nm in the following component ratio (wt.%): epoxyanhydride mixture 70.0–99.5, aluminum oxide nanoparticles 0.5–30.0. The composition is pre-treated with ultrasound at a frequency of 22 kHz for the time that ensures uniform distribution of nanoparticles throughout the composition. The epoxyanhydride mixture contains epoxy diene resin ED-20, anhydride hardener – isomethyltetrahydrophthalic anhydride (iso-MTHFA), plasticizer EDOS, accelerator UP-606/2 at a ratio (parts by weight) of 100:80:5:1.5, respectively. Aluminum oxide nanoparticles have high surface energy, which leads to the high degree of agglomeration. However, under certain conditions ultrasonic treatment of an epoxyanhydride mixture filled with aluminum oxide nanoparticles ensures uniform distribution of particles throughout the composition. The distribution of aluminum oxide nanoparticles in the polymer matrix is ensured using the IL-10-0.1 ultrasonic generator with the frequency of 22 kHz and the power of 1000 W. Aluminum oxide nanoparticles have a specific set of acid-base properties (point of zero charge, surface complexation constants (pKa), forming the charge and potential of the surface), which determines their physical and chemical activity and expands the scope of application of the claimed composition.

The use of the invention claimed will improve the quality of products due to improved tribological, mechanical properties and characteristics of the epoxy composition, which can be used in mechanical engineering and construction.

The method for preparing a nanosuspension for the production of a polymer nanocomposite [22]

The method involves preparing a nanosuspension by introducing 0.5–10.2 wt. % carbon nanotubes (CNTs) into a thermoset binder under ultrasonic (US) influence with the intensity in the cavitation zone ranging from 15 to 25 kW/m². Moreover, the dispersion of carbon nanotubes in the binder is carried out with simultaneous photographic recording of changes in the color intensity

of the nanosuspension. When the nanosuspension reaches color intensity values corresponding to the values of the normalized degree of dispersion in the range from 0.9 to 0.99, the ultrasonic treatment is stopped. It has been found that the degree of dispersion of CNT nanoparticles at a given concentration corresponds to the color intensity of the nanosuspension, which changes as the dispersion process is carried out under ultrasonic influence. The best strength properties of the composite are obtained when the particles are evenly distributed throughout the volume of the binder. In this case, the color intensity of the nanosuspension takes on the maximum steady-state value for a specific ratio of CNTs and binder, and does not change with the further exposure to ultrasound. As the particles deagglomerate and are evenly distributed in the binder, the color intensity of the nanosuspension changes from a transparent state, through gradual turbidity until the color intensity reaches a steady-state value. A steady-state level of intensity is achieved at a certain treatment time, beyond which either the remaining agglomerates are no longer destroyed, or all CNT nanoparticles are distributed evenly (there are no agglomerates in the nanosuspension in this case). Continuing the process of ultrasonic exposure beyond this value is useless from the point of view of achieving better dispersion and harmful from the point of view of the safety of CNTs, which, with prolonged ultrasonic exposure, can violate their integrity.

The method makes it possible to optimize the degree of dispersion of carbon nanotubes in the binder and reduce the production time of nanocomposites that have increased strength due to the uniform distribution of nanoparticles in the nanocomposite. Such composites can be used as structural materials in space, aviation, construction and other industries.

Nanocomposite material based on polymer binders [23]

The nanocomposite material contains a polymer binder, filler and a fraction of nanoparticles. The nanoparticle fraction includes multilayer torus-shaped carbon particles ranging in size from 15 to 150 nm, in which the ratio of the outer diameter to the thickness of the torus body is in the range (10–3):1. The filler is selected from the group consisting of glass, carbon and organic and boron fibers. The binder is selected from the group consisting of epoxy resins, epoxy novolac resins, epoxy phenolic resins, polyesters, polyimide or polyoxybenzimidazole. The use of a fraction of nanoparticles in the composition of a nanocomposite material makes it possible to achieve effective compaction and strengthening near the filler/binder interfaces and increase its average density, elasticity, rigidity and strength. The indicated torus-shaped carbon particles are preferably of the fulleroid type. The interlayer distance in

such particles is 0.34–0.36 nm. It is advisable that these torus-shaped particles are particles from the cathode deposit crust obtained by evaporation of a graphite anode in an arc process and subjected to gas-phase oxidation, which are subject to the action of the electric field. It is optimal when the nanoparticle fraction in the proposed nanocomposite material is present in an amount of up to 25% by weight of the polymer binder. In this case, the desired effect is achieved when such particles are present in an amount of 0.02% by weight of the binder.

Nanocomposite material with improved mechanical properties can be used in the manufacture of various parts and products for mechanical engineering, construction and transport.

Nanomodified epoxy binder for composite materials [24]

Nanomodified epoxy binder for composite materials includes epoxy diene resin and amine hardener. As a hardener, it contains polyamine of the Aramin-T brand, which is a modified aromatic polyamine. The composite material contains silicate-type nanoparticles, which are organophilic clay of the “Monamet 1E1” brand, and carbon-type nanoparticles, which are carboxylated carbon nanotubes of the “Taunit-M” brand. If necessary, it contains a plasticizer-flotation agent oxal T-92, which is a mixture of dioxane alcohols and their high-boiling ethers. The composite material contains an active diluent, which is a condensation product of aniline and epichlorohydrin (epoxyaniline resin brand EA).

The indicated components are contained in the composite material in the following ratio (wt.%): epoxy resin (4.12–72.44), silicate-type nanoparticles (0.51–1.81), carbon-type nanoparticles (0.02–0.45), plasticizer (0.0–0.56), active diluent (3.78–65.52), aromatic amine hardener (22.69–28.1). 0.02 wt.% of Taunit-M carboxylated carbon nanotubes are added to 72.44 wt.% of ED-20 epoxy resin and the resulting mixture is dispersed by ultrasonic exposure using a submersible emitter UZDN-2T for 45 minutes at an exposure frequency of 22 kHz. Then, the resulting dispersion of Taunit-M carboxylated carbon nanotubes in ED-20 epoxy resin is loaded into a 50-liter mixing reactor, equipped with heating and a mechanical stirrer, and 3.78 wt.% of the active diluent – epoxyaniline resin grade EA and stirred with a gradual rise in temperature to $(50\pm 5)^{\circ}\text{C}$ for (20 ± 5) minutes from the moment of loading. Next, while continuing stirring, small doses of 0.26 wt.% silicate-type nanoparticles are loaded – organophilic clay of the Monamet 1E1 brand and stirring is continued for (85 ± 5) minutes at a temperature of $(50\pm 5)^{\circ}\text{C}$. The finished resin part is poured into metal drums or flasks.

Preparation of the hardener: 22.69 wt.% of the Aramin-T hardener is loaded into the container equipped

with heating and a stirrer and heated to the temperature of $(80\pm 5)^{\circ}\text{C}$ while stirring. Then, continuing mixing, small doses of 0.25 wt.% silicate-type nanoparticles are loaded – organophilic clay of the Monamet 1E1 brand, 0.56 wt.% oxal flotation reagent T-92 and mixed until a homogeneous composition is obtained for (90 ± 10) min at the temperature of $(80\pm 5)^{\circ}\text{C}$. The product cooled to $(50\pm 5)^{\circ}\text{C}$ is poured into metal drums or flasks.

Preparation of the composition: 76.5 wt.% resin part and 23.5 wt.% hardener, preheated to the temperature of $(50\pm 5)^{\circ}\text{C}$, are loaded into a reactor equipped with a mechanical stirrer and stirred for (15 ± 5) minutes. Curing is carried out at the temperature of $(160\pm 5)^{\circ}\text{C}$ for (20 ± 2) minutes.

The technical result of the invention is to reduce the curing time of the binder, to increase the heat resistance and strengthen the characteristics of the cured compositions, and to expand the range of epoxy compositions with improved technological and operational characteristics. The invention can be used in the production of fiberglass pipes and other products produced by the winding method and used in heating networks, hot water supply systems with network water, water supply systems with the operating temperature of up to 150°C .

The polymer binder, the composite material based on it and the method of its manufacture [25]

The polymer binder contains N,N,N',N'-tetraglycidyl-diamino-3,3'-dichlorodiphenylmethane (ECD), and additionally the open carbon nanotubes and a fulleroid multilayer nanomodifier astralen in the following component ratio (parts by weight):

N,N,N',N'-Tetraglycidyl-diamino-3,3'-dichlorodiphenylmethane (TU 6-05-1725-75) – 100; 4,4'-Diaminodiphenylsulfone (TU 6-02-1188-79) – 44;

Fullerene C_{2n} , where n is not less than 30 (TU 31968474.1319.001-2000) – 0.01–1.0;

Open carbon nanotubes (TU 31968474.1319.001-2000) – 0.1–1.5;

Fulleroid multilayer nanomodifier astralen (TU 31968474.1319.001-2000) – 0.5–10.

A composite material made of the polymer binder and carbon fiber filler, is characterized in that the proposed polymer binder is used as a polymer binder in the following ratio of components, wt.%:

Polymer binder – 36–42;

Carbon fiber filler – 58–64.

A composite material differs in the following: ropes, tapes, and fabrics are used as carbon fiber filler.

A composite material made of a polymer binder and organofiber filler, differs in that the proposed polymer binder being used as a polymer binder in the following ratio of components, wt.%:

Polymer binder – 47–50;

Organofiber filler – 50–53.

A composite material is distinguished by the fabrics used as an organ-fiber filler.

A composite material made of the polymer binder and glass fiber filler is characterized with the proposed polymer binder used as a polymer binder in the following ratio of components, wt. %:

Polymer binder – 24–30;

Fiberglass filler – 70–76.

A composite material is distinguished by the glass fabrics used as a fiberglass filler.

The method for producing a composite material includes fullerene C_{2n} , where n is not less than 30: open carbon nanotubes and a fulleroid multilayer nanomodifier astralen in the form of a suspension in acetone are mixed with N,N,N',N' -tetraglycidylidiamino-3,3'-dichlorodiphenylmethane by ultrasonic action, followed by the introduction of 4,4-diaminodiphenylsulfone, then the resulting polymer binder is used to impregnate carbon, organo-, or glass fiber filler, the surface of the described filler being pre-finished with a solution of fullerene in a solvent (aromatic hydrocarbon), afterwards the resulting prepreg is dried and the composite material is formed.

The proposed polymer binder, a composite material based on it and the method of its manufacture will make it possible to create promising products with increased strength properties.

Epoxy composition [26]

For gluing and repairing fiberglass structures epoxy composition includes epoxy diene resin, modifier, filler and amine hardener, while silane-modified polyurethane (SPU-polymer) is used as a modifier, and silicate-type nanoparticles, which are organophilic clay powder based on modified montmorillonite MOHAMET 1E1, aromatic polyamine of the Aramin trademark is used as a hardener with the following component content in parts by weight: epoxy resin 100, SPU polymer 5–25, silicate type nanoparticles 10–50, hardener – aromatic polyamine 40–50.

The SPU polymer combines the advantages of curing by the silanes mechanism and the properties of the polyurethane matrix, as well as the use in the composition of organophilic clay MOHAMET 1E1 and a hardener – an aromatic polyamine of the Aramin trademark. It can significantly increase the adhesive strength of the composition when gluing fiberglass parts or repairing fiberglass structures, especially in wet conditions – when applied to damp and wet surfaces.

The invention relates to cold-curing polymer epoxy compositions and can be used for gluing and repairing fiberglass building structures, including wet conditions, when applied to damp and wet surfaces.

INTRODUCTION OF VARIOUS FILLERS INTO THE INTERLAYER SPACE OF COMPOSITE MATERIALS

The phase boundary is the weakest point of the layered material; it is here that the destruction in the form of layering begins, both under mechanical loads and under other hit impacts. Defects in the form of layering can be reduced by introducing particles of thermoplastic polymers or nanoadditives into the intermediate layers.

Thermoset resin composites containing interlayer impact-increasing particles [27]

Polyamides and copolyamides in the powder form are the preferred thermoplastic materials for structured thermoplastic layers. Insoluble thermoplastic powders with particle sizes from 35 to 60 microns are used in amounts up to 15% by weight. The use of smaller particles is not effective because the particles migrate into the fibrous layers during formation and curing, and larger particles pose a problem regarding possible destruction of the interlayer zone during curing of the product due to their relatively large size. Thermoplastic polyamide particles are used, having a melting point of up to 170°C, which are applied to the interlayer space. Heat treatment of bags is carried out at the temperatures from 170 to 190°C. The method makes it possible to obtain a composite material containing thermoplastic particles that increase impact resistance and have improved compression characteristics under the conditions of higher temperature and humidity.

Structured thermoplastic in the intersheet zones of composite materials [28]

There is a method known where thermosetting resin and fibrous layers are combined in such a way that between the layers there is a structured thermoplastic layer, which is a non-woven material with a thickness of 0.5 to 50 microns and a weight of no more than 20 g/m². Non-woven material in the form of veils is made from hydro-woven or randomly oriented fibers of polyamides, copolyamides, polyesters, copolyesters, and polyurethanes. The veil layer is attached to dry unidirectional layers by partially melting or softening the veils and simultaneously pressing the veils with unidirectional fibers. The resulting structural elements made by this method have high structural strength and resistance to damage.

Method for producing layered plastic [29]

To obtain layered plastic, impregnation of the carbon filler with an epoxy binder, assembly of a prepreg package and molding are used, while when assembling the package, additionally between the layers of prepreps there placed a thermoplastic polyamide or polysulfone film

with a surface energy of at least 50 mJ/m² in an amount of 1–10 wt.% on 100 wt.% binder in the form of continuous layers, strips or mesh. The use of these films in the interlayer zone leads to a significant increase in the fracture toughness and residual compressive strength after a normalized impact and makes it possible to adjust the properties of the material depending on the magnitude of the most probable damage from impact loads with different energies. The use of the film in the form of strips with a certain pitch or meshes with a certain cell size allows you to regulate the maximum allowed size of a probable defect or permissible operational damage. Due to insufficient wettability of the film surface, the use of thermoplastic films with the surface energy of less than 50 mJ/m² sharply reduces the interlayer strength and fracture toughness of carbon fiber plastic. The thickness of the thermoplastic film used is selected depending on the thickness of the carbon fiber monolayer, but it is preferable to use films with a thickness of 40–75 microns. The use of thermoplastic film in an amount of less than 1 wt.% causes technological difficulties when placing the film to assemble the package, and the increase in the amount of film above 10 wt.%, in turn, leads to the decrease in the strength characteristics of carbon fiber plastic.

Method for producing layered plastic [30]

The invention deals with the technology for manufacturing layered composite materials to be used in all industries and concerns the method for connecting prepregs. Fiber filler (glass or carbon fabric) is impregnated with an epoxy binder and a prepreg is obtained, then the prepreg is cut into pieces of the required size and a prepreg

package is assembled, during which additional prepreg is placed between the layers of the prepreg, silicon dioxide nanoparticles are pre-applied with an aerosol on both sides and then molding is carried out. The authors found that there is an optimal number of nanoparticles distributed on the surface of the prepreg, which allows to increase the strength properties of layered composites, which depends on the size of the nanoparticles, the concentration of particles in the aerosol space and the time the prepreg is in the aerosol space.

The present invention makes it possible to obtain layered composite materials with the stronger characteristics of manufactured products by increasing the interlayer strength of the composite.

CONCLUSION

From the presented patents for inventions [17–30], it has been revealed that the introduction of from 2 to 5% of various nanocomponents to form a nanocomposite material is a new means of modifying the physical properties of polymer binders. The use of nanoparticles in the binder ensures the decrease in the fluidity of prepregs and gelation time, the increase in residual compressive strength and specific fracture energy – the indicators that characterize the crack resistance of the composite materials. As a result, the fracture toughness, endurance and survivability of the structure, as a whole, increases by 10–30%, depending on the patent for the invention used. Increasing the reliability of the composite materials makes it possible to increase the service life of products and structural elements in the construction industry.

REFERENCES

1. Keller T. Material-tailored use of FRP composites in bridge and building construction. *CIAS international seminar*. 2007; 319–333.
2. Ushakov A., Klenin Y., Ozerov S. Development of modular arched bridge design. *Proceedings of the 5th International Engineering and Construction Conference (IECC 5)*. Irvine, CA, USA. 2008; 95–101.
3. Peng Feng, Lieping Ye. Behaviors of new generation of FRP bridge deck with outside filament-wound reinforcement. *Third International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2006)*. Miami. 2006; 139–142.
4. Klenin Yu.G., Pankov A.V., Sorina T.S., Ushakov A.E. Application of composite materials for bridge structures. *Introduction of experience of applied advanced technologies in industry and transport: collection of papers*. Issue 3. M.: Publishing house TsAGI. 2004; 5–12.
5. Bannon D.J., Dagher H.J., Lopez-Anido R.A. Behavior of Inflatable Rigidified Composite Arch Bridges. *Composites Polycon-2009. American Composites Manufacturers Association*. Tampa. 2001; 1–6.
6. Rapidly-deployable light weight load resisting arch system: pat. 20060174549 A1 US; published 10.08.2006.
7. Ushakov A.E., Klenin Yu.G., Sorina T.G., Khairtdinov A.Kh., Safonov A.A. Bridge structures made of composites. *Composites and nanostructures*. 2009; 3: 25–37.
8. Internet resource: http://www.apatech.ru/bridge_engineering.html
9. GOST R 54928-2012. Pedestrian bridges and overpasses made of polymer composites. Technical conditions.

OVERVIEW OF INVENTIONS IN THE FIELD OF NANOTECHNOLOGY

10. GOST 33119-2014. Polymer composite structures for pedestrian bridges and overpasses. Technical conditions.
11. GOST 33376-2015. Composite polymer decking sections for pedestrian and road bridges and overpasses. General technical conditions.
12. Industry road methodological document: ODM 218.2.058-2019. Recommendations for the use of composite materials in the designs of bridge structures and transition bridges.
13. Brusentseva T., Zobov K., Filippov A., Bazarova D., Lkhasaranov S., Chermoshentseva A., Syzrantsev V. Introduction of nanopowders and mechanical properties of materials based on epoxy resins. *Nanoindustry*. 2013; 3 (41): 24–31.
14. Pokrovsky A.M., Chermoshentseva A.S. Experimental study of the influence of nanoadditives on the properties of composite materials with interlayer defects. *Bulletin of the Moscow Aviation Institute*. 2017; 24 (3): 150–159.
15. Bokhoeva L.A., Baldanov A.B., Rogov V.E., Chermoshentseva A.S., Amin T. Effect of adding nanopowders on the strength of multilayer composite materials. *Factory Laboratory. Diagnostics of materials*. 2021; 87 (8): 42–50. DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-8-42-50>
16. Chermoshentseva A.S., Pokrovskiy A.M., Bokhoeva L.A., Baldanov A.B., Rogov V.E. Influence of modification by nanodispersed powders on layered composite aerospace hulls and protective shields. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Novosibirsk, 2019; 012178.
17. Kablov E.N., Gunyaev G.M., Ilchenko S.I., et al. Prepreg and a product made from it. Patent 2278028 RF MKS P. 1. 2006; 17.
18. Yablokova M.Yu., Serbin V.V., Avdeev V.V. Method for producing a nanomodified binder, binder and prepreg based on it. Patent 2415884 RF MKS. P 2. 2011; Bull. 10.
19. Konakov V.G., Nikolaev G.I., Sudareva N.G., et al. Polymer nanocomposite and method for its production. Patent 2414492 RF MKS P. 2. 2011; 8.
20. Abdrakhmanov F.Kh., Beketov I.V., Koytov S.A., et al. Nanomodified epoxy composite. Patent 2661583 RF MKS P. 1. 2018; Bull. 20.
21. Belykh A.G., Vaseneva I.N., Sitnikov P.A. et al. Epoxy composition. Patent 2633905 RF MKS C 1. 2017; 29.
22. Tarasov V.A., Stepanishchev N.A., Stepanishchev A.N., et al. Method for preparing a nanosuspension for the production of a polymer nanocomposite. Patent 2500695 RF MKS. P. 1. 2013; 34.
23. Ponomarev A.N., Olga Meza. Nanocomposite material based on polymer binders. Patent 2437902 RF MK. P. 2. 2011; 36.
24. Kosolapov A.F., Bal M.B., Natrusov V.I. Nanomodified epoxy binder for composite materials. Patent 2584013 RF MKS. P. 1. 2016; 14.
25. Kablov E.N., Gunyaev G.M., Ilchenko S.I., et al. Polymer binder, composite material based on it and the method for its manufacture. Patent 2223988 RF MKS. P. 2. 2004; 5.
26. Kosolapov A.F., Bal M.B., Seleznev V.A. Epoxy composition. Patent 2618557 RF MKS. P. 1. 2017; 13.
27. Aerts Vincent J., Bonneau Mark, Elder Judith. Thermoset resin composites containing interlayer impact-increasing particles. Patent 2641004 RF ISS. P. 1. 2018; 2.
28. Mortimer Stephen. Structured thermoplastic in intersheet zones of composite materials. Patent 2602159 RF MKS. P. 1. 2016; 31.
29. Kablov E.N., Rumyantsev A.F., Raskutin A.E. Method for producing layered plastic. Patent 2271935 RF MKS. P. 1. 2006; 7.
30. Rogov V.E., Bokhoeva L.A., Chermoshentseva A.S. Method for producing layered plastic. Patent 2715188 RF MKS. P. 2. 2020. 6.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Lyubov A. Bokhoeva – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chair for Information Technologies and Applied Mechanics Department, East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Buryat Republic, Russia, bohoeva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6986-4307>

Vitaly E. Rogov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, senior researcher, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia, rogov54v@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-2249-0827>

Elena B. Bochektueva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of Information Technologies and Applied Mechanics Department, East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Buryat Republic, Russia, bochektueva.e@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5595-5670>

OVERVIEW OF INVENTIONS IN THE FIELD OF NANOTECHNOLOGY

Aldar B. Baldanov – Senior Lecturer at Information Technologies and Applied Mechanics Department, Faculty of Construction, East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Buryat Republic, Russia, aldarbaldanov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7655-215X>

Maxim S. Shatov – Postgraduate Student, Information Technologies and Applied Mechanics Department, Faculty of Construction, East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Buryat Republic, Russia, maksim.shatov.97@mail.ru

Tsyren A. Batuev – Senior Lecturer at Information Technologies and Applied Mechanics Department, Faculty of Construction, East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Buryat Republic, Russia, batuevc@mail.ru

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Lyubov A. Bokhoeva – scientific supervision; setting the goals and objectives of the study, developing the research methodology.

Vitaly E. Rogov – analysis of the research results.

Elena B. Bochektueva – development of research methodology.

Aldar B. Baldanov – literature review; discussion of the original text.

Maxim S. Shatov – collection and systematization of patent and experimental data.

Tsyren A. Batuev – collection and systematization of patent and experimental data.

The authors declare no conflicts of interests

The article was submitted 26.02.2024; approved after reviewing 28.03.2024; accepted for publication 08.04.2024.

Обзорная статья

УДК 678.8

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-180-188>

CC BY 4.0

Применение наноразмерных компонентов в многослойных композиционных материалах

Любовь Александровна Бохоева^{1,3} , Виталий Евдокимович Рогов^{2*} , Елена Баторовна Бочектуева¹ ,
Алдар Батомункуевич Балданов¹ , Максим Сергеевич Шатов¹, Цырен Александрович Батуев¹

¹ Восточно-сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия

² Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

³ Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: rogov54v@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. Композиционные материалы для создания деталей и элементов конструкций в строительной индустрии в нашей стране распространены недостаточно. Композитные материалы – это многослойные структуры из армирующих волокон, пропитанные связующим полимерным веществом, которое является одновременно клеем. Прочностные свойства слоистых конструктивных материалов достигаются за счет использования различных армирующих наполнителей и клеящих связующих. Широкое распространение в качестве слоистых материалов получили как тканые материалы из стекловолокна и углеволокна, так и сами волокна. В качестве связующих компонентов применяются различные термореактивные смолы (эпоксидные, фенолоальдегидные, полиэфирные, полиимидные, полиамидоимидные, полиамидные и др.). Среди них широкое распространение получили эпоксидные смолы, обладающие высокой прочностью, смачиваемостью и адгезией к различным материалам. Из слоистых композитных материалов (СКМ) изготавливают полимерную арматуру для армирования бетонных конструкций, различные трубы, каркасы-оболочки, для усиления существующих металлических и железобетонных сооружений, несущие элементы в малонагруженных конструкциях мостов и переходов. Однако они в то же время имеют существенный недостаток – низкую межслойную прочность (склонность к расслаиванию). В результате чего нарушается связь между слоями, что приводит к значительному снижению жесткости и прочности конструкции. Данное явление распространяется на все типы тканей и волокон. Наиболее часто дефекты в виде расслоений образуются при воздействии ударных нагрузок. Для повышения эксплуатационных характеристик таких материалов в настоящее время начали применять различные наполнители – порошки микро- и наноразмеров, вводимые в связующие составы. **Основная часть.** Анализ научной литературы показал, что повысить межслойную прочность в элементах конструкций из СКМ возможно за счет применения наноуполненных связующих и за счет введения в межслойное пространство слоистых материалов нанодобавок. В статье в реферативной форме проводится обзор изобретений: России, США и др., которые могут быть использованы в строительной индустрии с применением нанодисперсных компонентов. При широком применении представленных материалов (в мостах, пешеходных мостах и мостовых настилах и др.) можно обеспечить значительные эксплуатационные преимущества по сравнению с материалами, традиционно применяемыми в строительной индустрии. **Заключение.** Из представленных патентов на изобретения выявлено, что введение от 2 до 5% различных нанокomпонентов для формирования нанокomпозитного материала является новым средством модификации физических свойств полимерных связующих. Показано, что за счет применения наночастиц обеспечивается снижение текучести препрегов, уменьшение времени гелеобразования, повышение остаточной прочности при сжатии и рост удельной энергии разрушения – показателей, характеризующих трещиностойкость композиционных материалов. Вследствие этого повышается вязкость разрушения, выносливость и живучесть. Повышение надежности композиционных материалов позволяет увеличить служебный ресурс изделий и элементов конструкций в строительной индустрии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: слоистый композитный материал, наноуполненные связующие, нанокomпозит, нанопорошки, эпоксидная композиция, матрица.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН № 0273-2021-0007, Гранта в форме субсидий РБ № 412 от 21.12.2023, Гранта «Молодые ученые ВСГУТУ 2023».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Бохоева Л.А., Рогов В.Е., Бочектуева Е.Б., Балданов А.Б., Шатов М.С., Батуев Ц.А. Применение наноразмерных компонентов в многослойных композиционных материалах // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 180–188. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-180-188>. – EDN: OIXLJE.

© Бохоева Л.А., Рогов В.Е., Бочектуева Е.Б., Балданов А.Б., Шатов М.С., Батуев Ц.А., 2024

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на мировом рынке наблюдается значительное увеличение объемов рынка слоистых композиционных материалов не только в авиационной и космической отраслях, но и в строительной индустрии. Использование слоистых композиционных материалов (СКМ) в строительстве позволяет уменьшить массу строительных конструкций, повысить стойкость к воздействию неблагоприятных климатических факторов, продлить межремонтные сроки при более высокой прочности, что обеспечивает значительные преимущества над материалами, традиционно применяемыми в строительной индустрии. Основными областями применения СКМ являются стеклопластиковые трубы и другие изделия, получаемые методом намотки и применяемые в тепловых сетях, композитная арматура и элементы мостовых конструкций (пешеходные мосты, переходы, эстакады, несущие элементы и элементы ограждения, настилы), к которым предъявляются высокие требования по надежности и долговечности [1]. Следует отметить, что развитие отечественного рынка СКМ строительного назначения значительно уступает мировому. Например, в Северной Америке и Европе различные мостовые сооружения с применением элементов из СКМ возводятся более 15 лет, и объем строительства таких мостов увеличивается с каждым годом. Меняется и класс мостов – от первых экспериментальных пешеходных мостов к автомобильным мостам длиной до 20 м [2–4]. В зарубежных странах основными областями применения СКМ при строительстве мостов являются композитная арматура, мостовые настилы и пешеходные мосты. Ведутся работы по разработке быстровозводимых мостов с применением элементов несущих конструкций из СКМ [5–6]. По мнению автора работы [3], наиболее перспективными областями широкого применения СКМ в строительной индустрии являются пешеходные мосты и мостовые настилы.

Отметим, что в нашей стране проявляется большой интерес к снижению массогабаритных характеристик конструкций тяжелых механизированных мостов, танковых мостуокладчиков, мостовых механизированных комплексов, понтонных парков за счет использования многослойных композиционных материалов. Действующие предприятия ООО НПП «АпАТЭК», Группа компаний «Рускомполит», ООО «Опора» запроектировали и построили более 4 десятков мостовых конструкций, которые успешно эксплуатируются в ряде объектов в Москве, в Сочи и других городах РФ [7–8]. К сожалению, таких предприятий в нашей стране недостаточно, хотя перспективы для дальнейшего применения таких материалов в мостовых конструкциях имеются. В России разра-

ботаны национальные стандарты, регламентирующие применение композитов в несущих конструкциях пешеходных мостовых сооружений [9–12]. Данные стандарты и рекомендации позволяют широко использовать современные композиционные материалы в различных мостовых сооружениях.

Известно [13–16], что повысить прочностные показатели композитных материалов в строительных конструкциях, их жесткостные характеристики возможно за счет введения в их состав нанодисперсных компонентов, что позволит значительно улучшить эксплуатационные характеристики сооружений.

Анализ научной литературы показал, что межслойная прочность в элементах конструкций из композитных материалов повышается за счет использования нанонаполненных связующих и за счет введения в межслойное пространство слоистых материалов нанодобавок. Добавку (наночастицы с диаметрами от 1 до 100 нм) часто вводят для улучшения одного или нескольких свойств полимерного связующего. Полимерные нанокompозитные связующие формируют путем смешивания наполнителей, представляющих собой наноразмерные частицы, и терморезактивных или термопластических полимеров. Свойства полимерных нанокompозитных клеев выгодно отличаются от свойств обычных связующих. При использовании таких матриц изменяются эксплуатационные характеристики СКМ: повышенная прочность и жесткость, деформационная теплостойкость, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, барьерные характеристики мембран и покрытий, а также тепловая и электрическая проводимость.

Цель настоящего исследования – провести обзор патентов на изобретения по материалам и перспективным технологиям, позволяющим улучшить прочностные и эксплуатационные характеристики СКМ для строительных сооружений за счет использования наночастиц.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

НАНОНАПОЛНЕННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

Препрег и изделие, выполненное из него [17]

Способ изготовления наномодифицированного связующего заключается в следующем: Фуллерен C_{60} (0,01 мас.ч.), углеродные нанотрубки NTA (0,1 мас.ч.), фуллероидный многослойный наномодификатор NTC – Астрален (0,5 мас.ч.) и аминпроизводное фуллерена C_{60} (0,02 мас.ч.) диспергируют в органическом растворителе и полученную суспензию подвергают ультразвуковой обработке (частота – 35 кГц, время – 30 минут). Полученную суспензию углеродных наночастиц вводят

в 100 мас.ч. эпоксиаминной смолы ЭХД (N,N,N',N'-тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметан) и добавляют 44 мас.ч. отвердителя – 4,4'-диаминодифенилсульфона – перемешивают и таким путем получают полимерное связующее. Введение в полимерное связующее аминопроизводных фуллеренов совместно с другими наночастицами позволяет мобилизовать их потенциал на целевое взаимодействие с объектами модифицирования: границей «дисперсная фаза-дисперсионная среда» в надмолекулярной структуре полимерной матрицы и границей раздела «армирующее волокно-полимерная матрица». Именно эти межфазные границы ответственны за механические свойства полимеров, полимерных композиционных материалов и, соответственно, за выносливость и живучесть изготовленных из них изделий.

Предложенное техническое решение обеспечивает снижение текучести препрегов на 10–40%, уменьшение времени гелеобразования в 5–10 раз, повышение на 10–15% остаточной прочности при сжатии и рост на 40–50% удельной энергии разрушения – показателей, характеризующих трещиностойкость композиционных материалов. Вследствие этого повышается их вязкость разрушения, выносливость и живучесть. Повышение надежности композиционных материалов позволяет увеличить служебный ресурс изделий и элементов конструкций.

Способ получения наномодифицированного связующего, связующее и препрег на его основе [18]

Наномодифицированное связующее получают следующим образом. Готовят концентрат диспергированием частиц наномодификатора в конденсационной смоле с вязкостью более 600 сП путем ультразвукового воздействия с мощностью излучения от 1 до 5 кВт и амплитудой от 20 до 80 мкм. Далее вводят полученный концентрат в связующее на основе конденсационной смолы. Для интенсификации процесса диспергирования применяют ультразвуковое воздействие, которое способствует эффективному разрушению агрегатов частиц, однако для стабилизации необходимо присутствие смолы, имеющей функциональные группы и обладающей вязкостью более 600 сП для препятствования последующему агрегированию. Регулирование параметров ультразвукового воздействия, таких, как амплитуда от 20 до 80 мкм и мощность излучения от 1 до 5 кВт, позволяет подобрать оптимальные режимы для каждого типа смолы.

В качестве наномодификаторов могут быть использованы наночастицы металлов и сплавов, их оксиды, нанотрубки и нановолокна различной структуры. Наилучший эффект дает использование в качестве наномодификаторов частиц никеля, меди,

алюминия и нанотрубок, однако данный список наномодификаторов не является исчерпывающим. Наномодификаторы являются катализаторами процессов отверждения по функциональным группам смол как аминного, так и ангидридного отверждения, а также образования шивки в фенольных и полиимидных смолах. Поэтому их введение в полимерную матрицу приводит к повышению прочностных показателей и способствует более полному протеканию процессов отверждения.

Изобретение позволяет получить связующее с хорошей редиспергируемостью и стабильностью наночастиц при хранении. Препреги на основе наномодифицированного связующего обладают улучшенным комплексом физико-механических свойств на 15–30% в зависимости от используемой смолы.

Полимерный нанокompозит и способ его получения [19]

Композит содержит эпоксидную смолу, отвердитель и наполнитель – стеклосферы и наномодификатор. Наномодификатор – оксид алюминия и оксид циркония и/или оксид иттрия – готовят, проводя золь-гель синтез, который ведут при обратном соотношении гидроксидов алюминия и циркония и/или иттрия. Нанокompозит получают перемешиванием эпоксидной смолы и наномодификатора, введением отвердителя и постепенным введением стеклосфер. Полимерный состав включает эпоксидную смолу, отвердитель и наполнитель, из расчета на массу смолы, стеклосферы в количестве 1–16,5 мас.% и 1–3 мас.% наномодификатора, который представляет собой оксид алюминия и оксид циркония и/или оксид иттрия. Для равномерного распределения наномодификатора в объеме эпоксидного сферопластика в эпоксидной основе вводят высушенный порошок наномодификатора и тщательно перемешивают. В полученную систему добавляют отвердитель, перемешивают с постепенным введением предварительно высушенных стеклосфер на воздухе до образования визуально однородной массы. Дальнейшее перемешивание продолжают в вакуумном смесителе для удаления пузырьков воздуха, образовавшихся на предыдущих этапах приготовления.

Полимерные композиты, полученные с использованием данного состава, имеют улучшенные термостойкость и химическую стойкость, сопротивление воспламенению, замедление горения.

Композитные материалы, полученные с данным связующим, могут применяться, например, при строительстве мостов, кораблей, изготовлении деталей транспортных средств (например, автомобилей или самолетов), в электронике, в производстве строительных и конструкционных материалов.

Наномодифицированный эпоксидный композит [20]

Наномодифицированный эпоксидный композит, включающий эпоксидную смолу, отвердитель, неорганический наполнитель и наночастицы оксида алюминия или оксида циркония и/или оксида иттрия в качестве наномодификатора, где в качестве наполнителя содержит кварцевую или кремнеземную ткань объемного переплетения, а наномодификатор выполнен в форме сфер, полученных методом испарения-конденсации, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.: смола эпоксидная 100, отвердитель 10, наполнитель 60–65, сферические наночастицы Al_2O_3 , или ZrO_2 , и/или Y_2O_3 17–22.

Для изготовления наномодифицированного эпоксидного связующего в качестве основы используется эпоксидная смола типа КДА или КДА-2 по ТУ 2225-661-11131395-2005. Отвешенное количество эпоксидной смолы загружается в смеситель и перемешивается при частоте вращения ротора 750 об/мин. Перемешивание производится до момента достижения температуры смолы, равной 35–40°C. Затем в смеситель небольшими порциями, не более 100 г/мин, вводят нанопорошок оксида алюминия в количестве 20 мас.ч. по отношению к введенному количеству эпоксидной смолы (100 мас.ч.). Для изготовления связующего используются нанопорошки, состоящие из слабоагрегированных сферических частиц со средними размерами 30–50 нм. Такие порошки получают, например, методом электрического взрыва проволоки в смеси газообразных аргона и кислорода. Равномерное перемешивание компонентов смеси при скорости вращения ротора смесителя, равной 750 об/мин, производится в течение 1 часа. После окончания перемешивания полученную смесь сливают в герметичную тару для отгрузки потребителю. Непосредственно перед началом изготовления корпусных деталей в связующее вешивают отвердитель типа ТЭАТ-1 ТУ 6-09-11-2119-93 в количестве 10 мас. частей по отношению к массе эпоксидной смолы, а затем наносят на армирующий наполнитель.

Изобретение предназначено для использования в машиностроительной, строительной, авиационной и космической областях, поскольку обладает повышенными физико-механическими характеристиками и высокой эрозионной стойкостью.

Эпоксидная композиция [21]

Эпоксидная композиция содержит эпоксиангидридную смесь и наночастицы оксида алюминия с размерами 5–20 нм при следующем соотношении

компонентов (мас.%): эпоксиангидридная смесь 70,0–99,5, наночастицы оксида алюминия 0,5–30,0. Композицию предварительно обрабатывают ультразвуком при частоте 22 кГц в течение времени, обеспечивающем равномерное распределение наночастиц в объеме композиции. Эпоксиангидридная смесь содержит эпоксидную диановую смолу ЭД-20, ангидридный отвердитель – изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА), пластификатор ЭДОС, ускоритель УП-606/2 при соотношении (мас.ч.) 100:80:5:1,5 соответственно. Наночастицы оксида алюминия обладают высокой поверхностной энергией, что приводит к высокой степени их агломерации. Однако обработка ультразвуком наполненной наночастицами оксида алюминия эпоксиангидридной смеси при определенных условиях обеспечивает равномерное распределение частиц в объеме композиции. Распределение наночастиц оксида алюминия в полимерной матрице обеспечивается с помощью ультразвукового генератора ПЛ – 10–0.1 с частотой 22 кГц, с мощностью 1000 Вт. Наночастицы оксида алюминия обладают специфическим набором кислотно-основных свойств (точка нулевого заряда, константы поверхностного комплексообразования (pK_a), формирующие заряд и потенциал поверхности), обуславливающих их физико-химическую активность, что обеспечивает расширение сферы применения заявленной композиции.

Использование заявляемого изобретения позволит повысить качество изделий за счет улучшенных трибологических, механических свойств и характеристик эпоксидной композиции, которые могут быть использованы в машиностроении, строительстве.

Способ приготовления наносuspензии для изготовления полимерного нанокомпозита [22]

Способ включает приготовление наносuspензии путем введения в реактопластичное связующее углеродных нанотрубок (УНТ) 0,5–10,2 мас. % при ультразвуковом (УЗ) воздействии с интенсивностью в кавитационной зоне в пределах от 15 до 25 кВт/м². Причем диспергирование углеродных нанотрубок в связующем осуществляют с одновременной фоторегистрацией изменений интенсивности окраски наносuspензии. При достижении наносuspензией значений интенсивности окрашивания, соответствующих значениям нормированной степени диспергирования в диапазоне от 0,9 до 0,99, ультразвуковое воздействие прекращают. Установлено, что степень диспергирования наночастиц УНТ при заданной концентрации соответствует интенсивности окраски наносuspензии, изменяющейся по мере проведения процесса диспергирования при

УЗ воздействию. Наилучшие прочностные свойства композит получает, когда частицы равномерно распределены в объеме связующего. В этом случае интенсивность окраски наносuspензии принимает максимальное установившееся значение для конкретного соотношения УНТ и связующего и при дальнейшем воздействии ультразвука не меняется. По мере деагломерирования и равномерного распределения частиц в связующем происходит изменение интенсивности окраски наносuspензии от прозрачного состояния, через постепенное помутнение, до достижения интенсивностью окрашивания установившегося значения. Установившийся уровень интенсивности достигается при определенном времени обработки, при превышении которого уже либо не происходит разрушения остающихся агломератов, либо все наночастицы УНТ распределены равномерно (агломераты в наносuspензии в этом случае отсутствуют). Продолжение процесса УЗ воздействия сверх этого значения бесполезно с точки зрения достижения лучшего диспергирования и вредно с точки зрения сохранности УНТ, которые при длительном УЗ воздействии могут нарушать свою целостность.

Способ позволяет оптимизировать степень диспергирования углеродных нанотрубок в связующем и сократить время изготовления нанокompозитов, обладающих повышенной прочностью за счет равномерного распределения наночастиц в нанокompозите. Такие композиты могут быть использованы в качестве конструкционных материалов в космической, авиационной, строительной и других отраслях промышленности.

Нанокompозитный материал на основе полимерных связующих [23]

Нанокompозитный материал содержит полимерное связующее, наполнитель и фракцию наночастиц. Фракция наночастиц включает многослойные углеродные частицы тороподобной формы размером от 15 до 150 нм, в которых соотношение внешнего диаметра к толщине тела тора находится в пределах (10-3):1. Наполнитель выбирают из группы, включающей в себя стеклянные, углеродные, и органические, и борные волокна. Связующее выбирают из группы, включающей в себя эпоксидиановые смолы, эпоксиноволачные смолы, эпоксифенольные смолы, полиэферы, полиимидазол или полиоксibenзимидазол. Использование фракции наночастиц в составе нанокompозитного материала позволяет достичь эффективного уплотнения и упрочнения вблизи межфазных границ наполнитель/связующее и повысить его среднюю плотность, упругость, жесткость и прочность. Указанные углеродные части-

цы тороподобной формы предпочтительно имеют фуллероидный тип. Межслоевое расстояние в таких частицах равно 0,34–0,36 нм. Целесообразно, чтобы указанные частицы тороподобной формы представляли собой частицы из корки катодного осадка, полученного испарением графитового анода в дуговом процессе и подвергнутого газофазному окислению, которые подвержены действию электрического поля. Оптимально, когда в предложенном нанокompозитном материале фракция наночастиц присутствует в количестве до 25% от массы полимерного связующего. При этом желаемый эффект достигается, уже когда такие частицы присутствуют в количестве 0,02% от массы связующего.

Нанокompозитный материал с улучшенными механическими свойствами может быть использован при изготовлении различных деталей и изделий для машиностроения, строительства и транспорта.

Наномодифицированное эпоксидное связующее для композиционных материалов [24]

Наномодифицированное эпоксидное связующее для композиционных материалов включает эпоксидную диановую смолу и аминный отвердитель. В качестве отвердителя оно содержит полиамин марки «Арамин-Т», представляющий собой модифицированный ароматический полиамин. Композиционный материал содержит наночастицы силикатного типа, представляющие собой органофильную глину марки «Монамет 1Э1» и наночастицы углеродного типа, представляющие собой карбоксилированные углеродные нанотрубки марки «Таунит-М». При необходимости он содержит пластификатор-флотореагент оксаль Т-92, представляющий собой смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров. Композиционный материал содержит активный разбавитель, представляющий собой продукт конденсации анилина и эпихлоргидрина (эпоксианилиновая смола марки ЭА). Указанные компоненты содержатся в композиционном материале при следующем соотношении их (мас. %): эпоксидиановая смола (4,12–72,44), наночастицы силикатного типа (0,51–1,81), наночастицы углеродного типа (0,02–0,45), пластификатор (0,0–0,56), активный разбавитель (3,78–65,52), ароматический аминный отвердитель (22,69–28,1). В 72,44 мас. % эпоксидиановой смолы марки ЭД-20 всыпают 0,02 мас. % карбоксилированных углеродных нанотрубок марки Таунит-М и диспергируют полученную смесь путем ультразвукового воздействия с помощью погружного излучателя УЗДН-2Т в течение 45 мин при частоте воздействия 22 кГц. Затем в реактор-смеситель объемом 50 литров, снабженный обогревом и механической мешалкой,

загружают полученную дисперсию карбоксилированных углеродных нанотрубок марки Таунит-М в эпоксидиановой смоле марки ЭД-20, добавляют 3,78 мас.% активного разбавителя - эпоксианилиновой смолы марки ЭА – и перемешивают с постепенным подъемом температуры до $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение (20 ± 5) мин с момента загрузки. Далее, продолжая перемешивание, производят загрузку малыми дозами 0,26 мас.% наночастиц силикатного типа – органофильную глину марки Монамет 1Э1 – и продолжают перемешивание в течение (85 ± 5) мин при температуре $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$. Готовая смоляная часть сливается в металлические барабаны или фляги.

Приготовление отвердителя: в емкость, снабженную обогревом и мешалкой, загружают 22,69 мас.% отвердителя марки «Арамин-Т» и при перемешивании разогревают до температуры $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$. Затем, продолжая перемешивание, производят загрузку малыми дозами 0,25 мас.% наночастиц силикатного типа – органофильную глину марки Монамет 1Э1, 0,56 мас.% Флотореагент оксала Т-92 – и перемешивают до получения однородного состава в течение (90 ± 10) мин при температуре $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$. Охлажденный до $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ продукт сливается в металлические барабаны или фляги.

Приготовление композиции: в реактор, снабженный механической мешалкой, загружают 76,5 мас.% смоляной части и 23,5 мас.% отвердителя, предварительно разогретых до температуры $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$, и перемешивают в течение (15 ± 5) мин. Отверждение осуществляют при температуре $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение (20 ± 2) мин.

Техническим результатом изобретения является снижение длительности отверждения связующего, повышение теплостойкости и прочностных характеристик отвержденных композиций, расширение ассортимента эпоксидных композиций с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками. Изобретение может быть использовано при производстве стеклопластиковых труб и других изделий, получаемых методом намотки и применяемых в тепловых сетях, системах горячего водоснабжения с сетевой водой, системах водоснабжения, с рабочей температурой до 150°C .

Полимерное связующее, композиционный материал на его основе и способ его изготовления [25]

Полимерное связующее содержит N,N,N',N'-тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметан (ЭХД) и дополнительно – открытые углеродные нанотрубки и фуллероидный многослойный наномодификатор астрален при следующем соотношении компонентов (мас.ч.):

N,N,N',N'-Тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметан (ТУ 6-05-1725-75) – 100; 4,4'-Диаминодифенилсульфон (ТУ 6-02-1188-79) – 44;

Фуллерен C_{2n} , где n не менее 30 (ТУ 31968474.1319.001-2000) – 0,01–1,0;

Открытые углеродные нанотрубки (ТУ 31968474.1319.001-2000) – 0,1–1,5;

Фуллероидный многослойный наномодификатор астрален (ТУ 31968474.1319.001-2000) – 0,5–10.

Композиционный материал, выполненный из полимерного связующего и углеволокнутого наполнителя, отличающийся тем, что в качестве полимерного связующего используют предлагаемое полимерное связующее при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Полимерное связующее – 36–42;

Углеволокнустый наполнитель – 58–64.

Композиционный материал, отличающийся тем, что в качестве углеволокнутого наполнителя используют жгуты, ленты, ткани.

Композиционный материал, выполненный из полимерного связующего и органоволокнутого наполнителя, отличающийся тем, что в качестве полимерного связующего используют предлагаемое полимерное связующее при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Полимерное связующее – 47–50;

Органоволокнустый наполнитель – 50–53.

Композиционный материал, отличающийся тем, что в качестве органоволокнутого наполнителя используют ткани.

Композиционный материал, выполненный из полимерного связующего и стекловолокнутого наполнителя, отличающийся тем, что в качестве полимерного связующего используют предлагаемое полимерное связующее при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Полимерное связующее – 24–30;

Стекловолокнустый наполнитель – 70–76.

Композиционный материал, отличающийся тем, что в качестве стекловолокнутого наполнителя используют стеклоткани.

Способ получения композиционного материала включает фуллерен C_{2n} , где n не менее 30, открытые углеродные нанотрубки и фуллероидный многослойный наномодификатор астрален в виде суспензии в ацетоне перемешивают путем ультразвукового воздействия, смешивают с N,N,N',N'-тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметаном, вводят 4,4'-диаминодифенилсульфон, затем полученным полимерным связующим пропитывают угле-, органо- или стекловолокнустый наполнитель, причем поверхность указанного наполнителя предварительно аппретируют раствором фуллерена в растворителе (арома-

тическом углеводороде), затем полученный препрег сушат и осуществляют формование композиционного материала.

Предложенное полимерное связующее, композиционный материал на его основе и способ его изготовления позволят создать перспективные изделия с повышенными прочностными показателями.

Эпоксидная композиция [26]

Эпоксидная композиция для склеивания и ремонта стеклопластиковых конструкций включает эпоксидную диановую смолу, модификатор, наполнитель и аминный отвердитель, при этом в качестве модификатора используют силанмодифицированный полиуретан (СПУ-полимер), в качестве наполнителя – наночастицы силикатного типа, представляющие собой порошок органophilной глины на основе модифицированного монтмориллонита МОНАМЕТ 1Э1, в качестве отвердителя используют ароматический полиамин торговой марки «Арамин» при следующем содержании компонентов в мас.ч.: эпоксидиановая смола 100, СПУ-полимер 5–25, наночастицы силикатного типа 10–50, отвердитель – ароматический полиамин 40–50.

СПУ-полимер сочетает в себе преимущества отверждения по механизму силанов и свойства полиуретановой матрицы, а также использование в композиции органophilной глины МОНАМЕТ 1Э1 и отвердителя – ароматический полиамин торговой марки «Арамин» – позволяет значительно увеличить адгезионную прочность композиции при склейке стеклопластиковых деталей или ремонте стеклопластиковых конструкций, в том числе и во влажных условиях – при нанесении на влажные и мокрые поверхности.

Изобретение относится к полимерным эпоксидным композициям холодного отверждения и может быть использовано для склеивания и ремонта стеклопластиковых строительных конструкций, в том числе и во влажных условиях – при нанесении на влажные и мокрые поверхности.

ВВЕДЕНИЕ В МЕЖСЛОЙНОЕ ПРОСТРАНСТВО КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Граница раздела фаз является наиболее слабым местом слоистого материала, именно здесь начинается разрушение в виде расслоений как при механических нагрузках, так и при других ударных воздействиях. Уменьшить дефекты в виде расслоений возможно при введении в промежуточные слои частиц термопластичных полимеров или нанодобавок.

Композиционные материалы из терморективной смолы, содержащие межслойные повышающие ударопрочность частицы [27]

Полиамиды и сополиамиды в виде порошков являются предпочтительными термопластичными материалами для структурированных термопластичных слоев. Применяют нерастворимые порошки термопласта с размером частиц от 35 до 60 микрон в количестве до 15% по массе. Использование более мелких частиц не эффективно, поскольку частицы в ходе формирования и отверждения мигрируют в волокнистые слои, а более крупные частицы создают проблему в отношении возможного разрушения межслоевой зоны в ходе отверждения изделия вследствие их относительно большого размера. Используются термопластичные частицы из полиамида, имеющие температуру плавления до 170°C, которые наносятся в межслойное пространство. Термообработку пакетов проводят при температуре от 170 до 190°C. Способ позволяет получить композитный материал, содержащий термопластичные частицы, повышающие ударопрочность, и обладающий улучшенными характеристиками сжатия в условиях повышенной температуры и влажности.

Структурированный термопласт в межслойных зонах композиционных материалов [28]

Известен способ, где терморективная смола и волокнистые слои объединяют таким образом, что между слоями находится структурированный термопластичный слой, представляющий собой нетканый материал толщиной от 0,5 до 50 микрон и массой не более 20 г/м². Нетканый материал в виде вуалей изготавливают из гидросплетенных или статистически ориентированных волокон полиамидов, сополиамидов, сложных полиэфиров, сложных сополиэфиров, полиуретанов. Крепление слоя вуали осуществляют сухим однонаправленным слоям путем частичного плавления или размягчения вуалей и одновременного прессования вуалей с однонаправленными волокнами. Полученные конструктивные элементы по данному способу обладают высокой структурной прочностью и сопротивлением повреждениям.

Способ получения слоистого пластика [29]

Для получения слоистого пластика используют пропитку углеродного наполнителя эпоксидным связующим, сборку пакета из препрега и формование, при этом при сборке пакета между слоями препрегов дополнительно размещают термопластичную

полиамидную или полисульфоновую пленку с поверхностной энергией не менее 50 мДж/м² в количестве 1–10 мас.% на 100 мас.% связующего в виде сплошных слоев, полос или сетки. Применение данных пленок в межслойной зоне приводит к существенному увеличению показателей вязкости разрушения и остаточной прочности при сжатии после нормированного удара и позволяет регулировать свойства материала в зависимости от величины наиболее вероятных повреждений от ударных нагрузок с разными энергиями. Использование пленки в виде полос с определенным шагом или сеток с определенным размером ячейки позволяет регулировать максимально разрешенный размер вероятного дефекта или допускаемого эксплуатационного повреждения. Применение термопластичных пленок с поверхностной энергией менее 50 мДж/м² из-за недостаточной смачиваемости поверхности пленки резко снижает межслойную прочность и вязкость разрушения углепластика. Толщина применяемой термопластичной пленки выбирается в зависимости от толщины монослоя углепластика, но предпочтительнее использовать пленки толщиной 40–75 мкм. Использование термопластичной пленки в количестве менее 1 мас.% вызывает технологические трудности при размещении пленки при сборке пакета, а увеличение количества пленки свыше 10 мас.%, в свою очередь, приводит к снижению прочностных характеристик углепластика.

Способ получения слоистого пластика [30]

Изобретение относится к технологии изготовления слоистых композиционных материалов для использования во всех отраслях промышленности и касается способа соединения препрегов. Волокнистый наполнитель (стекло или углеткань) пропитывают эпоксидным связующим и получают препрег, затем

производят раскрой препрега на заготовки требуемого размера и осуществляют сборку пакета из препрега, в процессе которой между слоями препрега размещают дополнительный препрег, на который предварительно наносят аэрозолью с двух сторон наночастицы диоксида кремния и проводят формование. Авторами установлено, что существует оптимальное количество наночастиц, распределенных на поверхности препрега, позволяющее увеличить прочностные свойства слоистых композитов, которое зависит от размера наночастиц, концентрации частиц в аэрозольном пространстве и времени нахождения препрега в аэрозольном пространстве.

Настоящее изобретение позволяет получать слоистые композиционные материалы с повышенными прочностными характеристиками изготавливаемых изделий за счет увеличения межслойной прочности композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных патентов на изобретения [17–30] выявлено, что введение от 2 до 5% различных нанокomпонентов для формирования нанокomпозитного материала является новым средством модификации физических свойств полимерных связующих. Применение наночастиц в связующем обеспечивает снижение текучести препрегов, уменьшение времени гелеобразования, повышение остаточной прочности при сжатии и рост удельной энергии разрушения – показателей, характеризующих трещиностойкость композиционных материалов. Вследствие этого повышается вязкость разрушения, выносливость и живучесть конструкции в целом на 10–30% в зависимости от используемого патента на изобретение. Повышение надежности композиционных материалов позволяет увеличить служебный ресурс изделий и элементов конструкций в строительной индустрии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Keller T. Material-tailored use of FRP composites in bridge and building construction / In: CIAS international seminar. 2007. Cyprus. P. 319–333.
2. Ushakov A., Klenin Y., Ozerov S. Development of modular arched bridge design // Proceedings of 5th International Engineering and Construction Conference (IECC 5). Irvine, CA, USA. 2008. P. 95–101.
3. Peng Feng, Lieping Ye Behaviors of new generation of FRP bridge deck with outside filament-wound reinforcement / In: Third International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2006). Miami. 2006. P. 139–142.
4. Кленин Ю.Г., Панков А.В., Сорина Т.С., Ушаков А.Е. Применение композиционных материалов для мостовых конструкций // Внедрение опыта прикладных перспективных технологий в промышленности и на транспорте: сб. статей. Вып. 3. М.: Изд-во ЦАГИ, 2004. С. 5–12.
5. Bannon D.J., Dagher H.J., Lopez-Anido R.A. Behavior of Inflatable Rigidified Composite Arch Bridges / In: Composites Polycon-2009. American Composites Manufacturers Association. Tampa. 2009. P. 1–6.
6. Rapidly-deployable light weight load resisting arch system: pat. 20060174549 A1 US; опубл. 10.08.2006.
7. Ушаков А.Е., Кленин Ю.Г., Сорина Т.Г., Хайретдинов А.Х., Сафонов А.А. Мостовые конструкции из композитов // Композиты и наноструктуры. 2009. № 3. С. 25–37.
8. АпАТЭК — прикладные перспективные технологии. — [Электронный ресурс]. — URL: http://www.apatech.ru/bridge_engineering.html — (Дата обращения 17.02.2024).

ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОИНДУСТРИИ

9. ГОСТ Р 54928-2012 «Пешеходные мосты и путепроводы из полимерных композитов. Технические условия».
10. ГОСТ 33119-2014 «Конструкции полимерные композитные для пешеходных мостов и путепроводов. Технические условия».
11. ГОСТ 33376-2015 «Секции настилов композитные полимерные для пешеходных и автодорожных мостов и путепроводов. Общие технические условия».
12. Отраслевой дорожный методический документ: ОДМ 218.2.058-2019 «Рекомендации по применению композиционных материалов в конструкциях мостовых сооружений и переходных мостов».
13. Брусенцева Т., Зобов К., Филиппов А., Базарова Д., Лхасаранов С., Чермошенцева А., Сызранцев В. Введение нанопорошков и механические свойства материалов на основе эпоксидных смол // Наноиндустрия. 2013. № 3. (41). С. 24–31.
14. Покровский А.М., Чермошенцева А.С. Экспериментальное исследование влияния нанодобавок на свойства композиционных материалов с межслойными дефектами // Вестник Московского авиационного института. 2017. Т. 24. № 3. С. 150–159.
15. Бохоева Л.А., Балданов А.Б., Рогов В.Е., Чермошенцева А.С., Амин Т. Влияние добавления нанопорошков на прочность многослойных композитных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 8. С. 42–50. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-8-42-50>
16. Chermoshentseva A.S., Pokrovskiy A.M., Bokhoeva L.A., Baldanov A.B., Rogov V.E. Influence of modification by nanodispersed powders on layered composite aerospace hulls and protective shields. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Novosibirsk, 2019. P. 012178.
17. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Ильченко С.И. и др. Препрег и изделие, выполненное из него // Патент 2278028 РФ МКС С 1. 2006. Бюл. № 17.
18. Яблокова М.Ю., Сербин В.В., Авдеев В.В. Способ получения наномодифицированного связующего, связующее и препрег на его основе // Патент 2415884 РФ МКС С 2. 2011. Бюл. № 10.
19. Конаков В.Г., Николаев Г.И., Сударева Н.Г. и др. Полимерный нанокомпозит и способ его получения // Патент 2414492 РФ МКС С 2. 2011. Бюл. № 8.
20. Абдрахманов Ф.Х., Бекетов И.В., Койтов С.А. и др. Наномодифицированный эпоксидный композит // Патент 2661583 РФ МКС С 1. 2018. Бюл. № 20.
21. Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А. и др. Эпоксидная композиция // Патент 2633905 РФ МКС С 1. 2017. Бюл. № 29.
22. Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Степанищев А.Н. и др. Способ приготовления наносuspension для изготовления полимерного нанокомпозита // Патент 2500695 РФ МКС С 1. 2013. Бюл. № 34.
23. Пономарев А.Н., Ольга Меза. Нанокомпозитный материал на основе полимерных связующих // Патент 2437902 РФ МКС С 2. 2011. Бюл. № 36.
24. Косолапов А.Ф., Баль М.Б., Натрусов В.И. Наномодифицированное эпоксидное связующее для композиционных материалов // Патент 2584013 РФ МКС С 1. 2016. Бюл. № 14.
25. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Ильченко С.И. и др. Полимерное связующее, композиционный материал на его основе и способ его изготовления // Патент 2223988 РФ МКС С 2. 2004 Бюл. № 5.
26. Косолапов А.Ф., Баль М.Б., Селезнев В.А. Эпоксидная композиция // Патент 2618557 РФ МКС С 1. 2017. Бюл. № 13.
27. Аертс Винсент Джей. Джей. Дж., Бонно Марк, Элдер Джудит. Композиционные материалы из термореактивной смолы, содержащие межслойные повышающие ударпрочность частицы // Патент 2641004 РФ МКС С 1. 2018. Бюл. № 2.
28. Мортимер Стивен Структурированный термопласт в межлистовых зонах композиционных материалов // Патент 2602159 РФ МКС С 1. 2016. Бюл. № 31.
29. Каблов Е.Н., Румянцев А.Ф., Раскутин А.Е. Способ получения слоистого пластика // Патент 2271935 РФ МКС С 1. 2006. Бюл. № 7.
30. Рогов В.Е., Бохоева Л.А., Чермошенцева А.С. Способ получения слоистого пластика // Патент 2715188 РФ МКС С 2. 2020. Бюл. № 6.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бохоева Любовь Александровна – доктор технических наук, профессор, зав. кафедры информационных технологий и прикладной механики строительного факультета, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, bohoeva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6986-4307>

Рогов Виталий Евдокимович – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия, rogov54v@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-2249-0827>

Бочектуева Елена Баторовна – кандидат технических наук, доцент, кафедра информационных технологий и прикладной механики строительного факультета, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, bochektueva.e@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5595-5670>

Балданов Алдар Батомункуевич – старший преподаватель кафедры информационных технологий и прикладной механики строительного факультета, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, aldarbaldanov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7655-215X>

Шатов Максим Сергеевич – аспирант, кафедра информационных технологий и прикладной механики строительного факультета, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, maksim.shatov.97@mail.ru,

Батуев Цырен Александрович – старший преподаватель, кафедра технологии машиностроения и основ конструирования машиностроительного факультета, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, batuevc@mail.ru

ВКЛАД АВТОРОВ

Бохоева Л.А. – научное руководство; постановка целей и задач исследования, разработка методологии исследования.

Рогов В.Е. – анализ результатов исследования.

Бочектуева Е.Б. – разработка методологии исследования.

Балданов А.Б. – литературный обзор; обсуждение оригинального текста.

Шатов М.С. – сбор и систематизация патентных и экспериментальных данных.

Батуев Ц.А. – сбор и систематизация патентных и экспериментальных данных.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 26.02.2024; одобрена после рецензирования 28.03.2024; принята к публикации 08.04.2024.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-189-197>

CC BY 4.0

Digital twin of a building as the basis for the application of nanotechnologies in construction

Alena V. Kotlyarevskaya , Konstantin E. Klimenko* 

Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: kos--x@mail.ru

ABSTRACT

Introduction. The purpose of the conducted research is to analyze the possibilities provided by the “digital city” system and the prospects for the application of nanotechnologies. The objective of the research is to determine the possibility of digitalization in city management and the process of making more substantiated decisions regarding real estate operation. The practical application opportunities of the research results are due to the feasibility of implementing the author's approach to analyzing the operation of urban systems in general and “smart home” in particular. **Methods and materials.** The article explores the concept of “digital twin of a building,” its functions, components, features of construction and operation using digital twin technologies. The concept of digitalization is characterized, as well as mechanisms for introducing innovations into urban life. It is demonstrated that the “digital city” incorporates various innovative technologies: Internet of Things, artificial intelligence, data analytics, cloud computing, etc. The technologies utilized by the “digital city” not only collect data on urban life but also employ obtained data for managing electricity supply, waste collection, ensuring people's safety, and as elucidated in the article, transportation systems. **Discussion.** Digitization in urban management helps to create a more convenient and sustainable urban environment, a goal pursued by the governments of many countries. The implementation of sensors, detectors, and the analysis of data obtained from them provides an opportunity to improve the quality of life for urban residents and increase the efficiency of resource utilization. As a pleasant “bonus,” all of this allows making the living environment of citizens more environmentally friendly, addressing an issue that has been a “headache” for many governments – the issue of greening human existence in the city. After all, reducing the number of traffic jams automatically reduces the amount of carbon dioxide emissions, and turning on city lighting based on sensor signals saves electricity due to a reduction of consumed kilowatts since the bulbs are not unnecessarily lit. To address these issues, the use of nanotechnologies is proposed, which will enable ordinary building materials to acquire new unique properties. The emergence of nanotechnologies and their application can solve the problem of energy conservation in the construction industry. Moreover, nanotechnologies not only allow for the production of new products with unique properties but also enhance the efficiency of materials used in construction. In this regard, the key question for determining the application of nanotechnologies is the exploration of their integration into the digitization system of city management, which already incorporates a multitude of innovations and new technologies that help optimize the work of municipal services and improve the quality of life for urban residents. **Conclusions.** The author concludes that the provision of services by many urban services is based on 3D design technologies, as well as data collected within the framework of the “digital city” system.

KEYWORDS: building, “digital city,” digital twin of a building, digitization, artificial intelligence, virtual copy.

FOR CITATION:

Kotlyarevskaya A.V., Klimenko K.E. Digital twin of a building as the basis for the application of nanotechnologies in construction. *Nanotechnologies in Construction*. 2024; 16(2): 189–197. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-189-197>. – EDN: AAERVA.

INTRODUCTION

Digitization is ubiquitous today, permeating every aspect of our lives. The concept of the “digital city” has become increasingly popular, often intertwined with the notion of “green technologies.” A “digital city” rep-

resents the ability to manage urban infrastructure and common urban services remotely using digital technologies. The creation of the “digital city” aimed to enhance the quality of life for people, optimize the operation of municipal services, and make them better and more cost-effective.

© Kotlyarevskaya A.V., Klimenko K.E., 2024

The “digital city” aids in enhancing the efficiency of utilizing both material and non-material resources available to the city. Sustainable development of urban economies today is also impossible without the utilization of the “digital city,” as well as nanotechnologies in its design. For instance, in the realm of managing transportation infrastructure, information technologies incorporated into the “digital city” system are utilized. They enable adjustments in transit times through various intersections depending on the time of day, thereby alleviating traffic congestion by facilitating passage through intersections during peak hours. The program automatically calculates peak hours by analyzing data from intersection cameras and utilizing data from “Yandex.Navigator” collected from numerous vehicles in the area by hour and day of the week. This intelligently analyzed congestion statistics aid in reducing road congestion.

Integral to the concept of “digitization” and the “digital city” is the notion of a “digital twin.” The “digital twin” is utilized across various sectors today, including medicine, science, technology, and business. Essentially, a “digital twin” is a form of modeling but in a more comprehensive manner. The “digital twin” facilitates the enhancement of the performance of its real-life prototype; for instance, reducing wait times for services in medical contexts or personalizing customer interactions in banking. In any case, the “digital twin” enhances the efficiency of its prototype across all sectors where it is utilized.

METHODS AND MATERIALS

Urban digitization refers to the process of implementing digital technologies to optimize the functioning of municipal services. Such implementation occurs at the city level and is supported by the country’s government [1, 9]. This results in increased resource efficiency and improved quality of life for urban residents. As mentioned above, urban digitization includes the deployment of Internet of Things (IoT), artificial intelligence (AI), cloud computing, data analytics, and other innovative solutions.

Below are some examples of the application of digitization in city management.

One example is the “smart transportation” system. This involves not only installing sensors to monitor traffic and optimizing traffic lights but also implementing electronic fare payment systems.

“Smart lighting” is another example. Sensors and motion detectors are widely used in cities today to automatically control lighting based on the presence of people or ambient light levels.

Energy management involves the deployment of smart grids for monitoring and optimizing energy consumption, as well as the use of energy-saving technologies.

E-government entails the implementation of electronic services to facilitate interaction between citizens

and municipalities: this includes online service requests, electronic payments, and the “Government Services” portal.

Additionally, the “smart city parking” system can be mentioned here: the use of sensors to determine the availability of parking spaces and provide real-time information about available parking spots greatly assists drivers in quickly parking in transfer parking lots or finding spots in congested parts of the city.

DISCUSSION

A preliminary conclusion can be drawn that urban digitization in city management helps to create a more convenient and sustainable urban environment, a goal pursued by the governments of many countries. The deployment of sensors, detectors, and the analysis of data obtained from them provide an opportunity to improve the quality of life for urban residents and increase resource efficiency. As a pleasant “bonus,” all of this allows making the living environment of citizens more environmentally friendly, addressing an issue that has become a “headache” for many governments: the question of greening human existence in the city. After all, reducing the number of traffic jams automatically reduces the amount of carbon dioxide emissions into the air, and turning on city lighting based on sensor signals saves electricity due to a reduction in the amount of consumed kilowatts since the bulbs are not unnecessarily lit.

To address these issues, the use of nanotechnologies is proposed, which will allow giving ordinary building materials new unique properties. The emergence of nanotechnologies and their application can solve the problem of energy conservation in the construction industry [3, 16]. Furthermore, nanotechnologies not only enable the production of new products with unique properties but also enhance the efficiency of materials used in construction [14].

In this regard, the key question for determining the application of nanotechnologies is the exploration of their integration into the digitization system of city management, which already incorporates a multitude of innovations and new technologies [17], helping to optimize the work of municipal services and improve the quality of life for urban residents. Some of them include:

- Internet of Things (IoT). This refers to the deployment of a network of devices equipped with sensors and connected to the Internet, enabling the collection of information and analysis of various aspects of urban infrastructure. Lighting, transportation, waste management, and much more are undergoing optimization in cities today.
- Big Data and analytics are also used in cities. The collection and analysis of large volumes of data help municipal services make informed decisions, making

people's lives somewhat easier and cheaper. This also includes the application of Blockchain technologies. The use of blockchain technologies ensures the security and integrity of data. It improves information exchange and transactions of municipal services.

- Artificial Intelligence (AI) in digital city management enables the automation of processes, optimization of planning and forecasting. It is also used in traffic management and ensuring security [12, 17].

Overall, the implementation of “smart” urban systems, such as transportation and lighting management, and energy efficiency systems, makes city management more efficient. Health monitoring systems, implemented in clinics, make citizens' lives safer. But the most rapid implementation today is in the so-called “digital twins” in construction. They represent a virtual representation of a physical object, such as a building, created using digital technologies. A “digital twin” can include detailed information about the structure: building materials, conditioning systems, water supply and filtration systems, and other processes related to the building. In a more detailed version, the “digital twin” allows detailing every element of the building, down to the room.

It is worth noting that when using BIM technologies at the design stage, information can be effectively utilized during the operation stage of the facility. Increasing the value of the facility can be achieved through the implementation of a digital twin, which consolidates data from all systems in the facility and contains only up-to-date information. The digital twin can be used to model various operational conditions of the building and thus increase its capital value upon sale. The digital twin accurately reproduces the form and actions of the original and is synchronized with it.

During the design stage, there is often a need to create a BIM model, which serves as the basis for creating a digital twin. Information about the current state of the facility is added to it, resulting in a digital twin:

- during the construction phase – about the actual process of building the facility and decisions that were not included in the initial design;
- during the operation phase – data on the current state and changes in structures after the facility's completion, about installed equipment and its condition, about the status of sensor and smart device operation.

Thus, the digital twin in construction is applied at different stages of the construction project. It allows engineers and builders to interact with the facility in a virtual environment, modeling various situations to make more accurate decisions [5, 18, 20].

The “digital twin” in construction can be created using various technologies, and it is not limited to software alone. For example, Building Information Modeling (BIM) technology, as well as comprehensive 3D scan-

ning, IoT sensors, and data analytics are utilized. The created “digital twin” provides valuable information for optimizing construction processes. The most effective tools for optimizing construction processes and improving project efficiency and quality involve the automation of construction processes. Automation typically occurs using specialized software such as PlanGrid and Procore. Specialists automate various tasks, including document management, change tracking, project updates, and material delivery management. Various processes are updated to reduce time and improve the quality of work during building construction.

Emphasizing the role of nanotechnology, it should be noted that despite being actively introduced into the construction industry, their share does not currently exceed 1%. However, significant hopes are placed on them, as nanomaterials can not only enhance the quality of objects but also reduce resource consumption.

The use of a building's “digital twin” in construction with the prospect of applying nanotechnology offers numerous advantages, which are outlined in Figure 1.

The “digital twin” in construction performs a range of important functions. These functions enhance project processes and outcomes. We have listed these functions in Figure 2 [11, 12].

The “digital twin” in construction contains valuable information for specialists. Based on the information obtained, builders can implement tools to optimize processes and enhance project quality. These innovations ultimately reduce costs, mitigate risks, and improve overall construction efficiency [4, 19].

Speaking of the operation of a house after its completion, it is necessary to mention that the “digital twin” in home management represents a virtual copy of the real house, created using digital technologies, and shows the main “nodes” of the house, considering the deadlines for inspection and replacement of key elements.

The virtual copy of the house is not merely created through computer modeling but also includes precise dimensions, shape, room layout, windows, doors, as well as heating, ventilation, and air conditioning parameters. Sometimes, it can be detailed down to include elements such as furniture, electrical appliances, and lighting [18, 20].

The building's “digital twin” “interacts” with physical devices and systems installed in the house. Ideally, it can even control various types of equipment. Since the “digital twin” is linked to smart home devices (which today include lighting, heating and air conditioning systems, security systems, audio-video equipment, and other network-controlled devices), it analyzes data from their physical counterparts. After analysis, the smart home system offers optimal solutions for managing the house, taking into account the needs of its inhabitants, as well as the accumulated statistics of key system usage. Through

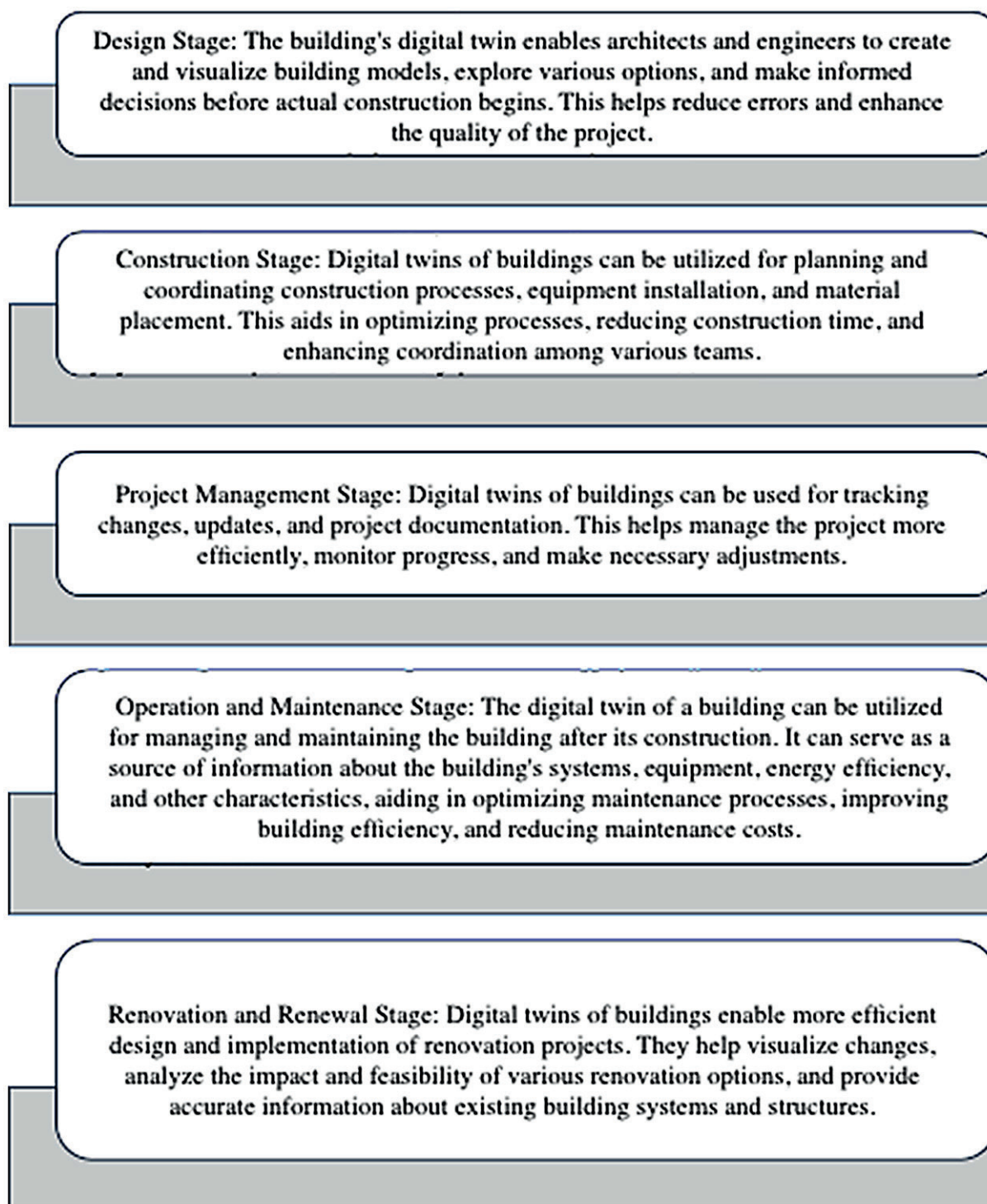


Fig. 1. Advantages of using a digital twin

this, the “digital twin” automates routine tasks, can control energy consumption in the house, and, if provided, creates personalized scenarios to enhance comfort in the building.

The management of the house’s “digital twin” is based on various technologies. Today, these include the Inter-

net of Things (IoT), artificial intelligence (AI), and data analytics. Various programs and technologies are applied in creating building “digital twins”:

Building Information Modeling (BIM). These programs detail the process of creating and managing the digital building model. Examples of these BIM programs

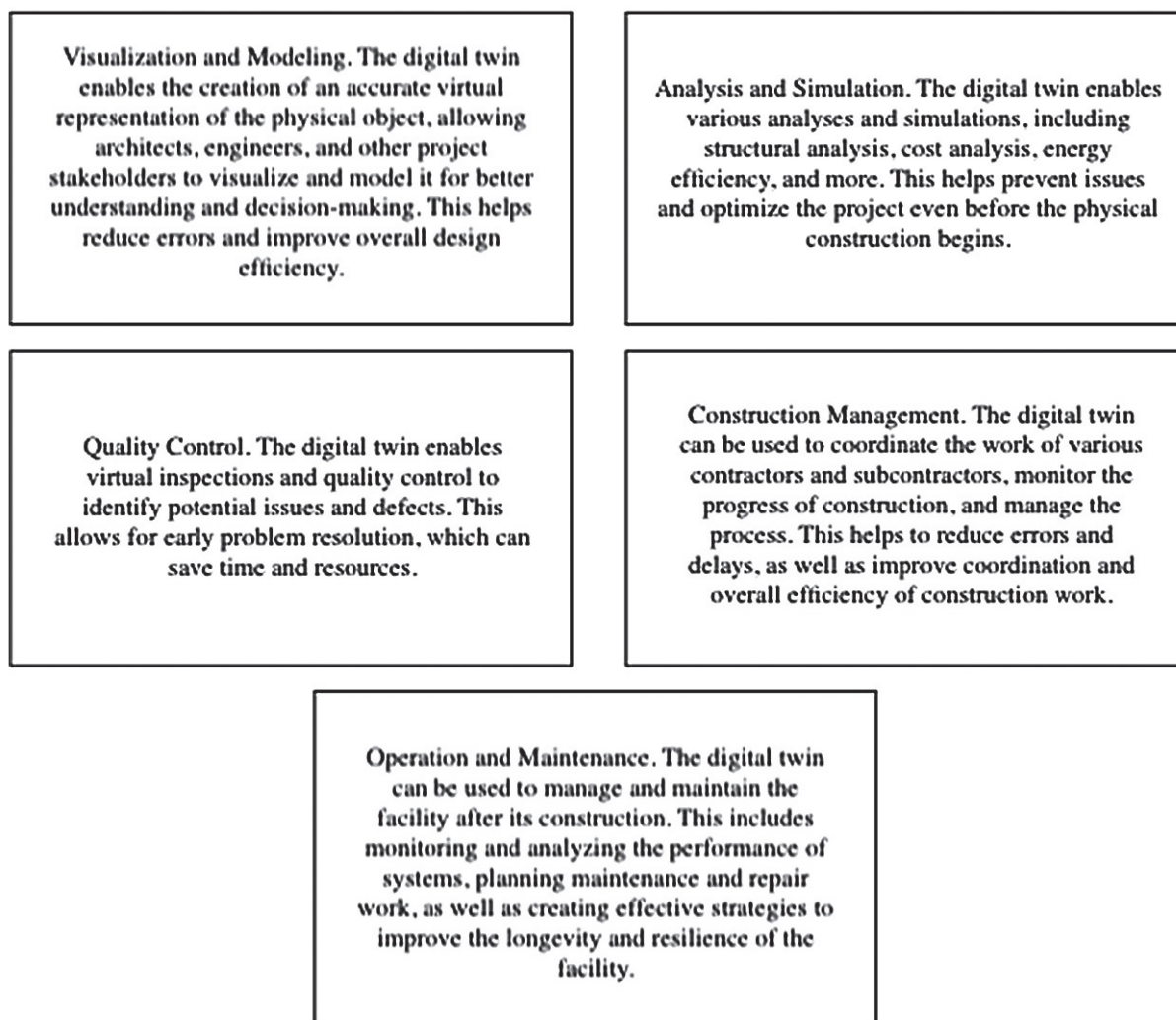


Fig. 2. Functions of using a digital twin in construction

include Autodesk Revit, ArchiCAD, and Bentley Microstation [2, 10].

A highly popular technology is 3D modeling and visualization. This includes programs such as SketchUp and AutoCAD, which allow the creation of three-dimensional building models that specialists subsequently use for visualization and analysis [6, 13].

Less frequently utilized are Geographic Information Systems (GIS). This class of programs enables users to create and analyze spatial data of buildings, including information on location and geometry. Examples include Esri ArcGIS and QGIS.

There are also specialized Construction Management Systems, such as Procore and PlanGrid. These are applied for digital management of the construction process at all stages, including planning, budgeting, and workforce management [8, 9].

Taking into account the above, the following algorithm is proposed for creating the information infrastruc-

ture of the building's digital twin in the construction industry (Fig. 3).

To create augmented reality when interacting with the building's digital twin, tools such as Unity and Unreal Engine should be utilized. Augmented reality contributes to visualization when working with the digital twin.

In summary, the author of the article proposes the following methodology for creating a digital twin in the construction industry (Fig. 4).

The proposed methodology for creating a digital twin allows for graphical representation of the step-by-step design of this process (Fig. 5).

In each specific project, different programs are selected. The choice depends on the builders' requirements and the project's characteristics, as well as available resources and the required level of accuracy when detailing the digital twin of the object.

Moreover, it is particularly noteworthy that during the building's operation, the digital twin will assist the

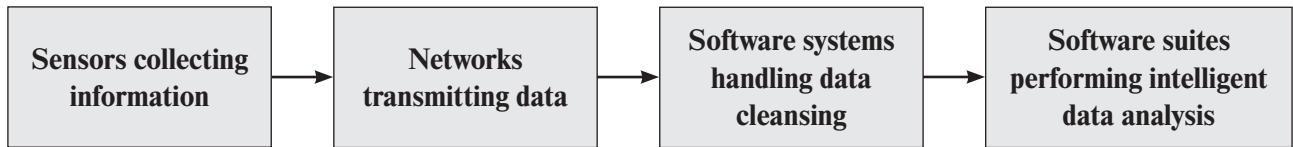


Fig. 3. Algorithm for creating the information infrastructure of a building's digital twin in the construction industry

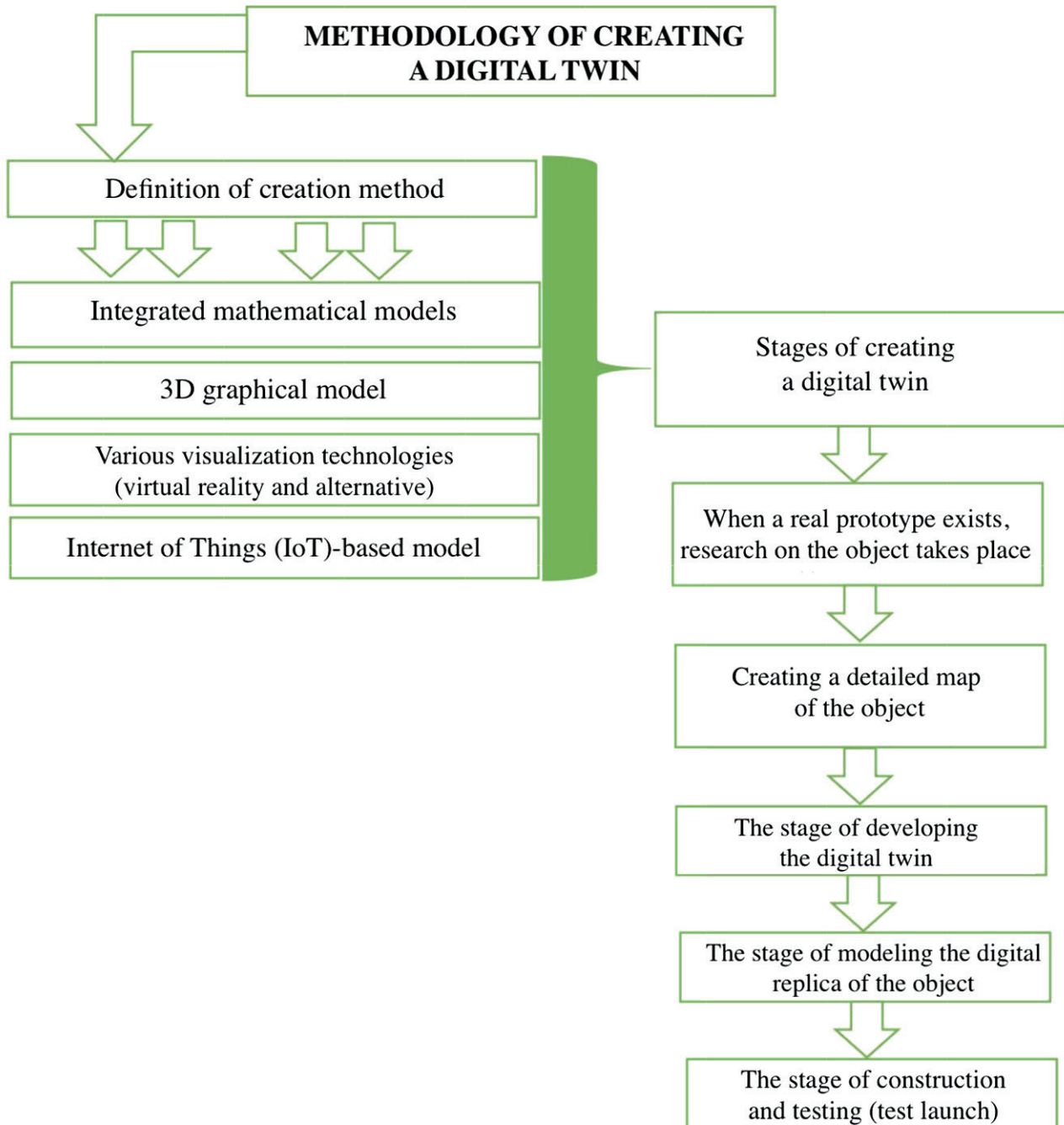


Fig. 4. Methodology of creating a digital twin in the construction industry

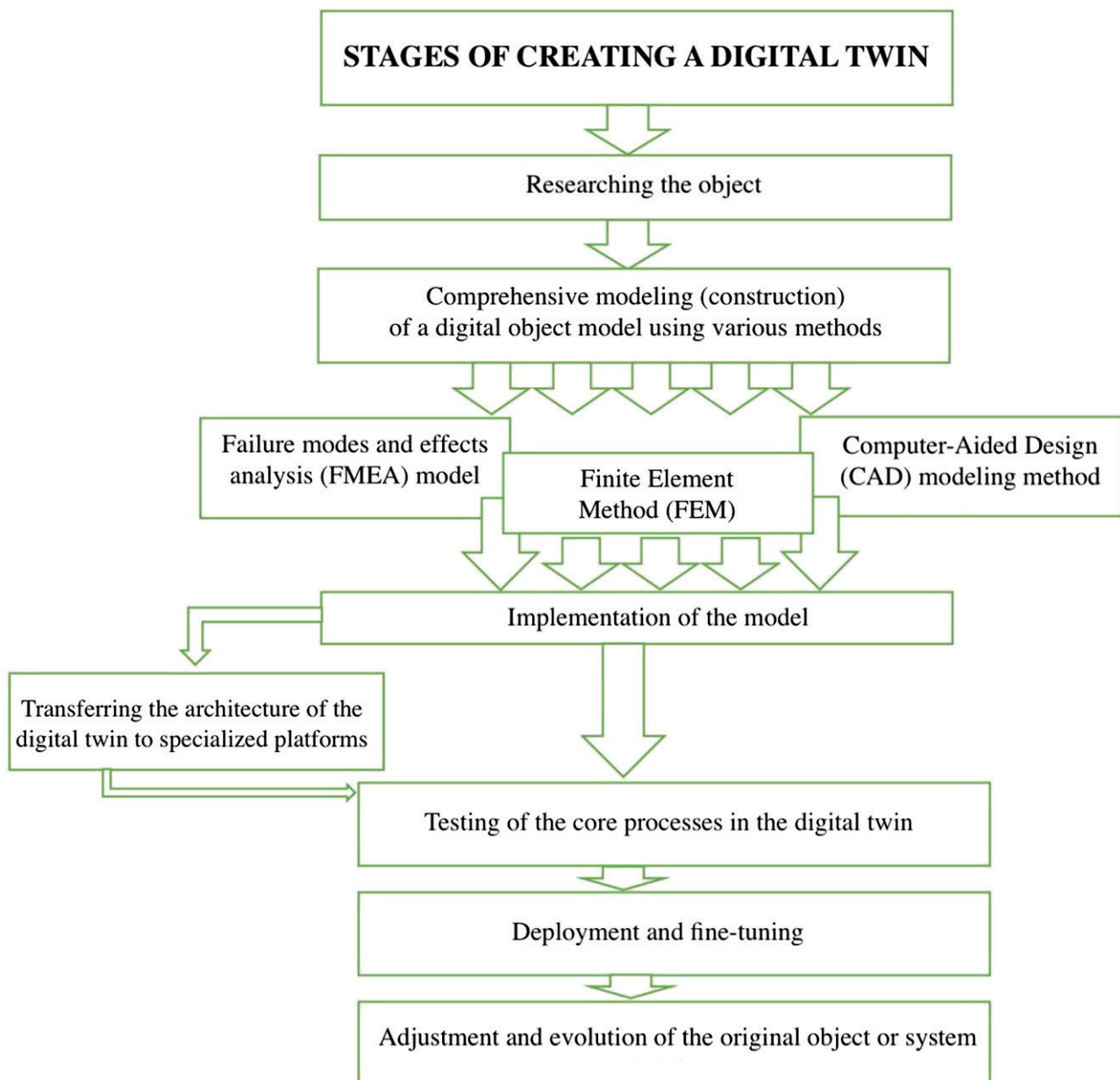


Fig. 5. Step-by-step design of the digital twin creation process

management company in making accurate forecasts when organizing and conducting capital works.

We can conclude that by implementing digital twin technology, several key tasks can be addressed, such as:

- Designing and constructing buildings while considering various scenarios of people movement;
- Pre-testing the temperature and humidity in the premises;
- Implementing contactless interfaces and robotics;
- Detecting problems before the building is put into operation;
- Reducing financial and organizational risks;
- Enhancing business competitiveness and profitability;

- Planning the company’s development;
- Increasing customer loyalty by predicting consumer demands for the building;
- Calculating the possibility of emergencies and reacting promptly to save lives.

CONCLUSIONS

Thus, the “smart city” system in megacities today can provide such opportunities as wireless Internet access, e-government, electronic payments, intelligent traffic management systems, as well as “smart buildings” or the “smart home” system. Monitoring and managing the

environment, which improve the quality of life for city residents and make the city more comfortable, would be incomplete without this system.

Digitization in city management allows for the analysis of the operation of various urban systems, while the “smart home” does the same but at the household level: it checks power supply and conditioning systems, monitors security provision, and waste management. This system first collects data and then analyzes them. This enables more informed decisions regarding real estate operation.

We believe that the development of a digital twin of assets for effective management throughout the life cycle of a real estate asset should be based on the digital twin of the construction project at the stage of commissioning the asset for operation.

The study of the implementation process and maturity levels of information modeling has shown that it is necessary to create a complex of technological, economic, and organizational changes for a successful transition to the use of BIM technologies. One of the priority directions is the development of an organizational-economic mechanism based on the principles of standardization and accounting for the potential economic and technological potential of the company in justifying information modeling strategies.

To achieve effective control over real estate, it is necessary to have an information model of assets that reflects the current state of the physical asset. It is important to timely incorporate all changes and relevant documentation about the asset into the information model of assets during the real estate operation process, including technical maintenance, repair, reconstruction, and modernization. This approach ensures efficient management of the real estate life cycle. The use of a digital twin system of assets enables cost savings, loss reduction, and maximization of returns on expenditures in real estate management.

The implementation of a digital asset twin plays a crucial role in improving information exchange between the

organizational units of the organization and its management apparatus for effective management of the real estate life cycle. This facilitates the collection of accurate database necessary for project work. Strict control over the time and financial constraints of work execution is ensured through the tools of the digital asset twin.

The proposed set of necessary indicators (descriptive milestones characterizing the project in general terms; documentary basis underlying the main idea of the project; project implementation timeline; project’s problematic areas; market dynamics; territorial peculiarities; land plot characteristics; land price; financial estimate; opportunities for cost reduction and optimization for each item; possibilities to increase reliability of project operations and minimize risks; forecasted indicators of potential profit; cash flow strategy; tax burden) fully corresponds to the intended goal of assessing the effectiveness of the actual implementation of the investment policy of the company in practice, as it fully reflects all aspects of the investment process carried out in the company.

Utilizing a digital building twin at different stages of the construction lifecycle contributes to more accurate project management, enhancing the efficiency and quality of construction while reducing risks and costs. The digital twin visualizes the project, allowing it to be checked for compliance with all requirements. With such a model at hand, builders and architects can identify potential issues even before physical construction (e.g., stability problems). During the construction phase, it is used to manage the construction process, control quality, and coordinate subcontractors. An example of applying the digital twin in home management after its completion is the smart home system, where each device can be linked to the digital twin for data exchange and management. All this allows for optimizing the operation of the real estate property and predicting the needs of the occupants.

REFERENCES

1. Decree of the President of the Russian Federation “On the Modernization of the Construction Industry and the Improvement of Construction Quality” dated July 19, 2018. No. Pr-1235: Official Internet portal of legal information. URL: <https://minstroyrf.gov.ru/press/tsifrovuyu-platformu-obedinyayushchuyu-informatsionnye-sistemy-v-oblasti-stroitelstva-sozdadut-k-202/> (accessed February 5, 2024).
2. BIM technologies in Russia. URL: <https://bim-info.ru/articles/bim-tekhnologii-v-rossii/> (accessed February 5, 2024).
3. Veselova K.A. Nanotechnologies and Prospects of Their Application in Construction. *Engineering Research*. 2021; 1 (1): 26–32.
4. Vazhnin, O.V. *Digitalization as a Way to Increase the Efficiency of Construction Projects*. Student of the Year 2019: Collection of Articles of the International Research Competition: in 3 vols., Petrozavodsk, November 17, 2019. Petrozavodsk: International Center for Scientific Partnership “New Science”, 2019:155–159.

5. Demyanov, A.V., Artamonov, A.S. Information Modeling in the Operation of Buildings and Structures. *Naukovedenie*. 2015. 7 (3): 1-9.
6. Ziganshin, M.G. “Information Modeling in Heating and Ventilation”. 2nd ed. Kazan: Kazan State University of Architecture and Engineering; 2019.
7. How Nanotechnologies Are Applied in Construction. URL: <https://rg.ru/2023/10/09/reg-szfo/kak-prime-niaiu-nanotehnologii-v-stroitelstve.html?ysclid=lt97q3emg7822435961&erid=4CQwVszH9pUmpcrCxJy> (accessed February 5, 2024).
8. Kirkolup E.R. *Educational Guide “Information Modeling of Construction Objects”*. Barnaul: Altai State Technical University; 2020.
9. Kokorev D.S., Yurin, A.A. Digital Twins: Concept, Types, and Business Benefits. *Colloquium-Journal*. 2019;102 (34): 101-104.
10. Korolev D.S., Lipatova, A.V. BIM Technologies in the Operation of Buildings and Structures. Implementation of Information Modeling Technology in the Housing and Utilities Sector. *Master’s Journal*. 2019; 2: 56-68.
11. Lavrova A.V. The Significance of BIM Model for Russian Building Maintenance Services. *Young Scientist*. 2023; 21 (468): 96-97.
12. Lavrova A.V. Digital Twin of a Building. *Young Scientist*. 2023; 23 (470):34-36.
13. Manin P. Digital Twin of an Object for the Operation Stage. *SOK*. 2022; 1:26-27.
14. Nanotechnologies in Construction. URL: <https://dzen.ru/a/YZQRwonowmUXrunk> (accessed February 5, 2024).
15. Nanomaterials in Construction: What Is Already Being Used and What Lies Ahead. URL: <https://plus-one.ru/manual/2022/04/08/nanomaterialy-vstroitelstve?ysclid=lt977ub5ic598418143> (accessed February 5, 2024).
16. Strelchenko O.V., Sankov P.N. The Use of Nanotechnologies in Construction, Their Types, Prospects, and Safety of Use. URL: <https://scienceforum.ru/2016/article/2016024354?ysclid=lt97nlfr9d638055905> (accessed February 5, 2024).
17. Digital Twin. URL: <https://www.tadviser.ru/index.php/> (accessed February 5, 2024).
18. Khorevich V.V. Digital Twin of a Building at the Design and Operation Stages: Materials of the 79th Scientific and Practical Conference of Students Minsk, April 20; 2023. Belarusian National Technical University; comp.: E.S. Golubtsova, A.N. Shavel. Minsk BNTU; 2023:765-769.
19. Digital Construction. URL: <https://digital-build.ru/czifrovoj-dvojn timer-zdaniya-kak-tehnologiya-primenyaetsya-v-stroitelstve/> (accessed February 5, 2024).
20. Chernikova A.A. *Information Modeling at the Building Operation Stage*. *Young Scientist*. 2022; 49 (444):66-68.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Alena V. Kotlyarevskaya – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Construction, Peoples’ Friendship University of Russia, Moscow, Russia, elinka2205@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5192-0550>

Konstantin E. Klimenko – Graduate Student, Department of Construction, Russian Peoples’ Friendship University of Russia, Moscow, Russia, kos--x@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-1063-4627>

CONTRIBUTIONS OF THE AUTHORS

Alena V. Kotlyarevskaya – supervision, conceptualization of the research, formulation of the idea, research goals and objectives, editing of the original text, formulation of final conclusions.

Konstantin E. Klimenko – literature review, data collection and systematization, development of research methodology, formulation of research goals and objectives, writing the original text of the article, formulation of interim conclusions, formatting the final text of the article.

The authors declare no conflicts of interest.

The article was submitted 11.03.2024; approved after reviewing 05.04.2024; accepted for publication 11.04.2024.

Научная статья

УДК 658(075.8)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-189-197>

CC BY 4.0

Цифровой двойник здания как основа применения нанотехнологий в строительстве

Алена Валерьевна Котляревская , Константин Евгеньевич Клименко* 

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: kos--x@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. Целью проведенного исследования является анализ возможностей, которые предоставляет система «цифровой город», и перспектив применения нанотехнологий. Задачей проведенного исследования является определение возможности цифровизации в управлении городом и порядка принятия более обоснованных решений касательно эксплуатации недвижимости. Возможности практического применения результатов исследования обусловлены целесообразностью внедрения авторского подхода к анализу работы городских систем вообще и «умного дома», в частности. **Методы и материалы.** В статье с использованием методов технологий «цифровых двойников» рассмотрено понятие «цифрового двойника здания», его функции, составляющие, особенности построения и работы; охарактеризовано понятие цифровизации, а также механизмы внедрения инноваций в жизнь городов; показано, что «цифровой город» включает разнообразные инновационные технологии: интернет вещей, искусственный интеллект, аналитику данных, облачные вычисления и т.д. Технологии, которые использует «цифровой город», не только собирают данные о жизни города, но используют эти данные для управления электроснабжением, сбором отходов, обеспечением безопасности людей, а также, как будет понятно из статьи, транспортной системы. **Обсуждение.** Цифровизация в управлении городом помогает создать более удобную и устойчивую городскую среду, к чему стремятся правительства многих стран. Внедрение сенсоров, датчиков, анализ полученных с них данных дает возможность улучшить качество жизни горожан и повысить эффективность использования ресурсов. Как приятный «бонус», все это позволяет сделать среду жизни граждан более экологичной, решить вопрос, который стал «зубной болью» многих правительств, – вопрос экологизации существования людей в городе. Ведь снижение количества пробок автоматически снижает и количество выбросов углекислого газа в воздух, а включение городского освещения по сигналу от сенсора дает экономию электричества из-за снижения количества потребленных киловатт, потому что лампочки не горят зря. Для устранения данных проблем предлагается использование нанотехнологий, что позволит придавать обычным строительным материалам новые уникальные свойства. Появление нанотехнологий и их применение может решить проблему энергосбережения в строительной области. Кроме того, нанотехнологии не только позволяют получать новые продукты с уникальными свойствами, но и повышают эффективность используемых материалов в строительстве. В данной связи ключевым вопросом для определения места применения нанотехнологий является изыскание их возможностей встраивания в систему цифровизации управления городом, которая итак уже имеет применение множества инноваций и новых технологий, которые помогают оптимизировать работу городских служб и повышать качество жизни горожан. **Выводы.** Автор делает вывод, что предоставление услуг многих городских сервисов основывается на технологиях 3D проектирования, а также данных, собранных в рамках системы «цифровой город».

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: здание, «цифровой город», «цифровой двойник» здания, цифровизация, искусственный интеллект, виртуальная копия

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Котляревская А.В., Клименко К.Е. Цифровой двойник здания как основа применения нанотехнологий в строительстве // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 189–197. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-189-197>. – EDN: AAERVA.

ВВЕДЕНИЕ

Цифровизация сегодня настаивает нас везде. Сегодня очень популярно понятие «цифровой го-

род». За границей оно идет рука об руку с понятием «зеленых технологий». «Цифровой город» – это возможность управлять городской инфраструктурой и самыми распространенными городскими серви-

© Котляревская А.В., Клименко К.Е., 2024

сами с помощью цифровых технологий, дистанционно. Целью создания «цифрового города» явилось желание улучшить качество жизни людей, оптимизировать работу городских служб, сделать ее лучше и дешевле.

«Цифровой город» помогает повысить эффективность использования имеющихся в распоряжении города ресурсов как материальных, так и нематериальных. Обеспечение устойчивого развития городского хозяйства сегодня также невозможно без использования «цифрового города», равно как и нанотехнологий при его проектировании. Например, в сфере управления транспортной инфраструктурой также используются информационные технологии, входящие в систему «цифрового города». Они позволяют изменять длительность проезда транспорта через те или иные перекрестки в зависимости от времени дня, что дает возможность избежать пробок, открывая проезд через перекрестки в наиболее загруженные часы. Ну а наиболее загруженные часы программа вычисляет автоматически, анализируя данные камер на перекрестке, а также используя данные «Яндекс.навигатора», собранные со многих машин в данном районе по часам дня и дням недели. Эта статистика по пробкам, будучи с умом проанализирована, помогает снизить загруженность дорог.

Неотделимо от понятия «цифровизация» и «цифровой город» понятие «цифровой двойника». «Цифровой двойник» сегодня используется в различных сферах: в медицине, науке, технологиях, бизнесе. «Цифровой двойник» представляет собой что-то типа моделирования, но в более углубленном варианте. «Цифровой двойник» помогает улучшить работу своего реального прототипа, например, снижает очередь на предоставление услуг, если мы говорим о медицинских услугах, либо персонализирует взаимодействие с клиентами, если мы говорим о работе с клиентами банка. В любом случае, «цифровой двойник» повышает эффективность работы своего прототипа во всех сферах, где он задействован.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Цифровизация в управлении городом относится к процессу внедрения цифровых технологий для оптимизации работы городских служб. Такое внедрение происходит на уровне города и поддерживается правительством страны [1, 9]. Это влечет за собой повышение эффективности использования ресурсов и улучшение качества жизни горожан. Как уже было сказано выше, цифровизация городской среды включает в себя внедрение интернета вещей (IoT), искусственного интеллекта (ИИ), облачных вычислений, аналитику данных и других инновационных решений.

Приведем некоторые примеры применения цифровизации в управлении городом.

Упомянутый нами «умный транспорт». Здесь можно выделить не только установку сенсоров для мониторинга трафика, оптимизацию работы светофоров, но и внедрение электронных систем оплаты проезда.

«Умное освещение». В городах сегодня широко применяются сенсоры и датчики движения для автоматического управления освещением в зависимости от наличия людей или уровня освещенности.

Управление энергоснабжением включает в себя километры smart-сетей для мониторинга и оптимизации потребления энергии, а также — использование энергосберегающих технологий.

Электронное правительство подразумевает под собой внедрение электронных сервисов для облегчения взаимодействия горожан с муниципалитетами: это и онлайн-заявки на услуги, электронные платежи, портал «ГосУслуги».

Также здесь можно упомянуть и систему «умного городского паркинга»: ведь использование сенсоров для определения наличия свободных мест, предоставления информации в режиме реального времени о доступных парковочных местах очень помогает водителям быстро припарковаться на перехваточных парковках или/и найти место в загруженных частях города.

ОБСУЖДЕНИЕ

Можно сделать промежуточный вывод, что цифровизация в управлении городом помогает создать более удобную и устойчивую городскую среду, к чему стремятся правительства многих стран. Внедрение сенсоров, датчиков, анализ полученных с них данных дает возможность улучшить качество жизни горожан и повысить эффективность использования ресурсов. Как приятный «бонус», все это позволяет сделать среду жизни граждан более экологичной, решить вопрос, который стал «зубной болью» многих правительств: вопрос экологизации существования людей в городе. Ведь снижение количества пробок автоматически снижает и количество выбросов углекислого газа в воздух, а включение городского освещения по сигналу от сенсора дает экономию электричества из-за снижения количества потребленных киловатт, потому что лампочки не горят зря.

Для устранения данных проблем предлагается использование нанотехнологий, что позволит придавать обычным строительным материалам новые уникальные свойства. Появление нанотехнологий и их применение может решить проблему энергосбережения в строительной области [3, 16].

Кроме того, нанотехнологии не только позволяют получать новые продукты с уникальными свойствами, но и повышают эффективность используемых материалов в строительстве [14].

В данной связи ключевым вопросом для определения места применения нанотехнологий является изыскание их возможности встраивания в систему цифровизации управления городом, которая итак уже имеет применение множества инноваций и новых технологий [17], которые помогают оптимизировать работу городских служб и повышать качество жизни горожан. Некоторые из них включают:

- Интернет вещей (IoT). Под этим понимается внедрение сети устройств, оборудованных сенсорами и связанных с Интернетом, что позволяет собирать информацию и анализировать различные аспекты городской инфраструктуры. Освещение, транспорт, управление вывозом мусора и многое другое сегодня в городах подвергаются оптимизации.
- Большие данные (BigData) и аналитика также используются в городах. Сбор и анализ больших объемов данных помогают городским службам принимать обоснованные решения, делая жизнь людей в чем-то проще и дешевле. Сюда же можно отнести и применение Blockchain-технологий. Применение блокчейн-технологий позволяет обеспечить безопасность и целостность данных. С помощью их улучшается обмен информацией, транзакции городских служб.
- Искусственный интеллект в цифровом управлении городом позволяет автоматизировать процессы, оптимизировать планирование и прогнозирование. Он также используется в управлении трафиком и обеспечении безопасности [12, 17].

В общем и целом, внедрение «умных» городских систем, таких как управление транспортом и освещением, системы энергоэффективности делают управление городом более эффективным. А системы контроля здоровья, которые внедрены в поликлиниках, делают жизнь граждан безопаснее. Но особенно быстрыми темпами сегодня происходит внедрение так называемых «цифровых двойников» в строительстве. Они представляют собой виртуальное представление физического объекта, например, здания, созданное с использованием цифровых технологий. «Цифровой двойник» может включать в себя подробную информацию о конструкции: о материалах постройки, системах кондиционирования, водоснабжения и фильтрации и иных процессах, связанных с данным строением. В более детальном варианте «цифровой двойник» позволяет детализировать каждый элемент здания, вплоть до комнаты.

Особо отметим, что при использовании BIM-технологий на этапе проектирования, информация

может быть эффективно использована на этапе эксплуатации объекта. Повышение стоимости объекта может быть достигнуто путем внедрения цифрового двойника, который объединяет данные всех систем на объекте и содержит только актуальную информацию. Цифровой двойник может быть использован для моделирования различных условий эксплуатации здания и таким образом увеличить его капитальную стоимость при продаже. Цифровой двойник точно воспроизводит форму и действия оригинала и синхронизирован с ним.

На этапе проектирования часто возникает необходимость создания BIM-модели, которая служит основой для создания цифрового двойника. К ней добавляется информация о текущем состоянии объекта и получается цифровой двойник:

- на этапе стройки — о реальном процессе возведения объекта и решениях, которые не были заложены в изначальном проекте;
- на этапе эксплуатации — данные о текущем состоянии и об изменениях конструкций после сдачи объекта, об установленном оборудовании и его состоянии, о статусе работы датчиков и умных устройств.

Таким образом, «цифровой двойник» в строительстве применяется на разных стадиях строительного проекта. Он дает возможность инженерам и строителям взаимодействовать с объектом в виртуальной среде, моделируя различные ситуации для принятия более точных решений [5, 18, 20].

«Цифровой двойник» в строительстве может быть создан с использованием различных технологий. И это не только программное обеспечение. Например, технология Building Information Modeling (BIM), а также — комплексное 3D-сканирование, датчики IoT, аналитика данных. Созданный «цифровой двойник» предоставляет ценную информацию для оптимизации строительства. Самые эффективные инструменты для оптимизации процессов строительства и улучшения эффективности и качества проектов подразумевают автоматизацию строительных процессов. Автоматизация обычно происходит с использованием специализированных программ: например, это PlanGrid и Procore. Специалисты автоматизируют различные задачи, включая управление документацией, отслеживание изменений, обновлений проекта, управление доставкой материалов. Обновляются различные процессы, позволяющие сократить время и улучшить качество работ при строительстве здания.

Подчеркивая роль нанотехнологий, следует отметить, что, несмотря на то, что они активно внедряются в строительную отрасль, пока их доля не превышает 1%. Но на них возлагаются большие надежды, поскольку наноматериалы способны не только улуч-

шить качество объектов, но и сократить потребление ресурсов.

Использование «цифрового двойника» здания при строительстве с перспективой применения нанотехнологий имеет много преимуществ, которые мы перечислим на рис. 1.

«Цифровой двойник» в строительстве выполняет ряд важных функций. Эти функции улучшают процессы и результаты проектов [11, 12]. Мы перечислили эти функции на рис. 2.

«Цифровой двойник» в строительстве содержит ценную информацию для специалистов. Исходя из полученной информации, строители могут внедрять инструменты для оптимизации процессов и повышения качества проектов. Эти инновации

в конечном итоге сокращают затраты, снижают риски и улучшают эффективность строительства в целом [4, 19].

Если говорить об эксплуатации дома после его сдачи, то нужно сказать, что «цифровой двойник» в управлении домом представляет собой виртуальную копию реального дома, которая создана с помощью цифровых технологий и показывает основные «узлы» дома, с учетом сроков проверки и замены ключевых элементов.

Виртуальная копия дома не просто создается с помощью компьютерного моделирования, но и включает в себя точные размеры, форму, расположение комнат, окон и дверей, а также параметры отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха.

Стадия «Проектирование». Цифровой двойник здания позволяет архитекторам и инженерам создавать и визуализировать модели здания, исследовать различные варианты и принимать информированные решения до начала фактического строительства. Это позволяет сократить количество ошибок и улучшить качество проекта.

Стадия «Строительство». Цифровые двойники здания могут использоваться для планирования и координации процессов строительства, установки оборудования и расстановки материалов. Это помогает оптимизировать процессы, сократить время строительства и улучшить координацию между различными командами.

Стадия «Управление проектом». Цифровые двойники здания можно использовать для ведения учета изменений, обновлений и документации проекта. Это помогает управлять проектом более эффективно, отслеживать прогресс работ и вносить необходимые изменения.

Стадия «Эксплуатация и обслуживание». Цифровой двойник здания может быть использован для управления и обслуживания здания после его строительства. Он может служить источником информации о системах здания, оборудовании, энергоэффективности и других характеристиках, что помогает оптимизировать процессы обслуживания, улучшить эффективность работы здания и снизить затраты на обслуживание.

Стадия «Реновация и обновление». Цифровые двойники здания позволяют проектировать и внедрять реновационные проекты более эффективно. Они помогают визуализировать изменения, анализировать влияние и осуществимость различных вариантов реновации, а также предоставляют точную информацию о существующих системах и структурах здания.

Рис. 1. Преимущества использования «цифрового двойника»

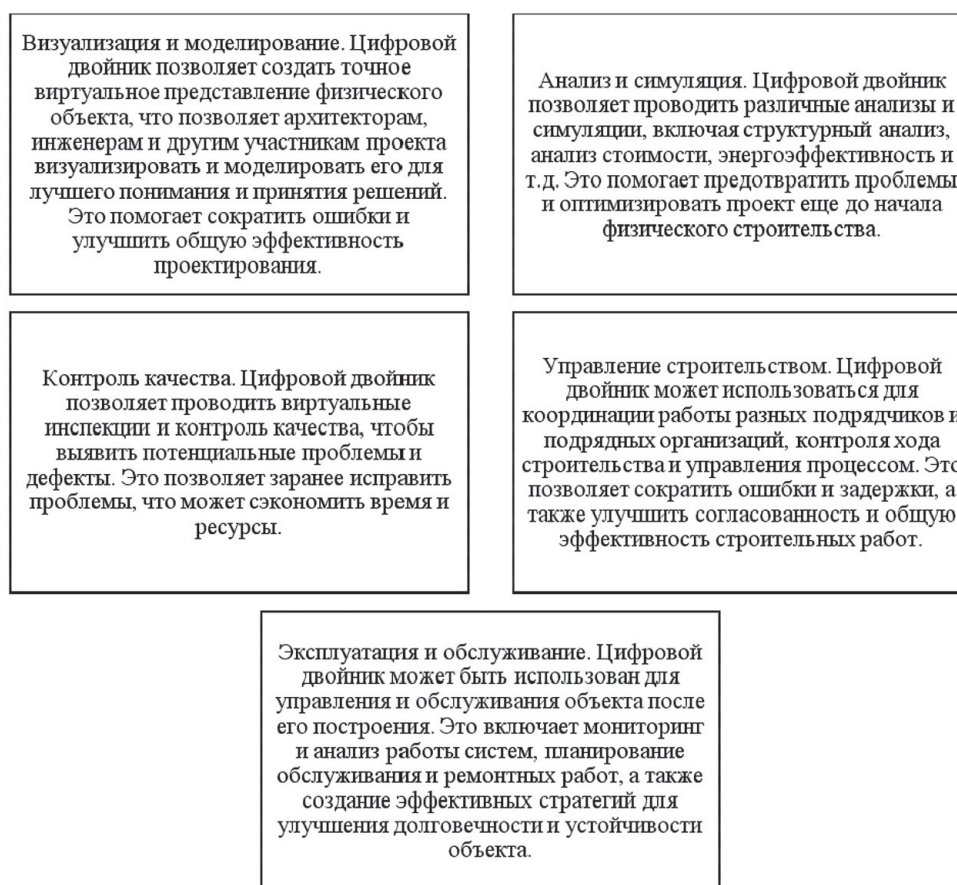


Рис. 2. Функции использования «цифрового двойника» в строительстве

Иногда она может детализироваться и до включения таких элементов, как мебель, электроприборы и освещение [18, 20].

«Цифровой двойник» здания «взаимодействует» с физическими устройствами и системами, установленными в доме. В идеале он даже может управлять различными видами техники. Так как «цифровой двойник» связан с устройствами «умного дома» (сегодня в него включаются системы освещения, отопления и кондиционирования воздуха, системы безопасности, аудио-видео оборудование и другие устройства, управляемые через сеть), то он анализирует данные с их физических аналогов. После анализа система «умного дома» предлагает оптимальные решения для управления домом, учитывая потребности его обитателей, а также уже собранную статистику пользования ключевыми системами. «Цифровой двойник» за счет этого автоматизирует рутинные задачи, может контролировать энергопотребление в доме. Также, если это предусмотрено, то он создает персональные сценарии для повышения комфорта в здании.

«Цифровой двойник» в управлении домом создается на основе различных технологий. Сегодня

это интернет вещей (IoT), искусственный интеллект (ИИ) и аналитика данных. При создании «цифровых двойников» зданий применяются различные программы и технологии:

BuildingInformationModeling (BIM). Они детализируют процесс создания и управления цифровой моделью здания. К классу этих BIM программ относятся AutodeskRevit, ArchiCAD и BentleyMicrostation [2, 10].

Очень популярная технология 3D-моделирования и визуализации. Сюда относятся такие программы, как SketchUp и AutoCAD. Они позволяют создавать трехмерные модели зданий, которые потом специалисты используют для визуализации и анализа [6, 13].

Реже используют геоинформационные системы (ГИС). Этот класс программ позволяет пользователю создавать и анализировать пространственные данные зданий: информацию о местоположении, геометрию. Сюда относят EsriArcGIS и QGIS.

Есть и специальные системы управления строительством, или ConstructionManagementSystems. Это, к примеру, программы Procure и PlanGrid. Они применяются для цифрового управления строительного процесса на всех этапах, включая планирование, бюджетирование, работу с сотрудниками [8, 9].

С учетом изложенного, предлагается использовать следующий алгоритм создания информационной инфраструктуры цифрового двойника здания в строительной сфере (рис. 3).

Для создания дополненной реальности при взаимодействии с «цифровым двойником» здания следует использовать такие инструменты, как Unity и UnrealEngine. Дополненная реальность способствует визуализации при работе с «цифровым двойником».

Обобщая охарактеризованные подходы, автором статьи предлагается следующая методология создания цифрового двойника в строительной сфере (рис. 4).

Предложенная методология создания цифрового двойника позволяет в графическом виде представить поэтапное проектирование данного процесса (рис. 5).

В каждом конкретном проекте выбирают разные программы. Выбор зависит от запросов строителей и особенностей проекта, а также от доступных ресурсов и необходимого уровня точности при детализации «цифрового двойника» объекта.

Кроме того, особо отметим, что во время эксплуатации здания цифровой двойник поможет управляющей компании делать точные прогнозы при организации и проведении капитальных работ.

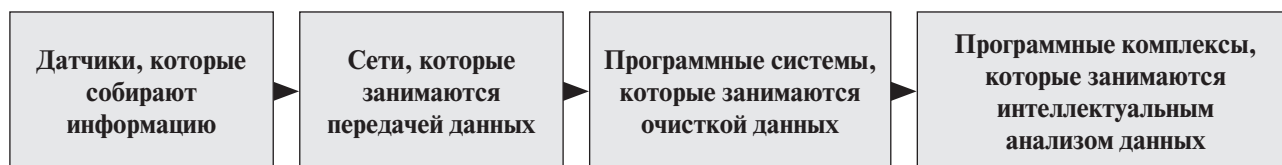


Рис. 3. Алгоритм создания информационной инфраструктуры цифрового двойника здания в строительной сфере

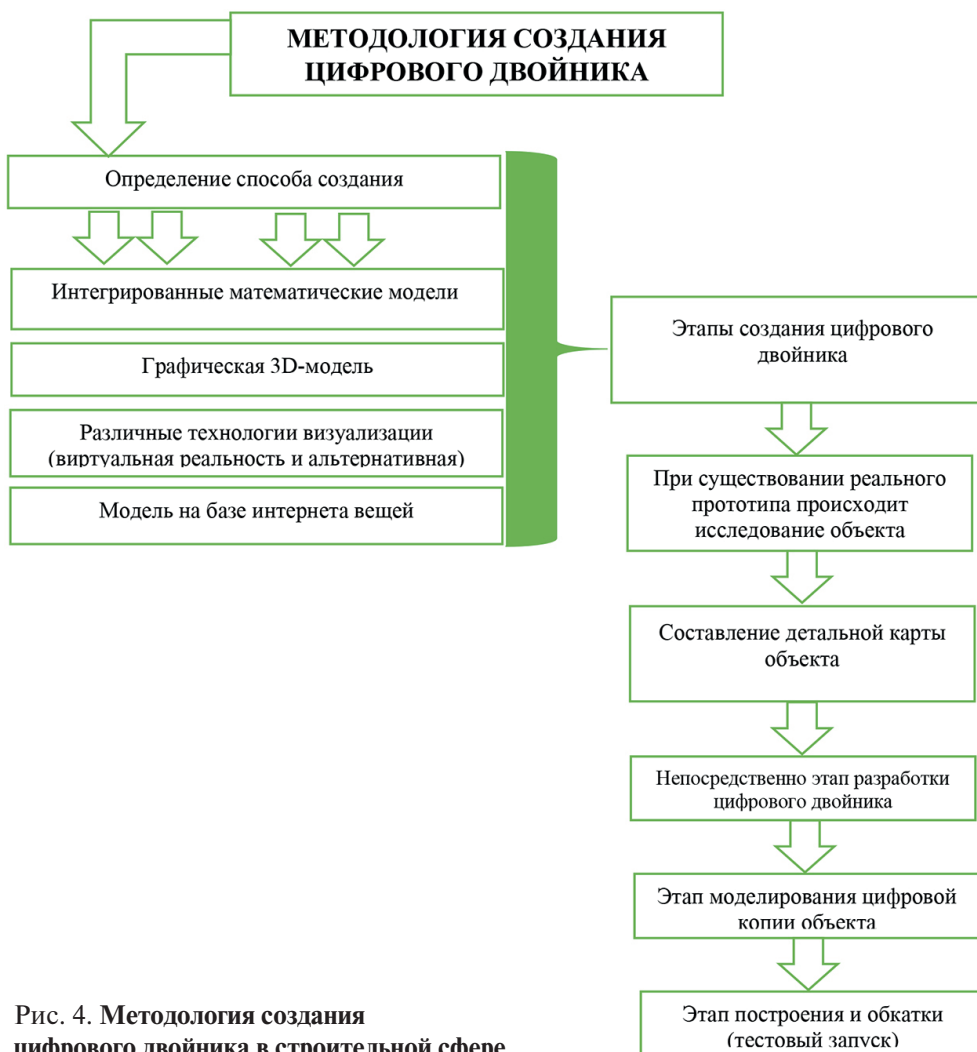


Рис. 4. Методология создания цифрового двойника в строительной сфере

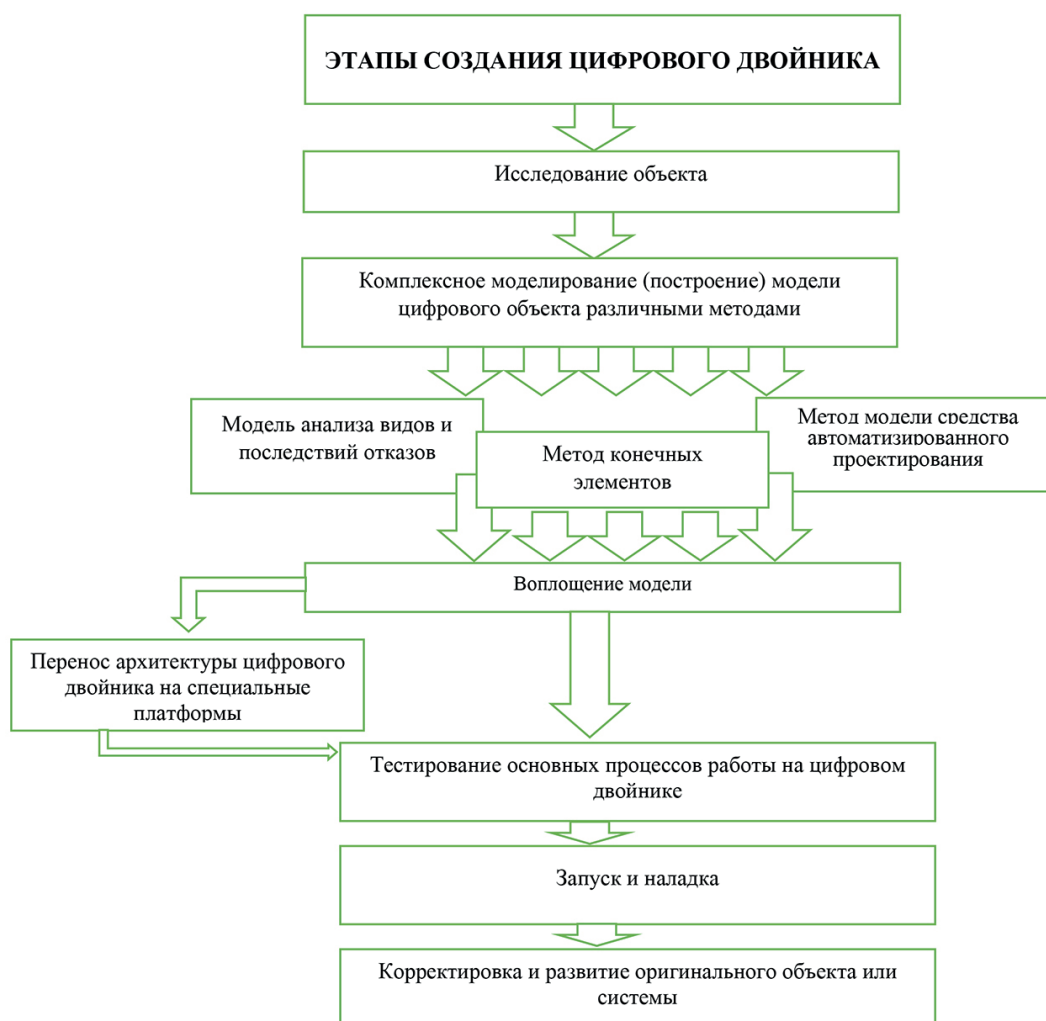


Рис. 5. Поэтапное проектирование процесса создания цифрового двойника

Можем сделать вывод о том, что, внедрив технологию цифровых двойников, можно решать ряд ключевых задач, таких как:

- проектировать и строить здания сразу с учетом различных сценариев движения людей;
- заранее тестировать температуру и влажность в помещении;
- внедрять бесконтактные интерфейсы и робототехнику;
- обнаруживать проблемы до того, как здание будет введено в эксплуатацию;
- снизить финансовые и организационные риски;
- повысить конкурентоспособность и прибыльность бизнеса;
- планировать развитие компании;
- повысить лояльность клиентов за счет прогнозирования потребительских запросов к зданию;
- рассчитать возможность возникновения чрезвычайных ситуаций и вовремя среагировать, чтобы спасти людей.

ВЫВОДЫ

Итак, система «цифровой город» в мегаполисах сегодня может предоставлять такие возможности, как беспроводной доступ в Интернет, электронное правительство, электронные платежи, интеллектуальные системы управления трафиком, а также «умные здания» или систему «умный дом». Мониторинг и управление окружающей средой, которые улучшают качество жизни горожан и делают город более уютным, был бы без этой системы неполным.

Цифровизация в управлении городом позволяет анализировать работу разных городских систем, а «умный дом» делает все то же самое, но на уровне дома: проверяет энергоснабжение и систему кондиционирования, следит за обеспечением безопасности и управлением отходами. Эта система сначала производит сбор данных, затем проводит их анализ. Это позволяет принимать более обоснованные решения касательно эксплуатации недвижимости.

Считаем, что разработку цифрового двойника активов для эффективного управления жизненным циклом объекта недвижимости следует проводить на основе цифрового двойника проекта строительства актива, на этапе сдачи актива в эксплуатацию.

Изучение порядка внедрения и уровней зрелости информационного моделирования показало, что необходимо создание комплекса технологических, экономических и организационных изменений для успешного переходного процесса к использованию BIM-технологий. Одним из приоритетных направлений является разработка организационно-экономического механизма, основанного на принципах стандартизации и учете возможного экономико-технологического потенциала компании при обосновании стратегий информационного моделирования.

Для достижения эффективного контроля над недвижимостью необходимо иметь информационную модель активов, которая отражает текущее состояние физического актива. Важно своевременно вносить все изменения и актуальную документацию об активе в информационную модель активов в процессе эксплуатации недвижимости, включая техническое обслуживание, ремонт, реконструкцию и модернизацию. Данный подход обеспечивает эффективное управление жизненным циклом недвижимости. Использование системы цифрового двойника активов позволяет добиться экономии средств, снижения убытков и получения наибольшей отдачи от расходов при управлении недвижимостью.

Решающую роль в улучшении обмена информацией между структурными подразделениями организации и ее управленческим аппаратом играет внедрение цифрового двойника активов для эффективного управления жизненным циклом объекта недвижимости. Благодаря этому сбор точной базы данных, необходимой для работы над проектом, становится возможным. Более строгий контроль временных и финансовых рамок выполнения работ обеспечи-

вается с помощью инструментов цифрового двойника активов.

Предлагаемый состав необходимых показателей (описательные вехи, характеризующие проект в общих чертах; документарная база, лежащая в основе проекта главная идея проекта; сроки воплощения проекта в жизнь; проблемные участки проекта; рыночная динамика; территориальные особенности; характеристики земельного участка; цена земли; финансовая смета; возможности уменьшения расходов по каждой статье и их оптимизации; возможности повышения надежности проектных операций и минимизации рисков; прогнозные показатели возможной прибыли; стратегия движения денежных потоков; величина налоговой нагрузки) в полной мере соответствует намеченной цели процесса оценки эффективности фактической реализации реализуемой на практике инвестиционной политики компании, так как в полной мере отражает совершенно все стороны осуществляемого инвестиционного процесса в компании.

Использование «цифрового двойника» здания на разных этапах жизненного цикла строительства способствует более точному управлению проектом, что повышает эффективность и качество строительства, снижая риски и затраты. «Цифровой двойник» визуализирует проект, давая возможность проверить его несоответствие всем требованиям. Имея под рукой такой макет, строители и архитекторы могут выявить потенциальные проблемы еще до физического строительства (например, с устойчивостью). На стадии возведения он применяется для управления процессом строительства, контроля качества и для координации работы подрядчиков. Примеров применения «цифрового двойника» в управлении домом после его сдачи является система «умный дом», где каждое устройство может быть связано с «цифровым двойником» для обмена данными и управления. Все это позволяет оптимизировать работу объекта недвижимости и предсказывать потребности жильцов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Указ Президента Российской Федерации «О модернизации строительной отрасли и повышении качества строительства» от 19.07.2018 № Пр-1235: Официальный интернет-портал правовой информации. URL: <https://minstroyrf.gov.ru/press/tsifrovuyu-platformu-obedinyayushchuyu-informatsionnye-sistemy-v-oblasti-stroitelstva-sozdadut-k-202/> (дата обращения 05.02.2024).

2. BIM-технологии в России. URL: <https://bim-info.ru/articles/bim-tekhnologii-v-rossii/> (дата обращения 05.02.2024).

3. Веселова К.А. Нанотехнологии и перспективы их применения в строительстве // Инженерные исследования. 2021. № 1 (1). С. 26–32.

4. Важнин О.В. Цифровизация как путь повышения эффективности строительных проектов / О.В. Важнин // Студент года 2019: сборник статей Международного научно-исследовательского конкурса: в 3 ч., Петрозаводск, 17 ноября 2019 года. – Петрозаводск: Международный центр научного партнерства «Новая Наука», 2019. С. 155–159.
5. Деменев А.В., Артамонов А.С. Информационное моделирование при эксплуатации зданий и сооружений // Науковедение. 2015. Т. 7. № 3. С. 1–9.
6. Зиганшин М.Г. «Информационное моделирование в отоплении и вентиляции». – 2-е изд. Казань: Казанский государственный архитектурно-строительный университет. 2019. 352 с.
7. Как применяют нанотехнологии в строительстве URL: <https://rg.ru/2023/10/09/reg-szfo/kak-primeniajut-nanotehnologii-v-stroitelstve.html?ysclid=lt97q3emg7822435961&erid=4CQwVszH9pUmpcrCxJy> (дата обращения 05.02.2024).
8. Кирколуп Е.Р. Учебное пособие «Информационное моделирование объектов строительства». Барнаул: АлтГТУ, 2020. 67 с.
9. Кокорев Д.С. Цифровые двойники: понятие, типы и преимущества для бизнеса / Д.С. Кокорев, А.А. Юрин // Colloquium-Journal. 2019. № 102 (34). С. 101–104.
10. Королев Д.С. BIM-технологии при эксплуатации зданий и сооружений. Внедрение технологии информационного моделирования в сфере ЖКХ / Д.С. Королев, А.В. Липатова // Master'sJournal. 2019. № 2. С. 56–68.
11. Лаврова А.В. Значение BIM-модели для российских служб эксплуатации здания / А. В. Лаврова. // Молодой ученый. 2023. № 21 (468). С. 96–97.
12. Лаврова А.В. Цифровой двойник здания / А.В. Лаврова // Молодой ученый. 2023. № 23 (470). С. 34–36.
13. Манин П. Цифровой двойник объекта для стадии эксплуатации // СОК. 2022. № 1. С. 26–27.
14. Нанотехнологии в строительстве. URL: <https://dzen.ru/a/YZQRwonowmUXrunk> (дата обращения 05.02.2024).
15. Наноматериалы в строительстве: что уже используют и за чем будущее. URL: <https://plus-one.ru/manual/2022/04/08/nanomaterialy-vstroitelstve?ysclid=lt977ub5ic598418143> (дата обращения 05.02.2024).
16. Стрельченко О.В., Саньков П.Н. Использование нанотехнологий в строительстве, их виды, перспективы и безопасность применения. URL: <https://scienceforum.ru/2016/article/2016024354?ysclid=lt97nlf9d638055905> (дата обращения 05.02.2024).
17. Цифровой двойник. URL: <https://www.tadviser.ru/index.php/> (дата обращения 05.02.2024).
18. Хоревич В. В. Цифровой двойник здания на стадиях проектирования и эксплуатации: Материалы 79-й научно-практической конференции студентов Минска, 20 апреля 2023 г. // Белорусский национальный технический университет; сост.: Е.С. Голубцова, А.Н. Шавель. Минск БНТУ, 2023. С. 765–769.
19. Цифровое Строительство. URL: <https://digital-build.ru/czifrovoj-dvojniki-zdaniya-kak-tehnologiya-pri-menyatsya-v-stroitelstve/> (дата обращения 05.02.2024).
20. Черникова А.А. Информационное моделирование на стадии эксплуатации здания / А.А. Черникова. // Молодой ученый. 2022. № 49 (444). С. 66–68.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Котляревская Алена Валерьевна – кандидат технических наук, доцент, департамент строительства, Российский университет дружбы народов, Москва, Россия, elinka2205@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5192-0550>

Клименко Константин Евгеньевич – аспирант, департамент строительства, Российский университет дружбы народов, Москва, Россия, kos-x@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-1063-4627>

ВКЛАД АВТОРОВ

Котляревская А.В. – научное руководство, обоснование концепции исследования формулирование идеи, исследовательских целей и задач, редактирование исходного текста, формулирование итоговых выводов.

Клименко К.Е. – литературный обзор, сбор и систематизация данных, разработка методологии исследования, формулирование исследовательских целей и задач, написание исходного текста статьи, формулирование промежуточных выводов, оформление итогового текста статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 11.03.2024; одобрена после рецензирования 05.04.2024; принята к публикации 11.04.2024.

PUBLICATION ETHICS AND PREVENTION OF MALPRACTICE PUBLICATION

Compliance requirements of publication ethics in the preparation and publication of the journal Science Editor and Publisher apply to all members of the publishing process, i.e., authors, editors, reviewers, and the publisher of the journal. The editorial board monitors compliance with the ethics requirements based on the manuals prepared by international specialized organizations, associations and publishers, as well as the Association of Science Editors and Publishers. The main standards relied on by the journal «Nanotechnologies in construction» are those developed by the Committee on Publication Ethics ([Committee on Publication Ethics](#)) in the United Kingdom, by the [publisher Elsevier](#) (Netherlands), and other non-Russian editorial associations and information systems, as well as the [declaration of «Ethical Principles of Scientific Publications»](#), adopted by the Association of Science Editors and Publishers (Russia).

The responsibility of the authors of material for the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The author submits materials for review, which have not been previously published. If the article is based on previously published material which are not academic articles or based on materials presented on the Internet, the author should notify the editorial staff of the journal.
2. The author does not submit the same article to different journals for review.
3. All co-authors consent to the submission of their articles to the journal.
4. The author should inform the editorial staff about a potential conflict of interest. In the case of the absence of any competing interests the author should claim that by writing «Author declare the absence of any competing interests» in the paper.
5. The author takes the necessary steps to ensure the correctness of citations in the submitted article.
6. The list of authors included only individuals who have made significant contributions to the research.
7. The author correctly cites his or her previous work as to avoid self-plagerism in the manuscript and the artificial increase of volume of publications (salami-slicing).
8. The author, who is acting as the contact with journal, informs all other co-authors of all changes and suggestions from the editorial staff, and does not make decisions regarding the article alone without the written consent of all co-authors.
9. The author properly corresponds with the reviewer through contact with the editor and responds to comments and observations if they arise.
10. If necessary, the authors either adjust the data presented in the article, or refute them.

Responsibility of the editors of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editors are personally and independently responsible for the content of the materials published and recognize that responsibility. The reliability of the work in question and its scientific significance should always be the basis in the decision to publish.
2. The editors of the journal can check the materials with anti-plagiarism system «Antiplagiat» detecting borrowed fragments to provide copyright protection.
3. The editors make fair and objective decisions, regardless of any commercial considerations and provide a fair and efficient process for the independent review.
4. The editors evaluate manuscripts' intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religion, origin, nationality, and/or the political preferences of the authors.
5. The editors do not work with articles for which they have a conflict of interest.
6. The editors resolve conflict situations arising during the editorial process, as well as use all available means to resolve these situations.
7. The editors of the journal publish information concerning corrections, rebuttals, and review articles in case the need arises.
8. The editors of the journal do not publish the final version of the article without the consent of the authors.

The responsibility of the reviewers of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The reviewer evaluates his or her own availability before the examination of the manuscript and accepts materials for review only if the reviewer is able to allow for sufficient time as to ensure the quality his or her work.

2. The reviewer must use the form created by the editors and delivered with paper. The reviewer may give extended review.

3. The reviewer notifies the editorial staff of any conflict of interest (if one exists) before the start of the review of the paper.

In the case of the absence of any competing interests the reviewer should claim that by writing «The reviewer declares the absence of any competing interests» in the review.

4. The reviewer does not send information about the article and or any of the data contained within the article to any third party.

5. The reviewer does not use the information obtained from the article for any personal and or commercial purposes.

6. The reviewer does not make conclusions about the quality of the article on the basis of subjective data, e.g. the personal relationship to the author, gender, age, religion, etc.

7. The reviewer uses only proper and appropriate language and explanations in respect to the articles, avoiding any personal remarks.

The responsibility of the publisher of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The publisher not only supports scientific communication and invests in the process, but is also responsible for complying with all current guidelines and standards for publishing scientific work.

2. The publisher does not affect the editorial policy of the journal.

3. The publisher provides legal support to the journal if necessary.

4. The publisher provides for the timely release of futures issues of the journal.

5. The publisher publishes changes, explanations, and recalls articles that have been identified to contain scientific misconduct and or critical errors.

The responsibility of the editor-in-chief of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editor-in-chief is responsible for making a decision which of submitted papers are to be published in the journal. This decision always must be based on the examination of paper reliability and its importance for scientists and readers. The editor-in-chief may be guided by methodical recommendation elaborated by the editorial board of the journal. He also may take into account legal requirements, such as exclusion of libel, infringement of copyright and plagiarism. When making decision on the publication, the editor-in-chief may consult with the members of editorial board, reviewers.

2. The editor-in-chief evaluates submitted papers by the intellectual content, regardless of the race, sex, sexual preference, religion, ethnic origins, citizenship and political views of the author.

3. The editor-in-chief, editorial staff, members of the editorial board must not disclose information on the submitted manuscript to the third person except for the author, reviewers, potential reviewers, and the publisher.

4. The information contained in the submitted paper cannot be used in the paper of the editor-in-chief, members of the editorial board without author's written permission. Confidential information or ideas obtained during review must be kept in secret and must not be used for self-profit.

5. The editor-in-chief should not review the paper if there is a conflict of the interests evolving from competition, cooperation or other relations with someone from the authors, companies and organizations which are related to the paper.

6. The editor-in-chief should ask all authors to present information on the certain competitive interests and publish corrections if the conflict of the interests has been revealed after the publication. If necessary another appropriate action such as publication of disproof or expression of a concern can be performed.

7. The editor-in-chief should take reasoned and prompt measures if he gets complaints of ethnic character in respect to the submitted manuscript or issued paper, contacting with the editors and publisher.

Complaints and appeals handling

In the case of incoming complaints and appeals a commission is formed. The commission can consist of the publisher, the editor-in-chief, deputy editor-in-chief, members of editorial council, authors and specialists which are competent in the considering subjects.

An investigation is held and the results of it are reported to all interested parties. According to laws, if it is necessary, the materials are delivered to competent state bodies.

Policy of disclosure and conflicts of interest /competing interests

Unpublished data from manuscripts submitted for consideration can not be used for personal research without the expressed written consent of the author.

Information or ideas obtained through peer review and related activities, which potentially can be beneficial to any party other than the author, must be kept confidential and not be used for personal gain.

The editors and reviewers should not participate in the examination of manuscripts in the event of a conflict of interest that is a result of any competitive, cooperative, and or other interactions and relationships with any of the authors, companies, and or other organizations involved in the creation or presentation of the works.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility

The journal papers (metadata of papers) are available for free access at the journal's website and at the websites of different citation systems (data bases).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons CC-BY «Attribution». This kind of license allows other people to distribute, edit, correct and base on the work of the authors, even with commercial purpose, while the authors mention them as co-authors. The license is recommended to distribute widely and use licensed materials.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility are aimed at providing «transparent» science and transparency is a guarantee of high-quality research and innovations.

Ethical oversight of the published materials

The publisher and the editor-in-chief should deal with protection of reputation of the published materials by studying and evaluating claimed or potential delinquency (research, publications, reviews and editorial activities) jointly with scientific community.

That means interaction with the author of the manuscript and detailed consideration of the complaints or declared reclamations. To detect such delinquencies as plagiarism, the editor must use proper license software or systems.

If the editor-in-chief obtains proved evidence of delinquency, he must inform the publisher and the members of editorial council about this, as well as immediately notify the author about necessity to correct the paper or paper retraction (in dependence on the situation).

Derivation and plagiarism

During the consideration of an article, the editorial staff of the journal «Nanotechnologies in construction» may conduct a verification of the submitted materials with the help the Anti-plagiarism system. In the case of the discovery of multiple incidents of content matching, the editorial staff acts in accordance with the rules of COPE.

Intellectual property

The editors should carefully deal with the issues concerning intellectual property and interact with the publisher when settling the cases of probable delinquencies and agreements on intellectual property protection.

The editors aside from using plagiarism detecting tools can also:

- support the authors whose copyright was infringed or those who suffered from plagiarism;
- cooperate with the publisher to protect copyright and to pursue infringer (for example, by applying for paper retraction or removing materials from websites).

Discussion of the papers published in the journal. Corrections made after publication

The editors must be open for the researches that oppose the papers published earlier in the journal; to encourage and to be ready to consider valid criticism of the papers published in the journal.

The authors of the criticized works should have an opportunity to respond the criticism. The papers describing only negative results can also be published.

Preprint and postprint policy

During the submission process, the author must confirm that the article has not been published and or accepted for publication in any other journal. When citing articles published in the journal «Nanotechnologies in construction», the publisher requests the authors to provide a link (the full URL of the material) to the official website of the journal.

Articles, which have been previously posted by the author on personal and or public websites that have no relationship to any other publishers, are allowed to be submitted to the journal.

On the procedure in case of abusive practice (infringement)

Publisher, editor-in-chief, each member of editorial staff member of editorial board, author, reviewer or reader must comply journal's Publication Ethics and are obliged to report any known facts concerning committed or potential infringement.

The journal's editors immediately launch investigation on all messages that state abusive practice (infringements). If the information is confirmed, the measures to eliminate claimed abusive practice (infringements) will be taken. According to legislation, all materials, if it is necessary, are referred to proper state bodies.

In response to all author's claims the editors give full and substantiated replies and make great efforts to resolve any conflicts.

ЭТИКА НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Требования соблюдения публикационной этики при подготовке и издании журнала «Нанотехнологии в строительстве» касаются всех участников редакционно-издательского процесса – авторов, редакторов, рецензентов и издателя, создающих этот журнал. Редакция журнала следит за выполнением требований этики, опираясь на руководства, подготовленные зарубежными профильными организациями, ассоциациями и издательствами, а также Ассоциацией научных редакторов и издателей. Основными документами, на которые опирается редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве», являются разработки Комитета по публикационной этике ([Committee on Publication Ethics](#)), Великобритания, [издательства Elsevier](#) (Нидерланды) и других зарубежных редакторских ассоциаций и информационных систем, а также [Декларация «Этические принципы научных публикаций»](#), принятая Ассоциацией научных редакторов и издателей (Россия).

Ответственность авторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Автор отправляет на рассмотрение статью, материалы которой ранее не были опубликованы. Если статья основана на ранее опубликованных материалах не статейного характера или материалы представлены в Интернете, следует уведомить об этом редакцию журнала.
2. Автор не отправляет на рассмотрение одну статью в разные журналы.
3. Все соавторы согласны на представление статьи в журнал.
4. Автор уведомляет редакцию о потенциальном конфликте интересов. Об отсутствии конфликта интересов автор указывает в статье – «Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».
5. Автор предпринимает необходимые меры, чтобы убедиться в корректности представленных в статье цитирований.
6. В список авторов включаются только лица, внесшие значительный вклад в проведение исследования.
7. Автор корректно цитирует свои предыдущие работы и избегает самоплагиата в рукописи и искусственно-го увеличения объема публикаций (*salami-slicing*).
8. Контактный автор уведомляет своих соавторов обо всех изменениях и предложениях со стороны редакции журнала и не принимает решений относительно статьи единолично, без письменного согласия всех соавторов.
9. Автор корректно ведет переписку с рецензентом через редактора и отвечает на комментарии и замечания, если они возникают.
10. При необходимости авторы корректируют представленные в статье данные или опровергают их.

Ответственность редакторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Редакторы журнала самостоятельно и независимо несут ответственность за содержание публикуемых материалов и признают эту ответственность. Достоверность рассматриваемой работы и ее научная значимость всегда должны лежать в основе решения о публикации.
2. Редакторы журнала могут проверить полученные материалы в системе [Антиплагиат](#) по обнаружению заимствований, способствуя защите авторского права.
3. Редакторы принимают честные и объективные решения независимо от коммерческих соображений и обеспечивают честный и эффективный процесс независимого рецензирования.
4. Редакторы оценивают интеллектуальное содержание рукописей вне зависимости от расы, пола, сексуальной ориентации, религиозных взглядов, происхождения, гражданства или политических предпочтений Авторы.
5. Редакторы не работают со статьями, в отношении которых у них есть конфликт интересов.
6. Редакторы журнала разрешают конфликтные ситуации, возникающие в процессе работы, и используют для их разрешения все доступные средства.
7. Редакторы журнала публикуют информацию об исправлениях, опровержениях и отзывах статей в случае возникновения такой необходимости.
8. Редакторы журнала не публикуют конечный вариант статьи без его согласования с авторами.

Ответственность рецензентов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Рецензент оценивает свою занятость перед согласием на экспертизу рукописи и соглашается на рецензирование только при наличии достаточного времени на качественную работу.

2. Рецензент использует разработанную редакцией журнала форму, которую он получает вместе со статьей. Рецензент вправе дать более расширенную рецензию.

3. Рецензент предупреждает редакцию о наличии конфликта интересов (если он возник) до начала работы со статьей.

Об отсутствии конфликта интересов рецензент указывает в рецензии – «Рецензент заявляет об отсутствии конфликта интересов».

4. Рецензент не передает сведения о статье и данные, которые в ней содержатся, третьим лицам.

5. Рецензент не использует информацию, полученную из статьи, в личных и коммерческих целях.

6. Рецензент не делает выводов о качестве статьи на основе субъективных данных: личного отношения к автору, его пола, возраста, вероисповедания.

7. Рецензент использует только корректные выражения и объяснения в отношении статьи, не переходит на личности.

Ответственность издателя журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Издатель не только поддерживает научные коммуникации и инвестирует в данный процесс, но также несет ответственность за соблюдение всех современных рекомендаций в публикуемой работе.

2. Издатель не влияет на редакционную политику журнала.

3. Издатель оказывает юридическую поддержку редакции журнала при необходимости.

4. Издатель обеспечивает своевременность выхода очередных выпусков журнала.

5. Издатель публикует правки, пояснения и отзывает статьи, в которых были выявлены нарушения научной этики или критические ошибки.

Ответственность главного редактора журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Главный редактор отвечает за принятие решения о том, какие из представленных в редакцию журнала работ следует опубликовать. Это решение всегда должно приниматься на основе проверки достоверности работы и ее важности для исследователей и читателей. Главный редактор может руководствоваться методическими рекомендациями, разработанными редколлекцией журнала, и такими юридическими требованиями как недопущение клеветы, нарушения авторского права и плагиата. Также при принятии решения по публикации главный редактор может советоваться с членами редсовета, редколлекции, рецензентами.

2. Главный редактор оценивает представленные работы по их интеллектуальному содержанию, невзирая на расу, пол, сексуальную ориентацию, религию, этническое происхождение, гражданство или политические взгляды автора.

3. Главный редактор, сотрудники редакции, члены редколлекции не должны раскрывать информацию о представленной рукописи кому-либо другому, за исключением автора, рецензентов, потенциальных рецензентов, а также издателя.

4. Сведения, содержащиеся в представленной статье, не должны использоваться в какой-либо собственной работе главного редактора и членов редсовета и редколлекции без письменного разрешения автора. Конфиденциальная информация или идеи, полученные при рецензировании, должны храниться в секрете и не использоваться для получения личной выгоды.

5. Главному редактору следует отказаться от своего участия в рецензировании в случае, если присутствует конфликт интересов, проистекающий из конкуренции, сотрудничества или других отношений с кем-либо из авторов, компаний или учреждений, имеющих отношение к статье.

6. Главному редактору следует требовать от всех авторов журнала предоставлять сведения о соответствующих конкурирующих интересах и публиковать исправления, если конфликт интересов был разоблачен после публикации. В случае необходимости, может выполняться другое подходящее случаю действие, такое как публикация опровержения или выражения озабоченности.

7. Главному редактору следует принимать разумно быстрые меры при поступлении жалоб этического характера в отношении представленной рукописи или опубликованной статьи, имея контакт с редакцией, издателем.

Обработка жалоб и апелляций

В случае поступления жалоб и апелляций назначается комиссия, в состав которой могут входить: издатель, главный редактор, заместитель главного редактора, члены редакционной коллегии, авторы и специалисты, компетентные в рассматриваемых вопросах. Проводится расследование, результаты которого доводятся всем заинтересованным лицам. При необходимости и в соответствии с законодательством материалы передаются в соответствующие государственные органы.

Политика раскрытия и конфликты интересов/конкурирующих интересов

Неопубликованные данные, полученные из представленных к рассмотрению рукописей, нельзя использовать в личных исследованиях без письменного согласия Автора.

Информация или идеи, полученные в ходе рецензирования и связанные с возможными преимуществами, должны сохраняться конфиденциальными и не использоваться с целью получения личной выгоды.

Редакторы и рецензенты не должны участвовать в рассмотрении рукописей в случае наличия конфликтов интересов вследствие конкурентных, совместных и других взаимодействий и отношений с любым из авторов, компаниями или другими организациями, связанными с представленной работой.

Политики журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости

Статьи из журнала (метаданные статей) размещаются в открытом доступе на сайте журнала и на сайтах различных систем цитирования (баз данных). Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons CC-BY «Attribution» («Атрибуция»). Эта лицензия позволяет другим распространять, редактировать, поправлять и брать за основу произведение авторов, даже коммерчески, до тех пор, пока они указывают ваше авторство. Лицензия рекомендована для максимального распространения и использования лицензированных материалов.

Политика журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости в конечном итоге способствует более «открытой» науке, а открытость научной информации есть гарант исследований и инноваций высокого качества.

Этический надзор за опубликованными материалами

Издатель и главный редактор должны работать над защитой репутации опубликованных материалов путем изучения и оценки заявленных или предполагаемых нарушений (исследований, публикаций, рецензий и редакторской деятельности) совместно с научным сообществом.

Это включает в себя взаимодействие с автором рукописи или тщательное рассмотрение соответствующей жалобы или высказанных претензий. Для выявления таких нарушений, как плагиат, редактор должен пользоваться соответствующими лицензионными системами.

Главный редактор, получивший убедительное свидетельство нарушения, должен сообщить об этом издателю, членам редколлегии, организовав немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Заимствования и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы [Антиплагиат](#). В случае обнаружения многочисленных заимствований редакция действует в соответствии с правилами [COPE](#).

Интеллектуальная собственность

Редакторы должны внимательно относиться к вопросам, касающимся интеллектуальной собственности, и взаимодействовать с издателем при урегулировании случаев возможных нарушений законов и соглашений об охране интеллектуальной собственности.

Редакторы, кроме применения инструментов обнаружения плагиата, могут также:

- поддерживать авторов, чье авторское право было нарушено, или тех, кто стал жертвой плагиата;
- быть готовыми к совместной работе с издателем по защите авторских прав и к преследованию нарушителей (например, путём подачи запросов для отзыва статей или удаления материалов с веб-сайтов).

Обсуждение работ, опубликованных в журнале. Исправления после публикаций

Редакторы должны быть открытыми для исследований, которые оспаривают предыдущие работы, опубликованные в журнале; поощрять и с готовностью рассматривать обоснованную критику работ, публикуемых в их журнале.

Авторы критикуемых материалов должны иметь возможность ответить на критику. Работы, сообщающие только об отрицательных результатах, также могут публиковаться.

Политика размещения препринтов и постпринтов

В процессе подачи статьи автору необходимо подтвердить, что статья не была опубликована или не была принята к публикации в другом научном журнале. При ссылке на опубликованную в журнале «Нанотехнологии в строительстве» статью издательство просит размещать ссылку (полный URL материала) на официальный сайт журнала.

К рассмотрению допускаются статьи, размещенные ранее авторами на личных или публичных сайтах, не относящихся к другим издательствам.

О процедурах в случае злоупотреблений (нарушений)

Издатель, главный редактор, каждый сотрудник редакции, член редакционной коллегии, автор, рецензент и читатель обязаны соблюдать этику научных публикаций в журнале действующих законов, правил или положений и обязуются сообщать о любых известных случаях уже совершенного или потенциального злоупотребления (нарушения).

Редакцией журнала незамедлительно проводится расследование по всем сообщениям о злоупотреблениях (нарушениях) и, если информация подтверждается, принимаются меры по устранению злоупотреблений (нарушений). Если это требуется в соответствии с законодательством, материалы передаются в соответствующие государственные органы.

На все претензии авторов редакция предоставляет развернутые и обоснованные ответы, прилагая все усилия для разрешения конфликтных ситуаций.

AUTHOR GUIDELINES

Admission of articles

The authors submit to the editors:

- electronic manuscript by e-mail: info@nanobuild.ru;
- accompanying letter (the editors send the sample of the letter to the authors on demand).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); agree to publish full texts (parts or metadata) of the paper in free access in Internet at the official website of the edition (www.nanobuild.ru), citation systems (data bases). All that authors indicate in the cover letter. More details about the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) are available here <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

When submitting articles to the journal, it is presumed that:

- the work has not been previously published in any other journal;
- the article is not under consideration in any other journal;
- all co-authors consent to the publication of the article;
- there is implicit or explicit consent of the organization in which the study was conducted.

Information about the conflict of interest

The article should exclude any actual or potential conflict of interest. If there is no conflict of interest, you should write that «the author declares no conflict of interest.»

When submitting a manuscript to the journal, authors should ensure that the content of the paper corresponds the topic of the journal; the structure and the format of the paper meet the editorial requirements; all citations are properly formatted and the source of tables and figures are shown (unless otherwise indicated, it is assumed that the tables and figures created by the author).

Basic the sections of the journal:

- construction material science;
- the study of the properties of nanomaterials;
- the results of the specialists' and scientists' researches;
- manufacturing technology for building materials and products;
- international scientific and technical cooperation;
- overview of inventions in the field of nanotechnology;
- development of new materials;
- rational use of natural sources;
- efficient use of recycled resources;
- the application of nanotechnology and nanomaterials in construction;
- system solutions for technological problems;
- in related sectors;
- forums, exhibitions, conferences and events in the area of construction and nanoindustry.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; cement and other binders with mineral and organic additives; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; modification of building materials with nanofibers; disperse composite materials with nanocoating; formation of nanostructure coatings by means of laser sputtering; technologies aimed at studying nanomaterial properties; the systems of teaching the fundamentals of nanotechnologies; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original article, review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.

The structure of the paper

IN ENGLISH

NAME OF THE SECTION (In English)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In English)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In English)

Authors' first name and last name (In English)

place of employment of each author, city, country (In English)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

*Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In English):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In English)

Acknowledgments: (if available) (In English)

For citation: (In English)

Example.

For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes: production technology and applications. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(4): 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In English, number of words 3000–6000)

• INTRODUCTION

• METHODS AND MATERIALS

• RESULTS

• DISCUSSION

• CONCLUSIONS

References (In English) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

– first name, last name (full);

– academic degree;

– name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;

– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);

– authors' e-mail address;

– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word “e-mail” and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In English):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Example.

Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

IN RUSSIAN

NAME OF THE SECTION (In Russian)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In Russian)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In Russian)

Authors' first name and last name (In Russian)

place of employment of each author, city, country (In Russian)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name (In Russian) - <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows

Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In Russian):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In Russian)

Acknowledgments: (if available) (In Russian)

For citation: (In Russian)

Example.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения: технология производства и применения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In Russian, number of words 3000–6000)

- **INTRODUCTION**
- **METHODS AND MATERIALS**
- **RESULTS**
- **DISCUSSION**
- **CONCLUSIONS**

References (In Russian) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In Russian)

- first name, last name (full);
- academic degree;
- name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;
- address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);
- authors' e-mail address;
- Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

Писаренко Жанна Викторовна – д-р экон. наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In Russian):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

The authors declare no conflicts of interests. (In Russian)

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X. (In Russian)

Manuscript text

File format

The editors accept texts saved using Microsoft Word in .rtf format.

Text layout

- Use the font Times New Roman, font size – 14 pt., and 1.5 line spacing;
- Do not use an underscore in the text (for subtitles – use bold, to highlight text – use italics);
- Non-Russian languages titles (journals, organizations, etc.) should be left in the original, enclosed in quotes.

Abbreviations

All abbreviations should be defined when first used. If the article contains a large number of abbreviations, a list deciphering each of them can be included before the text of the article

Tables and Figures

All tables and figures must be numbered and identified, they should be a reference in the text. The tables should not contain empty columns. Figures should be of good quality, suitable for printing. Figures should be submitted together with the article, with each figure submitted as an individual file.

One way to check the quality of the image, is to increase its size using any image manipulation software. A high quality image is not burred or distorted when enlarged.

Footnotes

If necessary, use footnotes with continuous numbering (Arabic numerals) throughout the document. Footnotes can be quotes from the works mentioned in the text, for more information.

Citations and bibliography

The journal requires the use of the Vancouver citation style (a reference in the text in square brackets, full bibliographic description of the source in the bibliography in the order mentioned in the text of the article).

References

The list of references includes sources used in the text.

References accepted for publication but not yet published articles must be labeled with the words “in press”; authors should obtain written permission to refer to these documents and evidence that they are accepted for publication. Information from unpublished sources must be marked with the words “unpublished data / documents,” the authors must also receive written confirmation of the use of such materials. The journal adopted the Vancouver style of reference design and citation.

Copyright Notice

Authors who publish in journal agree to the following:

1. Authors retain copyright of the work and provide the journal right of first publication of the work.
2. The authors retain the right to enter into certain contractual agreements relating to the non-exclusive distribution in the published version of the work here form (eg, post it to an institutional repository, the publication of the book), with reference to its original publication in this journal.
3. The authors have the right to post their work on the Internet (eg in the institute store or personal website) prior to and during the review process of its data log, as this may lead to a productive discussion and a large number of references to this work.

Privacy Statement

Specified when registering the names and addresses will be used solely for technical purposes of a contact with the Author or reviewers (editors) when preparing the article for publication. Private data will not be shared with other individuals and organizations.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Прием статей

Авторы представляют в редакцию:

- рукописи в электронном виде по e-mail: info@nanobuild.ru;
- сопроводительное письмо (редакция высылает авторам образец по их предварительному запросу).

Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); согласны с размещением в открытом доступе полных текстов статей (их составных частей или метаданных) в Интернете на сайте издания (www.nanobuild.ru), в системах цитирования (базах данных). Об этом авторы указывают в сопроводительном письме. Подробно о лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) смотрите здесь <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>.

Представление статьи в журнал подразумевает, что:

- работа не была опубликована ранее в другом журнале;
- не находится на рассмотрении в другом журнале;
- все соавторы согласны с публикацией статьи;
- получено согласие – неявное или явное – организации, в которой исследование было проведено.

Информация о конфликте интересов

В статье следует указать на реальный или потенциальный конфликт интересов. Если конфликта интересов нет, то следует написать, что «автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».

При представлении рукописи в журнал авторы должны убедиться, что содержание статьи соответствует тематике журнала; структура статьи и оформление соответствуют требованиям редакции; все цитирования оформлены корректно, указаны источники для таблиц и рисунков (если не указано иное, предполагается, что таблицы и рисунки созданы автором).

Основные разделы журнала:

- строительное материаловедение;
- исследование свойств наноматериалов;
- результаты исследований ученых и специалистов;
- технологии производства строительных материалов и изделий;
- международное научно-техническое сотрудничество;
- обзор изобретений в области nanoиндустрии
- разработка новых материалов;
- рациональное использование природных ресурсов;
- эффективное использование вторичного сырья;
- применение нанотехнологий и наноматериалов в строительстве;
- системные решения технологических проблем;
- в смежных отраслях;
- форумы, выставки, конференции, мероприятия строительной отрасли и nanoиндустрии.

В журнале публикуются работы по следующим темам: создание новых функциональных материалов; разработка теории формирования прочности и непроницаемости наноструктурированных систем; проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах; цементные и другие вяжущие с минеральными и органическими добавками; диагностика наноструктур и наноматериалов строительных систем; технологии исследования свойств наноматериалов; модифицирование строительных материалов нановолокнами; дисперсные композиционные материалы с нанопокрывтием; формирование наноструктурных покрытий лазерным напылением; системы преподавания основ нанотехнологий; технологические принципы создания наноструктур (расплавы, золь-гелевый синтез и др.). Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Журнал принимает к публикации: научные статьи, обзорные статьи, редакционные статьи, дискуссионные статьи, редакторские заметки, рецензии на книгу, рецензии на статью и т. п.

Структура статьи (в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021)

НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (In English)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, paper reviews, etc.) (In English)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Заглавие статьи (In English)

Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (In English)

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (In English)

(наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т.п.)

* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (**I**ntroduction, **M**ethods and **M**aterials, **R**esults, **D**iscussion, **C**onclusion), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на английском языке):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion...Conclusion...

Keywords: (In English)

Acknowledgments: (при наличии) (In English)

For citation: (In English)

Пример.

For citation: Sinitin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes. *Nanotechnologies in Construction*. 2021;13(4):213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Статья ((In English) объем – 3–6 тыс. слов):

- INTRODUCTION
- METHODS AND MATERIALS
- RESULTS
- DISCUSSION
- CONCLUSION

References (In English) (согласно Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

- имя, отчество, фамилия автора (полностью);
- ученое звание;
- ученая степень;
- наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т.п.);
- адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);

- электронный адрес автора (e-mail);
- открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In English):

имя, первая буква отчества и фамилия автора; в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.

Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (на русском языке)

Научная статья (обзорная статья, редакционная статья, дискуссионная статья, персоналии, редакторская заметка, рецензия на книгу, рецензия на статью и т. п.) (на русском языке)

УДК XXX

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Заглавие статьи (на русском языке)

Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (на русском языке)

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (на русском языке)

(наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.)

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Аннотация (или **Резюме**): независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (введение, методы и материалы, результаты, обсуждение, заключение (выводы)), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на русском языке):

Аннотация (или **Резюме**): **Введение... Методы и материалы... Результаты... Обсуждение... Заключение (выводы)...**

Ключевые слова: (на русском языке)

Благодарности: (при наличии) (на русском языке)

Для цитирования: (на русском языке)

Пример.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© авторы, 2021

Статья (на русском языке, объем – 3–6 тыс. слов):

- **Введение**
- **Методы и материалы**
- **Результаты**
- **Обсуждение**
- **Заключение (выводы)**

Список источников (на языке оригинала статьи – русском или английском)

Информация об авторе (-ах) (на русском языке)

- фамилия имя отчество автора (полностью);
- ученое звание;
- ученая степень;
- наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);
- адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);
- электронный адрес автора (e-mail); – открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

Писаренко Жанна Викторовна – д-р экон. наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Россия, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Вклад авторов (на русском языке):

- фамилия инициалы автора;
- в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию XX.XX.202X; одобрена после рецензирования XX.XX.202X; принята к публикации XX.XX.202X.

Оформление текста рукописи

Формат

Редакция принимает тексты, сохраненные в программе Microsoft Word в формате .rtf.

Оформление

- используйте шрифт 14 Times New Roman и интервал 1,5 строки;
- не используйте подчеркивание внутри текста (для подзаголовков используйте полужирное начертание, для выделения в тексте – курсив);
- иностранные названия (журналов, организаций и т.д.) следует оставлять в оригинале, заключать в кавычки.

Аббревиатуры

Все аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом употреблении. Если аббревиатур много, можно сделать список с расшифровкой каждой из них перед текстом статьи.

Таблицы и рисунки

Все таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и названы, на них должна быть отсылка в тексте статьи. В таблицах не должно быть пустых граф. Рисунки должны быть хорошего качества, пригодные для печати. Прикладываются к статье отдельными файлами.

Чтобы проверить качество изображения, можно увеличить его. Хорошее изображение не размывается при увеличении.

Сноски

При необходимости используются сноски со сквозной нумерацией (арабские цифры) по всему документу. В сносках могут быть цитаты из работ, которые упоминаются в тексте, дополнительная информация.

Оформление цитат и списка литературы

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Список источников

В список литературы включаются источники, используемые в тексте статьи. Ссылки на принятые к публикации, но еще не опубликованные статьи, должны быть помечены словами «в печати»; авторы должны получить письменное разрешение для ссылки на такие документы и подтверждение того, что они приняты к печати. Информация из неопубликованных источников должна быть отмечена словами «неопубликованные данные/документы», авторы также должны получить письменное подтверждение на использование таких материалов.

Оформление ссылок на источники, библиографических ссылок осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021.

Авторские права

Авторы, публикующиеся в журнале, соглашаются со следующим:

1. Авторы сохраняют за собой авторские права на работу и предоставляют журналу право первой публикации работы.

2. Авторы сохраняют право заключать отдельные контрактные договоренности, касающиеся неэксклюзивного распространения версии работы в опубликованном здесь виде (например, размещение ее в институтском хранилище, публикацию в книге), со ссылкой на ее оригинальную публикацию в этом журнале.

3. Авторы имеют право размещать их работу в сети Интернет (например, в институтском хранилище или на персональном сайте) до и во время процесса рассмотрения ее данным журналом, так как это может привести к продуктивному обсуждению и большому количеству ссылок на данную работу.

Приватность

Имена и адреса электронной почты, введенные на сайте этого журнала, будут использованы исключительно для целей, обозначенных этим журналом, и не будут использованы для каких-либо других целей или предоставлены другим лицам и организациям.