



IN THE ISSUE:

В НОМЕРЕ:

- Investigating the influence of carbon nanotube-based additives on the phase composition of cement mortar during well cementation.
 - Composite building materials based on nanomodified cement systems
 - Exploring the surface chemistry for the stabilization of bismuth titanate fine particle suspensions in cement systems
 - Peculiarities of the formation of silicon oxide films modified with metal nanoparticles
-
- Исследование влияния на фазовый состав цементных растворов добавок на основе углеродных нанотрубок при цементировании скважин
 - Композиционные строительные материалы на основе наномодифицированных цементных систем
 - Коллоидно-химические аспекты стабилизации суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута для цементных систем
 - Особенности формирования пленок оксида кремния, модифицированных наночастицами металла

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

NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ

ISSN 2075-8545 (online)

«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 «NanoStroitelstvo», 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., Belarusian 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. Grebenchikov 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 № ФС77 – 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: l.a.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 № 5 (Vol. 15) is 20.10.2023

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	393
TO THE AUTHORS AND READERS	
The SCIENCE INDEX performance indicators of the journal "Nanotechnology in Construction" have improved for the year 2022.....	396
CONSTRUCTION MATERIALS SCIENCE	
Samchenko S.V., Kozlova I.V., Zemskova O.V., Dudareva M.O. Exploring the Surface Chemistry for the Stabilization of Bismuth Titanate Fine Particle Suspensions in Cement Systems.....	397
Steshenko A.B., Kudyakov A.I., Inozemtcev A.S., Inozemtcev S.S. Controlling the structural formation of porized cement composites in the production of thermally efficient enclosure structures of enhanced quality.....	408
STUDY OF PROPERTIES OF NANOMATERIALS	
Vakhitova R.I., Saracheva D.A., Kiyamov I.K., Sabitov L.S., Oleinik V.Iv. Investigating the influence of carbon nanotube-based additives on the phase composition of cement mortar during well cementation.....	418
MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	
Bessonov I.V., Bulgakov B.I., Aleksandrova O.V., Gorbunova E.A. Performance evaluation of foamed materials based on cold-cured liquid glass.....	424
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
Wuhan University of Technology.....	438
APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION	
Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Buryanov A.F., Lukyanova N.A., Soloviev V.G. Composite building materials based on nanomodified cement systems	443
Glazachev A.O., Ivanova O.V., Sinitzin D.A., Akhmetshin R.M. Complementary improvement of technological characteristics of asphalt concrete road surfaces using macromolecular nanocomposites	453
Pavlenko V.I., Gorodov A.I., Yastrebinsky R.N., Lebedev M.S., Kashibadze V.V. Peculiarities of the formation of silicon oxide films modified with metal nanoparticles.....	465
RESEARCH RESULTS OF SCIENTISTS AND SPECIALISTS	
Kobelev A.A., Konstantinova N.I., Korolchenko O.N., Tsarichenko S.G., Bokova E.S. Study of ignition parameters and the thermooxidative degradation of wood in the presence of flame retardants with a bioprotective effect....	474
Bashirov M.G., Bashirova E.M., Yusupova I.G., Akchurin D.Sh., Yulberdin R.T. Identification of the stress-strain state and damage of metal structures of building constructions with nanoparticle coatings using the electromagnetic-acoustic method.....	482
Ilina L.V., Samchenko S.V., Rakov M.A., Zorin D.A. Modeling the kinetics of cement composite processes modified with calcium-containing additives	494
PUBLISHING ETHICS	504
AUTHOR GUIDELINES	508

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 научно-технических 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, высокоеффективном 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 наноиндустрии 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 наноиндустрии.

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 – ВЕДЕНИЯПИН 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. Мигдал-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 (Научно-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 № 5, Том 15, 2023: 20.10.2023 г.

ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



РОССИЙСКОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



МЕЖДУНАРОДНОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)



ПЕКИНСКОГО ИНСТИТУТА
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ (КИТАЙ)

СОДЕРЖАНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	393
К АВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ	
Значение показателей SCIENCE INDEX журнала «Нанотехнологии в строительстве» за 2022 год повысилось.....	396
СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	
Самченко С.В., Козлова И.В., Земскова О.В., Дударева М.О. Коллоидно-химические аспекты стабилизации суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута для цементных систем.....	397
Стешенко А.Б., Кудяков А.И., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С. Управление структурообразованием поризованных цементных композиций при изготовлении теплоэффективных ограждающих конструкций повышенного качества	408
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ	
Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Киямов И.К., Сабитов Л.С., Олейник В.Ив. Исследование влияния на фазовый состав цементных растворов добавок на основе углеродных нанотрубок при цементировании скважин.....	418
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	
Бессонов И.В., Булгаков Б.И., Александрова О.В., Горбунова Э.А. Исследование эксплуатационных качеств вспененных материалов на основе жидкого стекла холодного отверждения	424
МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО	
Уханьский технологический университет	438
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ	
Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Бурьянов А.Ф., Лукьянова Н.А., Соловьев В.Г. Композиционные строительные материалы на основе наномодифицированных цементных систем.....	443
Глазачев А.О., Иванова О.В., Синицин Д.А., Ахметшин Р.М. Комплементарное улучшение макромолекулярными нанокомпозитами технологических характеристик асфальтобетонных покрытий автодорог	453
Павленко В.И., Городов А.И., Ястребинский Р.Н., Лебедев М.С., Кашибадзе В.В. Особенности формирования пленок оксида кремния, модифицированных наночастицами металла	465
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ	
Кобелев А.А., Константинова Н.И., Корольченко О.Н., Цариченко С.Г., Бокова Е.С. Исследование параметров воспламеняемости и процесса термоокислительного разложения древесины в присутствии эффективных средств огнебиозащиты.....	474
Баширов М.Г., Баширова Э.М., Юсупова И.Г., Акчурин Д.Ш., Юлбердин Р.Т. Идентификация напряженно-деформированного состояния и поврежденности структуры металла строительных конструкций с нанопокрытиями электромагнитно-акустическим методом.....	482
Ильина Л.В., Самченко С.В., Раков М.А., Зорин Д.А. Моделирование процессов кинетики цементных композитов, модифицированных кальцийсодержащими добавками	494
ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА	504
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ.....	508



The SCIENCE INDEX performance indicators of the journal “Nanotechnology in Construction” have improved for the year 2022

eLIBRARY.RU

The SCIENCE INDEX ratings for the journal have been published on the website of the Scientific Electronic Library eLIBRARY.RU. **Here are the achievements of the journal “Nanotechnology in Construction” for 2022:**

- Overall ranking in the SCIENCE INDEX for 2022: 260 out of 3866 scientific journals (compared to 291 in 2021).
- Percentile in the SCIENCE INDEX ranking for 2022: 7% (compared to 8% in 2021).
- Ranking in the Science Index for 2022 under the category “Construction. Architecture”: 4 out of 83 scientific journals.

You can find more details on the following link: https://www.elibrary.ru/title_profile.asp?id=28655

We would like to congratulate the authors and readers of the journal on this achievement!
This result was made possible through the active collaboration and support of the editorial board members, the high-quality contributions from the authors, adherence to the editorial guidelines, comprehensive evaluation of articles by reviewers, and the dedicated and professional approach of our editorial staff.

The motto of the journal since its foundation has been “GIGA success is being built from NANO”, and over the past 15 years, this has increasingly become a reality.

We extend our sincere gratitude to all those who contribute to the publication of the journal, as well as the leading Russian and foreign scientists and specialists who utilize the journal’s materials in their publications.

We invite leading scientists and specialists to submit their research materials for publication in our journal.

We look forward to continued fruitful cooperation.

If you have any questions, please contact us via e-mail: info@nanobuild.ru

Publishing House of the journal “Nanotechnologies in Construction”



КАВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ

Значение показателей SCIENCE INDEX журнала «Нанотехнологии в строительстве» за 2022 год повысилось

eLIBRARY.RU

На сайте Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU опубликованы показатели SCIENCE INDEX журналов за 2022 год. **Показатели журнала «Нанотехнологии в строительстве» за 2022 год повысились:**

- **место в общем рейтинге SCIENCE INDEX за 2022 год – 260 из 3866 изданий** (в 2021 году – 291 место);
- **процентиль в рейтинге SCIENCE INDEX за 2022 год – 7%** (в 2021 году – 8%);
- **место в рейтинге SCIENCE INDEX за 2022 год по тематике “Строительство. Архитектура” – 4 из 83 изданий.**

Ссылка – https://www.elibrary.ru/title_profile.asp?id=28655

Поздравляем авторов и читателей журнала с этим событием! Такого результата удалось добиться благодаря активной работе и помощи членов редакционной коллегии, высококачественным материалам авторов и выполнению ими требований редакции, всесторонней оценке статей рецензентами, высокопрофессиональному и ответственному отношению к делу сотрудников редакции.

Девиз журнала с момента его создания - «из НАНО строится ГИГА успех», и это за прошедшие 15 лет все больше становится реальностью.

Большое спасибо всем, кто участвует в выпуске журнала, а также ведущим российским и зарубежным ученым и специалистам, которые используют материалы журнала в своих публикациях!

Приглашаем ведущих ученых и специалистов к публикации материалов о своих исследованиях.

Надеемся на дальнейшее плодотворное сотрудничество.

По всем вопросам просим обращаться по e-mail: info@nanobuild.ru

Издательство журнала «Нанотехнологии в строительстве»



Exploring the Surface Chemistry for the Stabilization of Bismuth Titanate Fine Particle Suspensions in Cement Systems

Svetlana V. Samchenko , Irina V. Kozlova , Olga V. Zemskova , Marina O. Dudareva* 

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

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

ABSTRACT: **Introduction.** The evolution of the construction industry in its current stage calls for the alteration of traditional building materials through the incorporation of nano- and fine-dispersed additives. These additions confer new, unique attributes to cement-based construction materials, enabling control over structure formation processes. Consequently, this allows for the creation of materials with specifically defined characteristics. Additives can be introduced into the cement composite during the joint grinding with clinker minerals, as a component of dry building mixture, or in the form of a suspension instead of mixing water. Therefore, it is essential to obtain fine particles suspensions resistant to aggregation and sedimentation. Thus, the purpose of this study is to obtain stabilized suspensions of bismuth titanate fine particles for cement systems and to study the properties of modified cement stone. **Materials and methods.** The purpose of this work was to establish the optimal concentration of polycarboxylate plasticizer in industrial water, necessary for the stabilization of fine bismuth titanate suspensions using surface tension and conductometric determination methods, the sedimentation stability of the obtained suspensions and the effect of ultrasonic exposure, as well as the physical and mechanical characteristics of cement stone modified with the obtained suspensions. **Results and discussion.** In order to establish the optimal concentration of the plasticizer necessary to obtain stable suspensions of bismuth titanate particles, the critical micelle concentration (CMC) for the plasticizer was determined with tap water as the dispersed medium. The CMC value was 1.3 g/l. If the concentration exceeds CMC, the process of micelle formation begins. In the micellar form, the plasticizer no longer provides stabilizing effect on the additive particles, therefore, the concentration of the plasticizer should be lower than the CMC. It was also found that ultrasound exposure increases the sedimentation stability of suspensions. The resulting stabilized suspensions were used instead of mixing water to obtain modified cement stone samples. There is an increase in the compressive strength of cement stone samples obtained after the introduction of fine bismuth titanate into the cement composite in the form of water suspensions stabilized by ultrasonic treatment with concentrations of 10, 30 and 50 g/l. The increase in compressive strength of modified samples compared to reference sample was from 24 to 33 MPa at first day age (by 13, 25 and 38% respectively), and from 80 to 93 MPa at 28 days age (by 4, 9 and 16%). Compressive strength of samples modified with bismuth titanate suspensions after ultrasonication compared to reference sample with plasticizer increased mostly at the first and third days age: from 29 to 42 MPa (by 31, 38 and 45%) and from 53 to 70 MPa (by 28, 30 and 32%) respectively. **Conclusion.** As a result of the research carried out in this study, the Critical Micelle Concentration (CMC) of a polycarboxylate plasticizer was determined, optimal for stabilizing fine-dispersed additive of bismuth titanate for cement systems, the effectiveness of ultrasonic treatment to achieve sedimentation stability of the obtained suspensions of the additive was confirmed, an increase in the strength characteristics of modified cement stone samples was established both in the initial hardening periods and at 28 days age. The results allow to consider a cement composite with fine bismuth titanate as a basis for obtaining building materials of new generation.

KEYWORDS: fine additive, plasticizer, bismuth titanate, critical micelle concentration, aggregative and sedimentation stability, factors of aggregative stability, adsorption, gel-like films, strength.

FOR CITATION: Samchenko S.V., Kozlova I.V., Zemskova O.V., Dudareva M.O. Exploring the Surface Chemistry for the Stabilization of Bismuth Titanate Fine Particle Suspensions in Cement Systems. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(5): 397–407. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-397-407>. – EDN: NZIENW.

1. INTRODUCTION

The development of building materials science nowadays involves the development of a wide range of new construction, finishing, insulation, repair and other building materials that would exceed the characteristics of traditional materials based on concrete, ceramics and metals, wood and polymer materials, would be eco-friendly and safe for humans. Such materials with unique properties include, for example, “smart” materials – self-healing concretes, photocatalytic coatings, multilayer composites based on polymers and wood raw materials, carbon structures, aerogels of various composition and structure [1–5]. A special role in the development and production of such structures with unique characteristics is assigned to the modification of traditional building materials with nano- and fine-dispersed additives. Introducing such additives even in small quantities (up to 5% by weight) can significantly affect the properties of the material [6–8]. For example, the introduction of nanoscale titanium dioxide particles into the composition of a cement composite can provide the concrete surface with the ability to oxidize adsorbed organic pollutants and nitrogen oxides due to the photocatalytic reactions and the ability to self-cleaning due to an increase in the hydrophilicity of the surface [9, 10]. Carbon nanostructured objects increase the crack resistance of concrete, the strength and density of cement stone, acting as crystallization centers for hydration products forming during the hardening of cement paste [11, 12]. Nano- and fine-dispersed components of fly ash, ground granulated blast furnace slag, metakaolin also intensify the hydration processes of clinker minerals, and due to the pozzolanic reaction, provide the material with increased corrosion resistance [13, 14].

One of the factors determining the increase in mechanical characteristics of cement stone modified with a fine additive is the uniformity of distribution of additive particles throughout the cement composite. The introduction of nano- and fine-dispersed component into the composition of an inorganic binder can be carried out by various methods: by joint grinding of clinker and additive particles, as a component of dry building mixture, or in the form of a suspension instead of mixing water. All these processes, however, are associated with certain difficulties, primarily due to the fact that fine particles have a highly developed surface area, and, consequently, excessive surface energy, which leads to the tendency of particles to form agglomerates. When obtaining suspensions, which are thermodynamically unstable systems, the particles of the additive spontaneously enlarge and then settle, that is, the process of destruction occurs: the dispersed system loses aggregate and sedimentation stability. If such suspension is introduced into the cement system instead of mixing water, its particles won't be uniformly distributed throughout the cement

composite. Thus, it is necessary to achieve stabilization of fine-dispersed additive suspension, which will subsequently allow to obtain a cement stone with increased mechanical, functional and special properties.

Suspensions of most finely dispersed additives are thermodynamically unstable lyophobic colloidal systems that rapidly lose their aggregative and sedimentation stability, tend to reduce the surface area and decrease the excess surface energy of the system. The concept of aggregative stability of lyophobic colloidal systems, the formation of electric double layer and adsorption processes on the surface of colloidal particles is well explained by the DLVO theory developed in 1935–1940 by Soviet scientists B.V. Derjaguin and L.D. Landau and independently by Dutch physicists E. Verwey and Th. Overbeek. Since nano- and fine-dispersed objects and their applications in various fields of science and technology are currently being actively studied by scientists in many countries, the DLVO theory is becoming increasingly relevant, in particular, in the construction industry and especially in construction materials science [15–17].

The system is stable if there is a balance in repulsion and attraction forces between particles. The repulsion energy decreases with distance exponentially and contributes to the electrostatic component of the disjoining pressure. The disjoining pressure occurs when the thickness of the film (interlayer) between the two particles of the dispersed phase decreases as the particles get closer and their surface layers overlap. The energy of attraction is due to intermolecular van der Waals attractive forces. It is inversely proportional to the square of the distance between the particles.

Factors of aggregate stability can be classified as 1) thermodynamic, which include electrostatic attraction and repulsion forces, the interaction between the dispersed phase and the dispersed medium, resulting in the formation of solvent molecules layers surrounding colloidal particles and entropic repulsion, which promotes the particles to be the uniformly distributed throughout the dispersed medium and 2) kinetic – and hydrodynamic, resulting in formation of viscous interlayers of dispersed medium between the particles, the formation of elastic protective layers of adsorbed macromolecules, preventing the particles from agglomeration.

The last factor consists in the formation of strong thick elastic films of surfactants and high-molecular compounds adsorbed on the surface of colloidal particles, which prevent them from coagulation when they collide. This factor can be called one of the determining factors for the stabilization of admixture suspensions for cement systems, where polymer chemical compounds are used, increasing the aggregative and sedimentation stability of the dispersed system. Surfactants are compounds with diphilic structure, that is, they have a hydrophilic part and long hydrophobic nonpolar hydrocarbon tail in their

structure. Due to the structural features, surfactant molecules can adsorb on the surface of the admixture particles, forming a thick elastic layer on their surface, which serves as a structural and mechanical barrier preventing coagulation and further settling of particles. During the aggregation of particles, a process of self-organization occurs, accompanied by the formation of agglomerates, which leads to the decrease of entropy of the system. Consequently, the introduction of surfactants into the admixture suspension not only increases the structural and mechanical barrier, but also leads to an increase in the entropy, contributing to the stabilization of the suspension and, as a result, to the uniform distribution of the additive particles throughout the cement composite and, consequently, obtaining a denser and stronger cement stone structure with improved physical and mechanical properties.

Thus, it is necessary to choose the optimal concentration of plasticizer to obtain a fine component suspension resistant to coagulation and sedimentation due to the formation of surfactant macromolecules layer and subsequent increase of entropic repulsion factor.

In accordance with literature review, the purpose of the study was formulated, which is to obtain stabilized suspensions of bismuth titanate fine particles for cement systems and to study the properties of the modified cement stone.

2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

The object of the study is stabilized suspensions of bismuth titanate for cement systems. The subject of the study is surface chemistry aspects of stabilization of fine bismuth titanate suspensions.

The following materials were used in the work:

- synthesized fine-dispersed additive of bismuth titanate, obtained on the basis of the $\text{TiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ system by citrate method.

- polycarboxylate plasticizer Melflux 5581F (BASF, Germany) (hereinafter — Sp) for stabilization of bismuth titanate fine particles
- ordinari portland cement CEM 0 LLC “Holcim (Rus) Building Materials” (hereinafter — OPC), the chemical and mineralogical composition is presented in Tables 1 and 2.

The synthesis of the bismuth titanate additive was carried out by the citrate-based method from titanium and bismuth salts in a solution of citric acid, similar to the classical Pechini citrate method [18]. To obtain the additive particles, titanium tetrachloride (99,9%, $\rho(\text{TiCl}_4) = 1.72 \text{ g/ml}$), bismuth oxide (99.99%), hydrochloric acid solution (1:1), citric acid monohydrate were used. The required amount of titanium tetrachloride was introduced into ice distilled water with constant stirring to form the products of TiOCl_2 hydrolysis (solution 1). The corresponding amount of bismuth oxide was dissolved in hydrochloric acid, the required amount of citric acid was added to this solution and slowly added to the solution (1) with intensive stirring for 30 minutes for homogenization. The resulting solution was evaporated in a water bath at 100°C until a yellow gel-like residue was formed, which was decomposed in a muffle furnace at 400°C (15 minutes) to remove the organic component, and then annealed in a muffle furnace at a temperature of 700°C until the final fine flake-like reaction product was formed (Fig. 1).

The phase composition of the bismuth titanate additive was studied using X-ray phase analysis, which was carried out using an X-ray diffractometer D8 ADVANCE Bruker AXS CuKa radiation (graphite monochromator), $\lambda_{\text{CuKa}} = 1.54056 \text{ \AA}$. The patterns were processed using the Match! software.

From patterns shown in Fig. 2, it can be concluded that the value of the angles 2θ and the intensities of the synthesized additive corresponds to the $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ from the JCPDS-ICDD PDF-2 database. Thus, it has been

Table 1
Chemical composition of clinker LLC “Holcim (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 2
Mineralogical composition of clinker LLC “Holcim (Rus) Building Materials”

Milaral content, %			
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
63.0	11.0	6.00	15.00



Fig. 1. Photo of bismuth titanate additive immediately after synthesis

established that the predominant phase is bismuth titanate of the composition $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ (PDF#83-0673), however, there is also a phase of the composition $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (PDF#72-1019) with the structure of perovskite and a metastable [19, 20] phase of the composition $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (PDF#32-0118) with the structure of pyrochlore.

The next step in this study was to obtain a stabilized suspension of bismuth titanate additive particles.

To achieve this, it is necessary to determine the optimal amount of plasticizer, which can provide aggregative and sedimentation stability. In accordance with the studies described in [21], the authors established the critical micelle concentration (CMC) for the selected plasticizer in tap water. CMC was determined by two methods: by surface tension and conductometric methods.

The surface tension method is based on comparing the number of drops of the test solution and the standard liquid (tap water) flowing from the burette.

For highly dilute solutions of plasticizer Sp, the surface tension was calculated by the formula:

$$\sigma(\text{Sp}) = \sigma(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O}) / n(\text{Sp}), \quad (2)$$

where $\sigma(\text{Sp})$ is the surface tension of the investigated plasticizer solution, N/m;

$\sigma(\text{H}_2\text{O})$ is the surface tension of the solvent, N/m;

$n(\text{H}_2\text{O})$ is the number of drops of solvent;

$n(\text{Sp})$ is the number of drops of the studied plasticizer solution.

According to the obtained data, surface tension isotherms for the plasticizer solutions were plotted, the CMC of the Sp was found from the curve.

Measurements of the electrical conductivity of the plasticizer solution using a conductivity meter were carried out by immersing the detector of the device into the plasticizer solutions at a level of 3–4 cm and after establishing a constant data on the display, the value of the

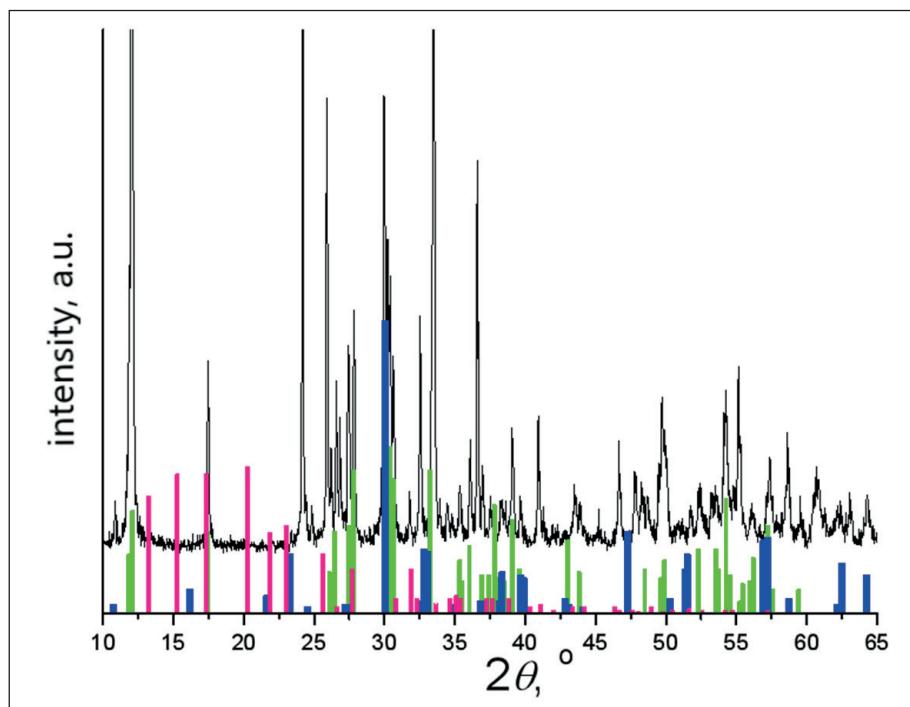


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of bismuth titanate additive:
■ experimental data; ■ $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$; ■ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; ■ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

electrical conductivity of the solution was fixed. According to this data, the dependence of the logarithm of electrical conductivity on the logarithm of concentration were plotted, and CMC was found from the curve.

To enhance the stabilizing effect of the plasticizer and to promote its adsorption on the surface of bismuth titanate particles, ultrasonic treatment of bismuth titanate suspensions containing Sp was carried out on the UZDN-1 device. Dispersion parameters: ultrasonic vibration frequency – 44 kHz, temperature control temperature $-25 \pm 2^\circ\text{C}$, exposure time – 20 minutes.

Studies have been conducted to establish the sedimentation stability of bismuth titanate suspensions (10, 30, 50 g/l) without and after ultrasonication, as well as in the presence of Sp. The prepared suspensions were transferred into cylinders and the process of settling was observed.

The strength characteristics of modified cement stone was assessed at cube samples with sides of $20 \times 20 \times 20$ mm. The cement powder was mixed with stabilized suspensions instead of mixing water. The values of the compressive strength of the samples was measured at Controls laboratory hydraulic press at 1, 3, 7 and 28 days age.

The study of the cement grains hydration process was carried out on the thermal analyzer "SDT Q-600" (TA Instruments, USA) using TG/DTA methods in the air atmosphere in the temperature range of $25 \div 900^\circ\text{C}$. The rate of temperature change was $v = 10^\circ/\text{min}$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The stabilizing effect of Sp is mainly explained by the formation of strong gel-like plasticizer films on the surface of fine particles, thereby causing their stabilization. The stabilized particles are evenly distributed throughout the dispersed medium and the cement stone.

However, there is a limitation: Sp should not be introduced into the suspension in concentrations exceeding the CMC value. Otherwise, the stabilizer molecules are involved into the micelle formation process and the true solution of ionogenic surfactant transforms into micellar with the formation of classical spherical, and then cylindrical and disc-shaped micelles. In this case, the stabilizing effect of the plasticizer will not be achieved. This aspect is discussed in details in [21]. So at the first stage of this study the authors determined of the CMC of the stabilizer Sp in tap water using the surface tension method. A series of stabilizer solutions with a concentrations of 2.5; 2; 1.5; 1.3; 1.13; 1; 0.89; 0.76; 0.63; 0.31; 0.16; 0.078; 0.039 g/l.

Based on the data obtained from surface tension method, the surface tension isotherm for Sp $\sigma = f(C^v)$ was plotted, where v is the stoichiometric coefficient of the electrolyte (Fig. 3a). For Sp $v = 2$, since the number of positive and negative ions turn out to be equal to 1. Also, according to the results of calculations obtained from Sp surface tension isotherms, the Gibbs adsorption isotherm $G = f(c^v)$ was plotted (Fig. 3b).

The CMC of the plasticizer Sp was found from the curve in Fig. 3a which corresponds to a value of 1.3 g/l, and the maximum Gibbs adsorption is $G = 9.3 \text{ mol/m}^2$. The obtained results allow us to conclude that the plasticizer Sp not only adsorbs at the interface of the water-air phases, but also adsorbs on the surface of the additive particles, forming a structural and mechanical barrier preventing coagulation and further settling of particles, enhancing the stabilization of suspension.

The CMC of Sp was also determined using the conductometric method, measuring electrical conductivity of a series of prepared solutions. According to the obtained data a dependence $\lg(\chi) = f(\lg C)$ was plotted (Fig. 4).

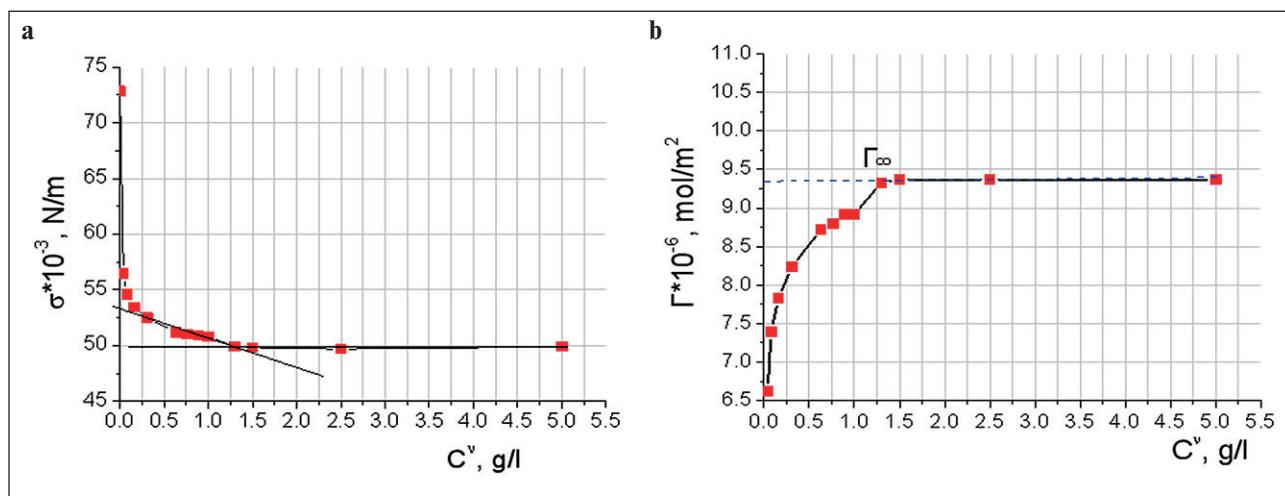


Fig. 3. Surface tension (a) and Gibbs adsorption (b) isotherms of plasticizer Sp

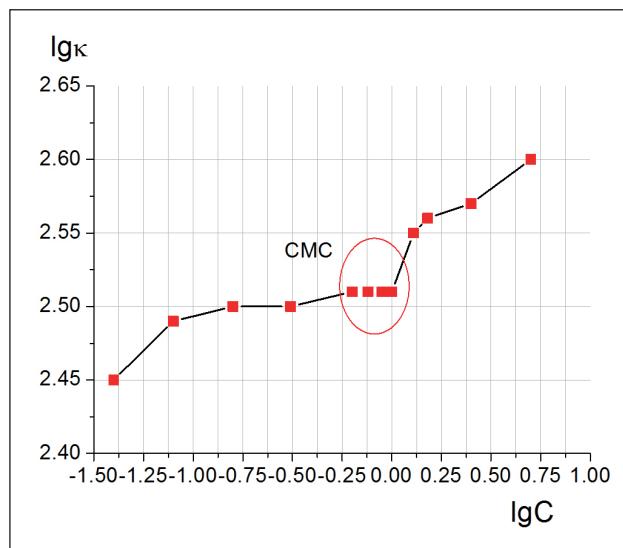


Fig. 4. Dependence of electrical conductivity on the concentration of Sp solutions

The CMC value of Sp obtained by the conductometric method is also in the range of 1.3 g/l, which is in good agreement with the data of the surface tension method.

Thus, from the data obtained from surface tension and conductometric methods, it can be concluded that the CMC value corresponds to 1.3 g/l. To stabilize the fine-dispersed additive, the concentration of Sp should not exceed this value, therefore, for further studies, the concentration of Sp below the CMC region was selected, which is 1.2 g/l.

To stabilize the particles of the finely dispersed component throughout the dispersed medium, ultrasonic processing of the suspensions was carried out, which contributes to additional particle grinding, separation

of the formed agglomerates, as well as capable of improving the adsorption of Sp macromolecules on the surface of bismuth titanate particles.

In order to confirm the possibility of stabilization of bismuth titanate additive particles using a plasticizer, sedimentation stability of suspensions was evaluated. Table 3 presents data on the settling rate of bismuth titanate particles in water and water-polymer medium without and after ultrasonic treatment.

The process of sedimentation of additive particles in water dispersed medium can be divided into three main periods. During the first period, the largest and heaviest particles settle to the bottom of the cylinder, so the entire mass of particles divides into fractions. Since the settling of large particles occurs very quickly, the first period can be neglected, and therefore there is no data on it in Table 3. During the second period fine fraction of additive is suspended throughout the dispersed medium, at the end of the third period complete deposition of particles to the bottom of the cylinder is observed, the dispersion medium becomes transparent.

The studies demonstrate that suspensions of bismuth titanate after ultrasonication are more stable than without: it demonstrates the effectiveness of ultrasonic processing of fine component suspensions, which significantly prolongs the settling time of particles. It is remarkable that with an increase in the concentration of particles, their settling rate increases. This is probably due to the fact that in a more concentrated suspension the particles collide more often than in a diluted one. Large particles collide with each other and with the walls of the cylinder and settle fast. Smaller and lighter particles settle together with large ones.

The use of Sp in concentration of 1.2 g/l and ultrasonication makes it difficult to visually estimate the sediment-

Table 3
Sedimentation stability of bismuth titanate suspension in an water dispersed medium

No.	Method of homogenization	Concentration of additive, (g/l)	Period of settling			
			II		III	
			Settling time, min	Settling rate, 10^{-5} m/s	Settling time, h-min	Settling rate, 10^{-5} m/s
1	Without ultrasonic exposure	10	40	7.08	5-33	0.85
2		30	30	17.8	4-05	1.09
3		50	20	13.3	3-30	1.26
4	After ultrasonic exposure	10	100	2.7	46-00	0.01
5		30	80	3.1	42-30	0.88
6		50	65	3.9	30-00	0.36

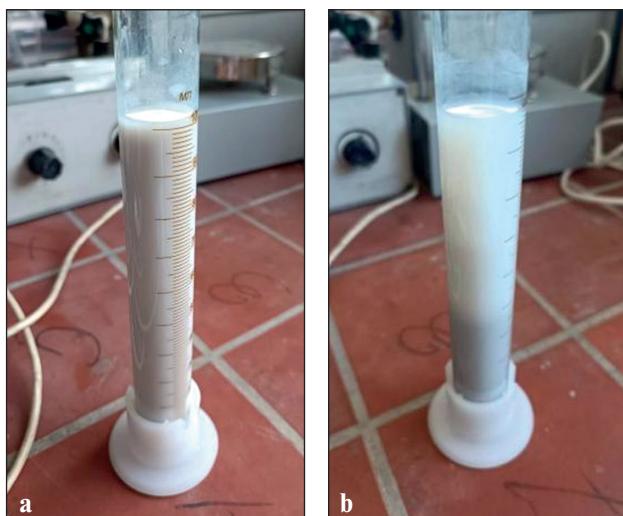


Fig. 5. Sedimentation process of bismuth titanate particles with a concentration of 50 g/l in a suspension stabilized with a plasticizer ($C(Sp) = 1.2 \text{ g/l}$) and ultrasonic processing: a) immediately after ultrasonication b) 14 days after ultrasonication

tation rate of bismuth titanate particles: after 14 days there was no complete sedimentation of particles to the bottom of the cylinder, we observed a gradual separation of particles into fractions by size (Fig. 5).

These results show the effectiveness of stabilization of the fine-dispersed bismuth titanate additive using an integrated approach: the use of a plasticizer and ultrasonic processing.

The macromolecules of Sp are adsorbed on the surface of bismuth titanate fine particles, forming strong dense gel-like films, which prevent the particles from sticking

together as they approach, keeping the dispersed system stable longer without coagulation and further settling. Ultrasonic exposure contributes to additional particles size reduction, intensifies the Sp adsorption process on the particles surface, and also promotes the entropy factor, making the stabilized bismuth titanate particles to stay suspended throughout the dispersed water-polymer medium longer. In this case, we can talk about the synergistic effect of Sp and ultrasonication in the studied dispersed system.

The next step in this study was the introduction of fine additive into the cement composition and the study of physical and mechanical characteristics of obtained cement stone (Fig. 6).

The strength characteristics of modified cement samples indicate that synthesized fine bismuth titanate can be considered as a structure-forming additive for cement systems, which intensifies the hydration processes of cement clinker and contributing to an increase in compressive strength.

Thus, when fine bismuth titanate is introduced into the cement composition in the form of water suspensions stabilized by ultrasonic processing with a concentration of a fine additive of 10, 30 and 50 g/l (Fig. 6a), there is an increase in the compressive strength from 24 to 33 MPa compared to the non-additive sample (by 13, 25 and 38%, respectively) at the first day age, and from 80 to 93 MPa (by 4, 9 and 16%) at 28 days age. The maximum increase in strength is observed on the first day of hardening. Probably, this can be explained by the fact that bismuth titanate particles, being an inert additive that does not exhibit its own hydraulic activity, act as crystallization centers for the formation of hydration products of clinker minerals, thereby intensifying hydration processes. This

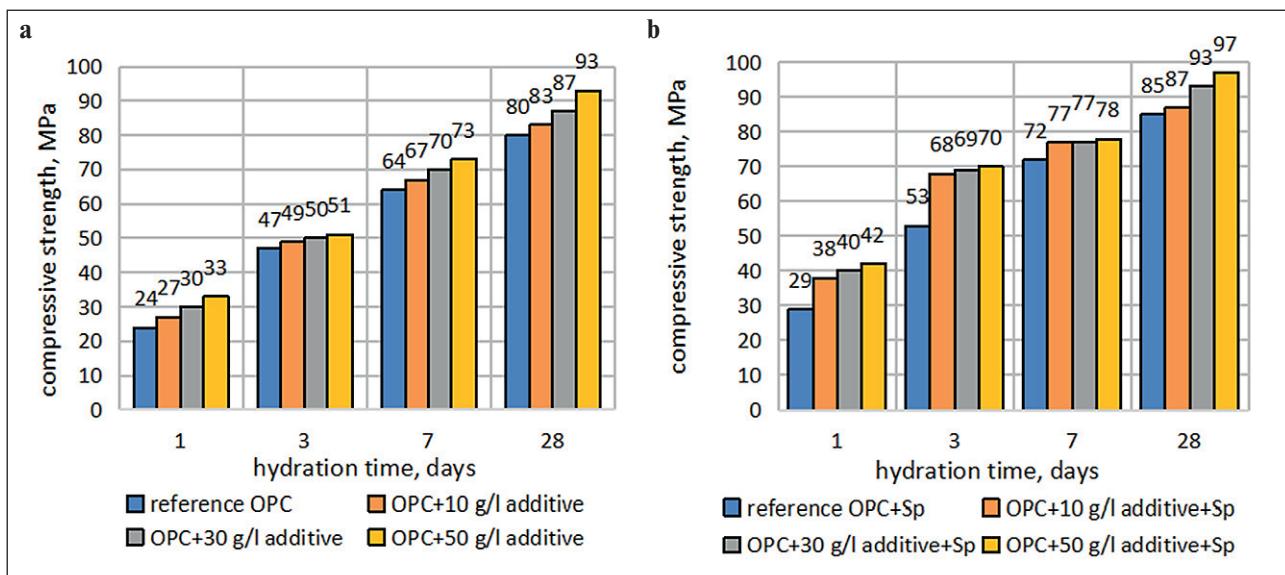


Fig. 6. Compressive strength of samples with a fine additive of bismuth titanate: a) without Sp; b) with 1.2 g/l of Sp

also confirms the uniformity of the additive distribution throughout the cement composite. A similar situation is observed for the samples modified with stabilized water-polymer suspensions of the additive after ultrasonic exposure (Fig. 6b). The maximum increase in compressive strength is observed at first and third days age from 29 to 42 MPa (by 31, 38 and 45%) and from 53 to 70 MPa (by 28, 30 and 32%), respectively, compared with the reference sample with plasticizer.

This fact is confirmed by the results obtained using the SDT Q-600 thermal analyzer. According the thermograms (two of them are shown as an example in Fig. 7) the dependence of calcination losses on the hydration time of the samples were plotted (Fig. 8).

The graphs in Fig. 8 show that the mass loss after calcination of cement stone modified with bismuth titanate water suspensions after ultrasonication increases with hydration time and has maximum values for samples with 50 g/l of additive. Similar situation is observed for cement samples modified with water-polymer suspensions after ultrasonic exposure.

Thus, it can be concluded that an integrated approach to the stabilization of suspensions makes it possible to obtain cement composites with higher strength values both in the initial hardening periods and at 28 days age. These characteristics allow the authors further studies such properties as biocidity and photocatalytic activity in order to obtain building material of new generation.

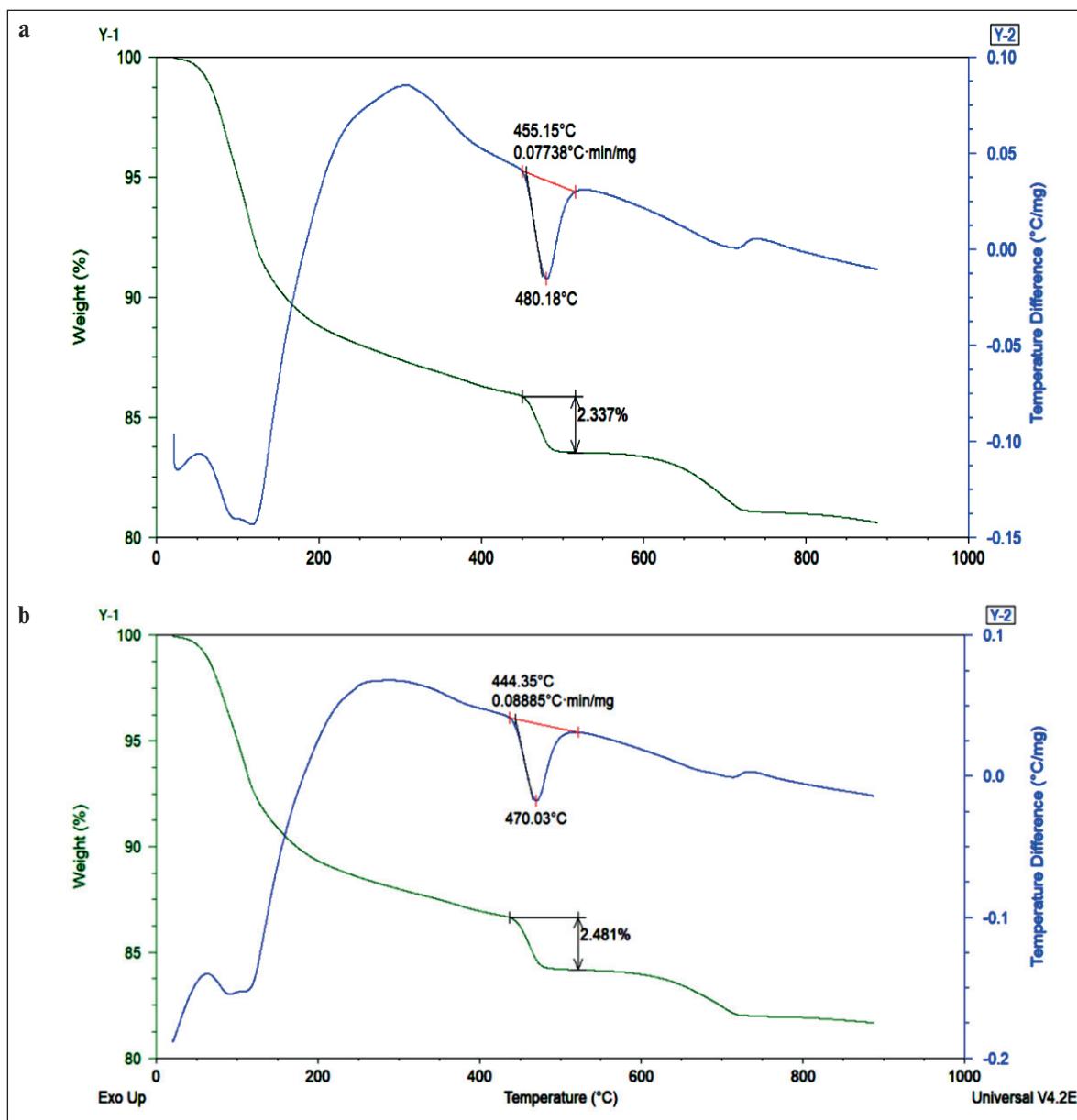


Fig. 7. Thermograms of the reference sample (a) and with 30 g/l of bismuth titanate (b) at 3 days age with Sp

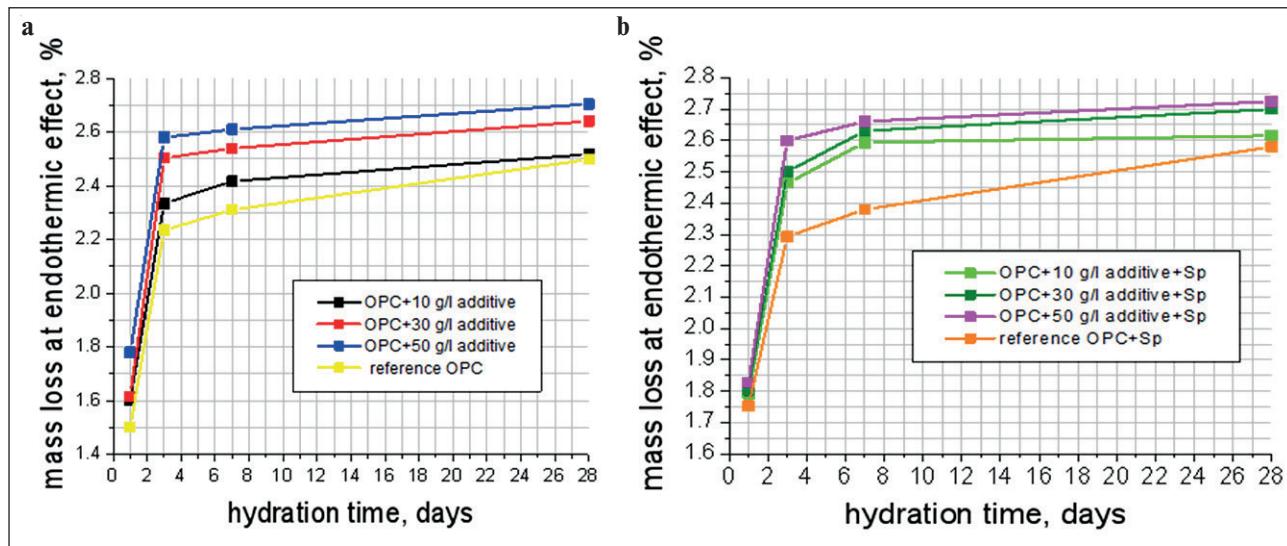


Fig. 8. The hydration degree of cement stone samples modified with stabilized water (a) and water polymer (b) suspensions of bismuth titanate

CONCLUSION

The study allows to obtain the following results. The optimal value of the plasticizer for fine bismuth titanate additive was determined using surface tension and conductometric methods: the CMC value for polycarboxylate superplasticizer is 1.3 g/l. Thus, in order to stabilize suspensions, it is necessary to choose a concentration of plasticizer less than the CMC point.

The studies on the effect of ultrasonic exposure on the stabilization of suspensions and on the sedimentation rate of additive particles in water and water-polymer dispersed media demonstrate that ultrasonication contributes to a slower particle sedimentation process, which is probably explained by the size reduction of large particles into smaller ones and the disintegration of agglomerates, as well as the intensification of adsorption of Sp macromolecules on the particles of the additive.

Studies of the mechanical properties of cement stone modified with bismuth titanate stabilized suspensions indicate an increase in strength characteristics and more intensive hydration processes in modified samples, which indirectly confirms the uniformity of additive particles distribution throughout the cement stone.

Based on our studies, it can be concluded that the stabilization process of additive is achieved by synergistic effect as a result of formation of strong gel-like films of adsorbed plasticizer on the surface of the particles, which prevent the particles from sticking together with subsequent sedimentation of particles. Ultrasonic processing provides increase in entropy which contributes to the uniform distribution of the particles throughout the dispersed medium so that they stay longer suspended in it. Cement powder mixed with stabilized suspensions of fine additive in concentration of 10, 30 and 50 g/l leads to an increase in the compressive strength of the samples from 24 to 33 MPa compared to the reference OPC (by 13, 25 and 38%, respectively) at first day age, and from 80 to 93 MPa (by 4, 9 and 16%) at 28 days age. The maximum increase in compressive strength for samples modified with water-polymer suspensions is noted at first and third days age, from 29 to 42 MPa (by 31, 38 and 45%) and from 53 to 70 MPa (by 28, 30 and 32%), respectively, compared to the reference sample OPC+Sp.

The results of our research indicate the possibility of obtaining a cement composite with enhanced properties and expanding the base of new generation building materials.

REFERENCES

1. Wang D., Zhang W., Han B. New generation of cement-based composites for civil engineering. *New Materials in Civil Engineering*. 2020; 777-795. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00025-9>
2. Inozemcev A.S., Korolev E.V. Sravnitel'nyj analiz vlijaniya nanomodificirovaniya i mikrodispersnogo armirovaniya na process i parametry razrushenija vysokoprochnyh legkih betonov. *Stroitel'nye materialy*. 2017; 7: 11-15.

3. Luna M., Delgado J.J., Romero I., Montini T., Almoraima Gil M.L., Martínez-López J., Fornasiero P., Mosquera M.J. Photocatalytic TiO_2 nanosheets- SiO_2 coatings on concrete and limestone: An enhancement of de-polluting and self-cleaning properties by nanoparticle design. *Construction and Building Materials.* 2022; 338. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127349>
4. Tan T.H., Shah S.N., Ng C.C., Putra A., Othman M.N., Mo K.H. Insulating foamed lightweight cementitious composite with co-addition of micro-sized aerogel and hydrogen peroxide. *Construction and Building Materials.* 2022; 360. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129485>
5. Stepina, I., Sodomon, M., Semenov, V., Kononov, G., Petukhov, V. Compatibility of modified heracleum Sosnovskyi cellulose-based material with some polymers. *Cellulose Chem Technol.* 2022; 56: 815-826. <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.73>
6. Eisa M.S., Mohamady A., Basiouny M.E., Abdulhamid A., Kim J.R. Mechanical properties of asphalt concrete modified with carbon nanotubes (CNTs). *Case Studies in Construction Materials.* 2022; 16. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00930>
7. Grishina A. N., Korolev E.V. Bio- i himicheskaja stojkost' nanomodificirovannogo kompozicionnogo cementnogo kamnja, soderzhashhego gidrosilikaty metallov. *Regional'naja arhitektura i stroitel'stvo.* 2023; 1(54): 4-14. https://doi.org/10.54734/20722958_2023_1_4
8. Kłapiszewska I., Ławniczak Ł., Balicki S., Gapiński B., Wieczorowski M., Wilk K.A., Jasionowski T., Kłapiszewski Ł., Ślosarczyk A. Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites. *Journal of Materials Research and Technology.* 2023; 24: 2239-2264. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.131>
9. Khannyra S., Luna M., Almoraima Gil M.L., Addou M., Mosquera M.J. Self-cleaning durability assessment of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts coated concrete: Effect of indoor and outdoor conditions on the photocatalytic activity. *Building and Environment.* 2022; 211. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2021.108743>
10. Xue Zhang X., Hui Li H., John T. Harvey J.T., Xiao Liang X., Ning Xie N., Ming Jia M. Purification effect on runoff pollution of porous concrete with nano- TiO_2 photocatalytic coating. *Transportation Research Part D: Transport and Environment.* 2021; 101. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2021.103101>
11. Artamonova, O. V., Slavcheva G.S., Shvedova M.A. Jeffektivnost' primenenija dobavok nanotubuljarnoj morfologii dlja modificirovaniya cementnyh sistem. *Neorganicheskie materialy.* 2020; 56(1): 110-116. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20010029>
12. Tolchkov, Ju. N., Mihaleva Z.A., Tkachev A.G. Modificirovanie kompozitov stroitel'nogo naznachenija uglerodnymi nanostrukturami. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta.* 2019; 25(1): 161-172. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2019.01.pp.161-172>
13. Hung N.S., L.T. Van., Bulgakov B.I., Aleksandrova O.V., Larsen O.A. Vlijanie soderzhanija zoly-unosa na prochnost' betonov na osnove sul'fatostojkogo portlandcementa. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo.* 2021; 1: 51-58. <https://doi.org/10.33622/0869-7019.2021.01.51-58>
14. Samchenko S.V., Kozlova I.V., Zemskova O.V., Dudareva M.O., Shubina E.S. Sravnitel'nyj analiz sposobov modificirovaniya shlakoportlandcementa ul'tradispersnym komponentom. *Tehnika i tehnologija silikatov.* 2020; 27(4): 113-120.
15. Sargam Y., Wang K. Influence of dispersants and dispersion on properties of nanosilica modified cement-based materials. *Cement and Concrete Composites.* 2021; 118. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103969>
16. Guvalov A.A., Kuznecova T.V. Vlijanie modifikatora na svojstva cementnyh suspensij. *Stroitel'nye materialy.* 2013; 86-88.
17. Vatanparast H., Shahabi F., Bahramian A., Javadi A., Miller R. The Role of Electrostatic Repulsion on Increasing Surface Activity of Anionic Surfactants in the Presence of Hydrophilic Silica Nanoparticles. *Scientific reports.* 2018; 8: 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25493-7>
18. Dhage S.R., Khollam Y.B., Dhespande S.B., Potdar H.S., Ravi V. Synthesis of bismuth titanate by citrate method. *Materials Research Bulletin.* 2004; 39(13):1993-1998. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.07.014>
19. Pijr I.V. Kationzameshennye titnaty i niobaty vismuta s karkasnoj (tipa pirohlora) i perovskitopodobnoj slojistoj strukturami: kristallohimicheskie, elektricheskie i magnitnye svojstva. Dissertacija na soiskkanie uchenoj stepeni doktora himicheskikh nauk. Syktyvkar; 2016.
20. Lelievre J., Marchet P. Structure and properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore type phase stabilized by lithium. *Journal of Alloys and Compounds.* 2018; 732: 178-186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.128>
21. Samchenko S.V., Kozlova I.V., Zemskova O.V., Dudareva M.O. Methodological substantiation of the choice of 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>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Svetlana V. Samchenko – Dr.Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Construction Materials Science, National Research University Moscow State University of Civil Engineering, Russia, Moscow, samchenko@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3523-593X>

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

Olga V. Zemskova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor, Department of Building Materials Science, National Research University Moscow State University of Civil Engineering, Russia, Moscow, ov.zemskova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9500-2492>

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

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Svetlana V. Samchenko, Irina V. Kozlova – scientific guidance; final conclusions.

Irina V. Kozlova, Olga V. Zemskova – research concept.

Marina O. Dudareva – writing the text; conducting experiments.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 17.08.2023; approved after reviewing 22.09.2023; accepted for publication 28.09.2023.

Коллоидно-химические аспекты стабилизации сuspензий тонкодисперсных частиц титаната висмута для цементных систем

Светлана Васильевна Самченко , Ирина Васильевна Козлова , Ольга Викторовна Земская ,
Марина Олеговна Дударева* 

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Развитие строительной индустрии на современном этапе предполагает модифицирование уже известных традиционных строительных материалов нано- и тонкодисперсными добавками, которые могли бы придать строительным материалам на основе цемента новые уникальные характеристики, позволили бы управлять процессами структурообразования и, следовательно, создавать материалы с заранее заданными необходимыми свойствами. Добавки могут вводиться в состав цементного композита в процессе совместного помола с минералами цементного клинкера, в качестве одного из компонентов в составе сухой строительной смеси или в виде суспензии вместо воды затворения. Таким образом, возникает необходимость получения устойчивых к агрегации и оседанию суспензий тонкодисперсных частиц добавок. Таким образом, целью данной работы было получение стабилизированных суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута для цементных систем и исследование свойств полученного модифицированного цементного камня. **Материалы и методы.** В рамках данной работы проводили исследования по установлению оптимальной концентрации поликарбоксилатного пластификатора в водопроводной воде, необходимого для стабилизации суспензий тонкодисперсного титаната висмута при помощи стагногометрического и кондуктометрического методов, была изучена седиментационная устойчивость полученных суспензий и влияние на нее ультразвукового воздействия, определены физико-механические характеристики цементного камня, модифицированного полученными суспензиями. **Результаты.** Для того чтобы установить оптимальную концентрацию пластификатора, необходимую для получения стабилизированных суспензий частиц титаната висмута, была определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) для пластификатора в суспензиях, в которых дисперсионной средой является водопроводная вода. Значение ККМ составило 1,3 г/л. После достижения данной концентрации в истинном растворе пластификатора начинается процесс образования мицелл. В мицеллярной форме пластификатор уже не обладает стабилизирующим эффектом на частицы добавки, следовательно, концентрация пластификатора должна быть ниже ККМ. Также было выявлено, что ультразвуковое воздействие повышает седиментационную устойчивость суспензий. Полученные стабилизированные суспензии использовались вместо воды затворения для получения модифицированных образцов цементного камня. Было выявлено повышение прочности при сжатии образцов цементного камня, полученных после введения тонкодисперсного титаната висмута в состав цементного композита в виде стабилизированных ультразвуковой обработкой водных суспензий с концентрацией тонкодисперсной добавки 10, 30 и 50 г/л в первые сутки с 24 до 33 МПа по сравнению с бездобавочным образом (на 13, 25 и 38% соответственно), а в марочном возрасте с 80 до 93 МПа (на 4, 9 и 16%). Аналогично, при модифицировании образцов цементного камня стабилизованными ультразвуком водно-полимерными суспензиями титаната висмута прочность при сжатии возросла максимально в первые сутки и третью сутки твердения с 29 до 42 МПа (на 31, 38 и 45%) и с 53 до 70 МПа (на 28, 30 и 32%), соответственно, по сравнению с образцом цемента с пластификатором. **Заключение.** В результате проведенных в данной работе исследований была установлена ККМ поликарбоксилатного пластификатора, оптимальная для стабилизации тонкодисперсной добавки титаната висмута для цементных систем, подтверждена эффективность ультразвуковой обработки для достижения седиментационной устойчивости полученных суспензий добавки, установлено повышение прочностных характеристик модифицированных образцов цементного камня как в начальные сроки твердения, так и в марочном возрасте, что позволит рассматривать цементный композит с тонкодисперсным титанатом висмута в качестве основы для получения строительных материалов нового поколения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: тонкодисперсная добавка, пластификатор, титанат висмута, критическая концентрация мицеллообразования, агрегативная и седиментационная устойчивости, структурно-механический и энтропийный факторы агрегативной устойчивости, адсорбция, гелеобразные пленки, прочность.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Самченко С.В., Козлова И.В., Земская О.В., Дударева М.О. Коллоидно-химические аспекты стабилизации суспензий тонкодисперсных частиц титаната висмута для цементных систем // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 397–407. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-397-407>. – EDN: NZIENW.

© Самченко С.В., Козлова И.В., Земская О.В., Дударева М.О., 2023

ВВЕДЕНИЕ

Развитие строительного материаловедения на современном этапе предполагает разработку широкого спектра новых конструкционных, отделочных, теплоизоляционных, ремонтных и других строительных материалов, которые бы превосходили по своим характеристикам традиционные материалы на основе бетона, керамики и металлов, древесного и полимерного сырья, были бы экологичны и безопасны для человека. К таким материалам, обладающим уникальными свойствами, можно отнести, например, «умные» материалы: самовосстанавливающиеся бетоны, фотокatalитические покрытия, различные по составу и строению многослойные композиты на основе полимеров, древесины и растительного сырья, углеродных структур, аэрогели [1–5]. Особая роль в процессе разработки и производства таких структур с уникальными характеристиками отводится модифицированию традиционных строительных материалов при помощи нано- и тонкодисперсных добавок, введение в состав которых даже в небольших количествах (до 5% масс.) способно существенно повлиять на свойства материала [6–8]. К примеру, введение в состав цементного композита наноразмерных частиц диоксида титана способно придать бетонной поверхности способность к окислению осевших на ней органических загрязнителей и оксидов азота за счет протекания фотокаталитических реакций и способность к самоочищению из-за увеличения гидрофильности поверхности [9, 10]. Углеродныеnanoструктурированные объекты увеличивают трещиностойкость бетона, повышают прочность и плотность цементного камня, выступая в качестве центров кристаллизации для гидратных новообразований в процессе твердения цементной пасты [11, 12]. Нано- и тонкодисперсные компоненты золы-уноса, молотый гранулированный доломитный шлак, метакаолин также интенсифицируют процессы гидратации основных минералов цементного клинкера, а за счет протекания пущлановой реакции придают материалу повышенную коррозионную стойкость [13, 14].

Одним из факторов, определяющих повышение физико-механических характеристик цементного камня, модифицированного тонкодисперсной добавкой, является условие равномерного распределения частиц добавки в объеме цементного композита. Введение нано- и тонкодисперсного компонента в состав неорганического вяжущего может осуществляться при совместном помоле клинкера и частиц добавки, в качестве компонента в составе сухой строительной смеси, в виде суспензии вместо воды затворения. Все эти процессы, тем не менее, сопряжены с определенным трудностями, связанными

в первую очередь, с тем фактором, что тонкодисперсные частицы имеют высокоразвитую площадь поверхности и, следовательно, избыточную поверхностную энергию, что приводит к тенденции частиц образовывать агломераты. В случае приготовления суспензий, которые являются термодинамически неустойчивыми системами, частицы добавки самоизвольно укрупняются и затем оседают, то есть происходит процесс разрушения – потеря дисперсной системой агрегативной и седиментационной (кинетической) устойчивостей. В таком случае при затворении такой суспензией цемента уже нельзя будет говорить о равномерном распределении частиц добавки в объеме цементного композита. Таким образом, необходимо определенным образом добиться стабилизации суспензии частиц тонкодисперсной добавки, что впоследствии позволит получить цементный камень с повышенными физико-механическими, эксплуатационными, анткоррозионными и специальными свойствами.

Суспензии большинства тонкодисперсных добавок являются термодинамически неустойчивыми лиофобными коллоидными системами, которые быстро теряют агрегативную и седиментационную устойчивость, стремясь сократить площадь поверхности и уменьшить избыточную поверхностную энергию системы. Концепцию агрегативной устойчивости лиофобных коллоидных систем, формирование двойного электрического слоя и процессы адсорбции на поверхности коллоидных частиц хорошо объясняет теория ДЛФО, разработанная в 1935–1940 гг. советскими учеными Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау и независимо голландскими физиками Е. Фервеем и Дж. Овербеком. Поскольку в настоящее время нано- и тонкодисперсные объекты и варианты их применения в разнообразных областях науки и техники активно изучаются учеными многих стран, теория ДЛФО приобретает все большую актуальность, в частности, в строительной индустрии и особенно в строительном материаловедении [15–17].

Система является устойчивой, если существует баланс энергии отталкивания и притяжения. Энергия отталкивания убывает с расстоянием по экспоненциальному закону и учитывает электростатическую составляющую расклинивающего давления. Расклинивающее давление возникает при сильном уменьшении толщины пленки (прослойки) между двумя частицами дисперсной фазы приближении в результате перекрывания их поверхностных слоев. Энергия притяжения обусловлена межмолекулярными силами притяжения Ван-дер-Ваальса. Она обратно пропорциональна квадрату расстояния между частицами.

Существует пять факторов агрегативной устойчивости: термодинамические (электростатический,

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

адсорбционно-сольватный и энтропийный) и кинетические (структурно-механический и гидродинамический).

Структурно-механический фактор состоит в формировании на поверхности частиц прочных пленок из адсорбированных на коллоидных частицах поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений, препятствующих коагуляции частиц при их сближении. Данный фактор можно назвать одним из определяющих для процесса стабилизации суспензий частиц добавок для цементных систем, для чего применяются стабилизирующие полимерные химические соединения, которые способствуют повышению агрегативной и седиментационной устойчивостей дисперсной системы. Такие соединения представляют собой поверхностно-активные вещества (ПАВ) дифильтного строения, то есть имеют в составе своей структуры гидрофильную и длинную гидрофобную неполярную углеводородную часть. В силу особенностей строения молекулы ПАВ способны адсорбироваться на поверхности частиц добавки, формируя на их поверхности объемный упругий слой, который служит структурно-механическим барьером, препятствующим коагуляции и дальнейшему оседанию частиц. При агрегации частиц происходит процесс самоорганизации, сопровождающийся формированием агломератов, при этом, с точки зрения термодинамики, происходит понижение энтропии системы. Следовательно, внесение ПАВ в суспензию добавки не только усиливает структурно-механический компонент, но также приводит к повышению энтропийного фактора агрегативной и седиментационной устойчивостей дисперсной системы, способствуя стабилизации суспензии, и, в результате, равномерному распределению частиц добавки в объеме цементного композита, и, следовательно, получению более плотной и прочной структуры цементного камня с улучшенными физико-механическими и специальными свойствами.

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



Рис. 1. Фотография добавки титаната висмута непосредственно после синтеза

дистиллированную воду при постоянном перемешивании для образования продуктов гидролиза $TiOCl_2$ (раствор 1). Соответствующее количество оксида висмута растворяли в соляной кислоте, добавляли в этот раствор необходимое количество лимонной кислоты и медленно добавляли к раствору (1) при интенсивном перемешивании в течение 30 минут для гомогенизации. Полученный раствор выпаривали на водяной бане при 100°C до образования желтого гелеобразного остатка, который подвергали разложению в муфельной печи при 400°C (15 минут) до выгорания органической составляющей, а затем отжигали в муфельной печи при температуре 700°C до формирования конечного тонкодисперсного хлопьеобразного продукта реакции (рис. 1).

Фазовый состав добавки титаната висмута изучали при помощи рентгенофазового анализа, который проводили с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE Bruker AXS $CuK\alpha$ – излучения (графитовый монохроматор), $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54056$ Е. Рентгенограммы обрабатывали при помощи программного обеспечения Match.

Из вида представленных на рис. 2 рентгенограмм можно заключить, что значение углов 2θ и интенсивностей синтезированной добавки соответствует штрих-рентгенограмме $Bi_2Ti_4O_{11}$ из базы данных JCPDS-ICDD PDF-2. Таким образом, установлено, что преобладающей фазой является титанат висмута состава $Bi_2Ti_4O_{11}$ (PDF#83-0673) однако присутствуют также фаза состава $Bi_4Ti_3O_{12}$ (PDF#72-1019) со структурой первовскита и метастабильная [19, 20] фаза состава $Bi_2Ti_2O_7$ (PDF#32-0118) со структурой пирохлора.

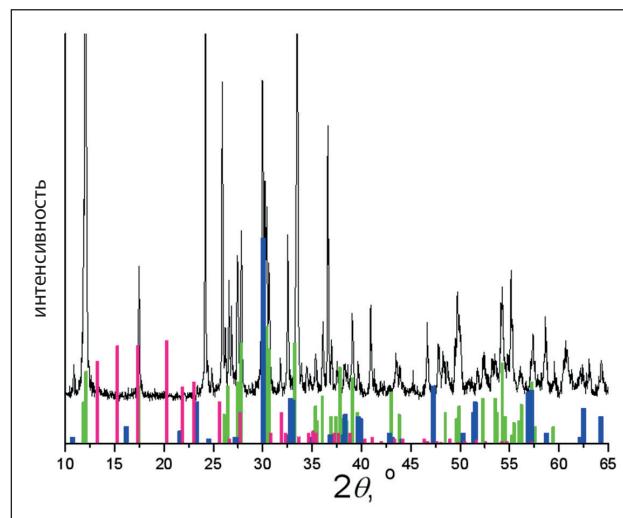


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ добавки титаната висмута: ■ экспериментальные данные; ■ $Bi_2Ti_4O_{11}$; ■ $Bi_4Ti_3O_{12}$; ■ $Bi_2Ti_2O_7$

Следующим шагом в данном исследовании было получение стабилизированной суспензии частиц добавки титаната висмута. Для получения стабилизированной суспензии необходимо определить количество пластификатора, способного обеспечить устойчивость данной суспензии к процессам агрегации и седиментации. В соответствии с исследованиями, описанными в работе [21], были проведены исследования по установлению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для выбранного пластификатора в водопроводной воде. ККМ определяли двумя способами: по изменению поверхностного натяжения (сталагмометрический метод) и кондуктометрическим методом.

Определение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом (метод счета капель) основано на сравнении количества капель исследуемого раствора и стандартной жидкости (водопроводная вода), вытекающих из сталагмометра.

Для сильно разбавленных растворов пластификатора Sp поверхностное натяжение рассчитывали по формуле:

$$\sigma(Sp) = \sigma(H_2O) \cdot n(H_2O)/n(Sp), \quad (2)$$

где $\sigma(PAB)$ – поверхностное натяжение исследуемого раствора ПАВ, Н/м;

$\sigma(H_2O)$ – поверхностное натяжение растворителя, Н/м;

$n(H_2O)$ – число капель растворителя;

$n(Sp)$ – число капель исследуемого раствора пластификатора.

По полученным данным строились изотермы поверхностного натяжения пластификатора, точка излома на которых соответствует ККМ.

Измерения электропроводности раствора пластификатора с помощью кондуктометра осуществляли путем погружения детектора прибора в подготовленные растворы пластификатора на уровень 3–4 см и после установления постоянного показателя на дисплее фиксировали значение электропроводности раствора. По полученным данным строили графики зависимости логарифма электропроводности от логарифма концентрации. Излом на кривой концентрационной зависимости соответствует точке ККМ.

Для усиления стабилизирующего действия пластификатора и его адсорбционной способности на поверхности частиц титаната висмута проводилась ультразвуковая обработка (УЗО) суспензий титаната висмута, содержащего пластификатор, на приборе УЗДН-1. Параметры диспергирования: частота ультразвуковых колебаний – 44 кГц, температура терmostатирования – $25 \pm 2^\circ\text{C}$, время диспергирования – 20 минут.

Были проведены исследования по установлению седиментационной устойчивости суспензий титаната висмута без УЗО и с применением УЗО, а также в присутствии пластификатора. Исследование подлежали суспензии с концентрацией титаната висмута 10, 30, 50 г/л. Подготовленные суспензии переливали в цилиндры и наблюдали за процессом оседания частиц.

Для оценки прочностных характеристик цементного камня готовили образцы-кубики со сторонами $20 \times 20 \times 20$ мм в аттестованных формах 6ФК-20. Навеска цемента затворялась стабилизованными суспензиями вместо воды затворения. Твердение образцов проводилось в воздушно влажностных условиях, после чего образцы испытывались на прочность на сжатие на лабораторном гидравлическом прессе Controls.

Изучение процесса гидратации цементных зерен проводили на термоанализаторе «SDT Q-600» (США)

с помощью дифференциально-термического и термогравиметрического методов анализа в воздушной атмосфере в интервале температур 25 ч 900°C . Скорость изменения температуры составляла $v = 10^\circ/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стабилизирующее действие пластифицирующей добавки проявляется, главным образом, в действии структурно-механического фактора, проявляющегося в формировании на поверхности тонкодисперсных частиц прочных гелеобразных пленок пластификатора, обусловливающих, тем самым, их стабилизацию. Стабилизированные частицы равномерно распределяются в объеме как дисперсионной среды, так и в объеме цементного камня. Однако существует ограничение: стабилизирующая добавка не должна вводиться в суспензию с концентраций, превышающей значение ККМ. Иначе между молекулами стабилизатора начинает происходить процесс мицеллообразования, то есть истинный раствор ионогенного ПАВ переходит в мицеллярный, с образованием классических шарообразных, а затем цилиндрических и дискообразных мицелл. В этом случае стабилизирующее действие пластификатора проявляться не будет. Более подробно этот аспект освещен в работе [21]. Таким образом, первым этапом данного исследования было определение ККМ стабилизатора Sp в водопроводной воде при помощи сталагмометрического метода, для чего готовили серию растворов стабилизатора концентрацией 2,5; 2; 1,5; 1,3; 1,13; 1; 0,89; 0,76; 0,63; 0,31; 0,16; 0,078; 0,039 г/л.

На основании полученных данных строили изотерму поверхностного натяжения пластификатора в координатах $\sigma = f(C^v)$, где v – это стехиометрический коэффициент электролита (рис. 3а). Для выбранного пластификатора Sp $v = 2$, т.к. число

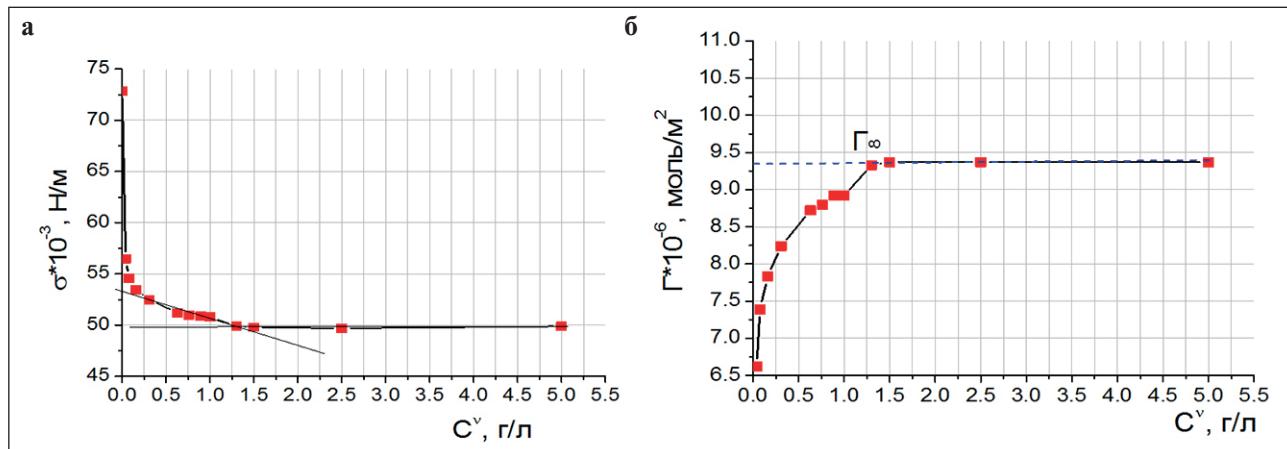


Рис. 3. Изотерма поверхностного натяжения (а) и гиббсовской адсорбции (б) пластификатора Sp

положительных и отрицательных ионов оказывается равным 1. Также по результатам расчетов, полученных из изотерм для пластификатора, находили значения гиббсовской адсорбции и строили график в координатах $\Gamma = f(c^\nu)$ (рис. 3б).

Излом на изотерме соответствует ККМ пластификатора Sp, которая соответствует значению 1,3 г/л, а предельная гиббсовская адсорбция составляет $\Gamma = 9,3$ моль/м². Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что пластификатор способен не только адсорбироваться на границе раздела фаз вода-воздух, но и адсорбироваться на поверхности частиц добавки, усиливая структурно-механический фактор стабилизации суспензии.

Точку ККМ пластификатора определяли при помощи кондуктометрического метода, измеряя удельную электропроводность серии приготовленных растворов с последующим построением логарифмической зависимости $\lg(\chi) = f(\lg C)$ (рис. 4), излом на которой также соответствует точке ККМ пластификатора.

Значение ККМ пластификатора, полученное при помощи кондуктометрического метода, также находится в области 1,3 г/л, что хорошо согласуется с данными сталагмометрического метода.

Таким образом, из данных, полученных при помощи сталагмометрического и кондуктометрического методов, можно заключить, что значение ККМ соответствует значению 1,3 г/л. Для стабилизации тонкодисперсной добавки значение концентрации выбранного пластификатора Sp не должно превышать эту величину, поэтому для дальнейших исследований было выбрано значение концентрации Sp ниже области ККМ, которое составляет 1,2 г/л.

Для стабилизации частиц тонкодисперсного компонента в объеме дисперсионной среды проводилась

ультразвуковая обработка суспензий, которая способствует дополнительному измельчению частиц, разделению сформированных агломератов, а также улучшению процесса адсорбции макромолекул пластификатора на поверхности частиц титаната висмута.

Для того чтобы подтвердить возможность стабилизации частиц добавки титаната висмута при помощи пластификатора, проводили оценку седиментационной устойчивости суспензий. В табл. 3 представлены данные о скорости оседания частиц титаната висмута в водной и водно-полимерной средах с применением ультразвуковой обработки и без нее.

Процесс оседания частиц добавки в водной дисперсионной среде можно условно разделить на три основных периода. В течение первого периода на дно цилиндра оседают наиболее крупные и тяжелые частицы, соответственно, происходит процесс разделения всей массы частиц на фракции. Поскольку оседание крупных частиц происходит очень быстро, то первым периодом можно пренебречь, в связи с чем в табл. 2 отсутствуют данные по нему. В рамках второго периода мелкая фракция тонкодисперсной фазы титаната висмута находится во взвешенном состоянии в объеме дисперсионной среды, в конце третьего периода наблюдается полное оседание частиц на дно цилиндра, дисперсионная среда становится прозрачной.

Проведенные исследования показали, что суспензии титаната висмута после УЗО более устойчивы, чем без УЗО. В связи с чем можно сделать вывод об эффективности ультразвуковой обработки суспензий тонкодисперсного компонента, которая значительно продлевает время оседания частиц. Также заметно, что с увеличением концентрации частиц скорость их оседания растет. Вероятно, это связано с тем фактором, что в более концентрированной суспензии число столкновений между частицами также выше, чем в разбавленной. Соответственно, более частые столкновения крупных частиц друг с другом и со стенками цилиндра приводят к их более быстрому оседанию, а более мелкие и легкие частицы оседают совместно с крупными.

С применением пластифицирующей добавки с концентрацией 1,2 г/л и УЗО было сложно оценить визуально скорость оседания частиц титаната висмута, через 14 суток не наблюдалось полного оседания частиц на дно цилиндра, можно было наблюдать постепенное разделение частиц на фракции по размерам (рис. 5).

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности стабилизации тонкодисперсной добавки титаната висмута при помощи комплексного подхода: применения пластифицирующей добавки и ультразвуковой обработки.

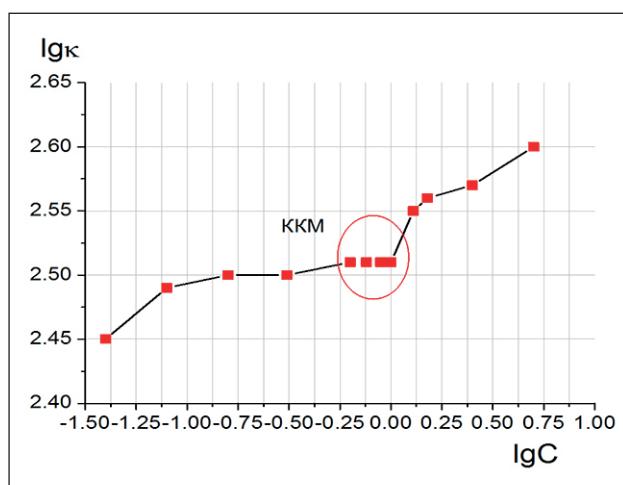
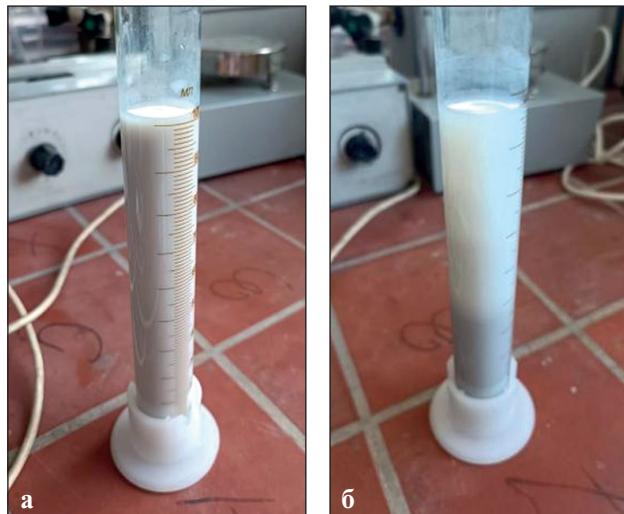


Рис. 4. Зависимость электропроводности от концентрации растворов пластификатора Sp

Таблица 3

Седиментационная устойчивость суспензии титаната висмута в водной среде

№	Способ гомогенизации суспензии	Концентрация суспензии, (г/л)	Период оседания частиц			
			II		III	
			Время оседания частиц, мин	Скорость оседания частиц, 10^{-5} м/с	Время оседания частиц, час-мин	Скорость оседания частиц, 10^{-5} м/с
1	Без УЗО	10	40	7,08	5-33	0,85
2		30	30	17,8	4-05	1,09
3		50	20	13,3	3-30	1,26
4	После УЗО	10	100	2,7	46-00	0,01
5		30	80	3,1	42-30	0,88
6		50	65	3,9	30-00	0,36

Рис. 5. Процесс седиментации частиц титаната висмута с концентрацией 50 г/л в суспензии, стабилизованных пластификатором ($C_{Sp} = 1,2$ г/л) и УЗО: а) после УЗО; б) через 14 суток после УЗО

Макромолекулы пластификатора адсорбируются на поверхности тонкодисперсных частиц титаната висмута, формируя прочные плотные гелеобразные пленки, которые при сближении частиц препятствуют их слипанию, укрупнению и дальнейшему оседанию с разрушением дисперсной системы. Ультразвуковое воздействие способствует дополнительному дроблению частиц, интенсифицирует адсорбционные процессы закрепления стабилизатора на частицах, а также вносит вклад в проявление энтропийного фактора, заставляя стабилизированные частицы титаната висмута дольше находиться во взвешенном состоянии в объеме дисперсионной водно-полимер-

ной среды. В этом случае можно говорить о проявлении синергизма в изучаемой дисперсной системе.

Следующим этапом в рамках данного исследования было введение тонкодисперсной добавки в состав цемента и исследование его физико-механических характеристик (рис. 6).

Прочностные характеристики полученных образцов свидетельствуют о том, что тонкодисперсный титанат висмута, полученный по модифицированному цитратному методу, может рассматриваться в качестве структурообразующей добавки для цементных систем, интенсифицируя процессы гидратации зерен цементного клинкера и способствуя повышению прочности при сжатии.

Так, при введении тонкодисперсного титаната висмута в состав цементного композита в виде стабилизированных ультразвуковой обработкой водных суспензий с концентрацией тонкодисперсной добавки 10, 30 и 50 г/л (рис. 6а) наблюдается увеличение прочности при сжатии образцов в первые сутки с 24 до 33 МПа по сравнению с бездобавочным образом (на 13, 25 и 38% соответственно), а в марочном возрасте с 80 до 93 МПа (на 4, 9 и 16%), то есть максимальный прирост прочности наблюдается в первые сутки твердения. Вероятно, это может объясняться тем фактом, что частицы титаната висмута, являясь инертной добавкой, которая не проявляет собственной гидравлической активности, являются подложкой для зарождения гидратных новообразований, формирующихся при гидратации минералов цементного клинкера, тем самым интенсифицируя гидратационные процессы, а также о равномерности распределения частиц добавки в объеме цементного композита. Аналогичная картина наблюдается для образцов цементного камня, полученных после затворения цемента стабилизиро-

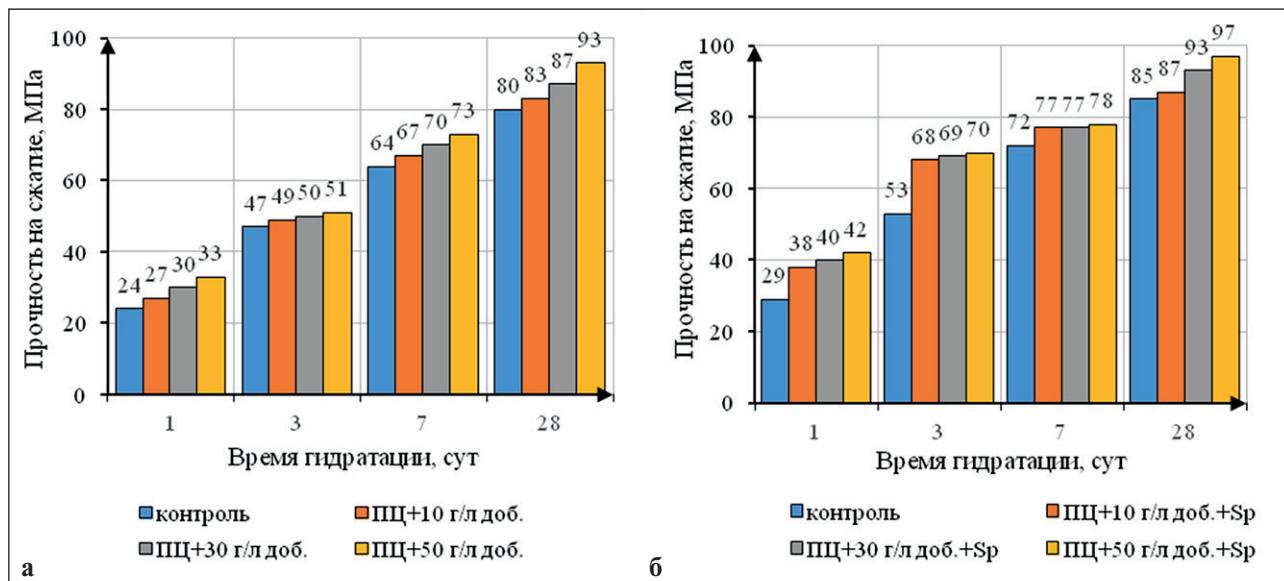


Рис. 6. Прочность при сжатии образцов с тонкодисперсной добавкой титаната висмута: а) без пластификатора; б) с добавлением 1,2 г/л пластификатора

ванными водно-полимерными супензиями добавки после ультразвуковой обработки (рис. 6б). Максимальный прирост прочности при сжатии отмечается в первые и третьи сутки твердения, с 29 до 42 МПа (на 31, 38 и 45%) и с 53 до 70 МПа (на 28, 30 и 32%) соответственно по сравнению с образцом цемента с пластификатором.

Данный факт подтверждается результатами, полученными при помощи термоанализатора SDT Q-600. На основании термограмм, представленных в качестве примера на рис. 7, были получены данные, позволяющие построить графики зависимости потерь при прокаливании от времени гидратации образцов (рис. 8).

Из графиков, представленных на рис. 8, выявлено, что убыль массы при нагревании навески образцов цементного камня, модифицированных стабилизованными с помощью УЗО водными супензиями частиц титаната висмута, увеличивается в процессе твердения и имеет максимальные значения при введении супензии с концентрацией титаната висмута 50 г/л. Аналогичные процессы наблюдаются при затворении цемента водно-полимерными супензиями с применением УЗО.

Таким образом, можно заключить, что применение комплексного подхода к стабилизации супензий позволяет получить композит, обладающий более высокими значениями прочности как в начальные сроки твердения, так и в марочном возрасте, что позволит в дальнейшем рассматривать такие его характеристики, как биоцидность и фотокаталитическую активность, с целью получения строительного материала нового поколения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с результатами исследования, представленными в данной статье, при помощи стагматометрического и кондуктометрического методов было определено оптимальное значение стабилизирующей добавки для тонкодисперсного титаната висмута: установлено значение ККМ для поликарбоксилатного суперпластификатора, которое составило 1,3 г/л. Таким образом, для стабилизации супензий необходимо выбирать концентрацию пластификатора меньше точки ККМ.

Проведенные исследования по влиянию ультразвуковой обработки на стабилизацию супензий и на скорость оседания частиц добавки в водной и водно-полимерной дисперсионной средах продемонстрировали, что данный вид воздействия на супензии способствует более медленному процессу оседания частиц, который, вероятно, объясняется дроблением крупных частиц на более мелкие и распадом агломератов, а также интенсификацией адсорбции макромолекул пластификатора на частицах добавки.

Исследования физико-механических свойств цементного камня, модифицированного стабилизованными супензиями титаната висмута, свидетельствуют о повышении прочностных характеристик и более интенсивных гидратационных процессах в модифицированных образцах, что косвенно подтверждает равномерность распределения частиц добавки в объеме цементного камня.

На основании комплекса проведенных исследований можно заключить, что процесс стабилизации тонкодисперсных частиц титаната висмута дости-

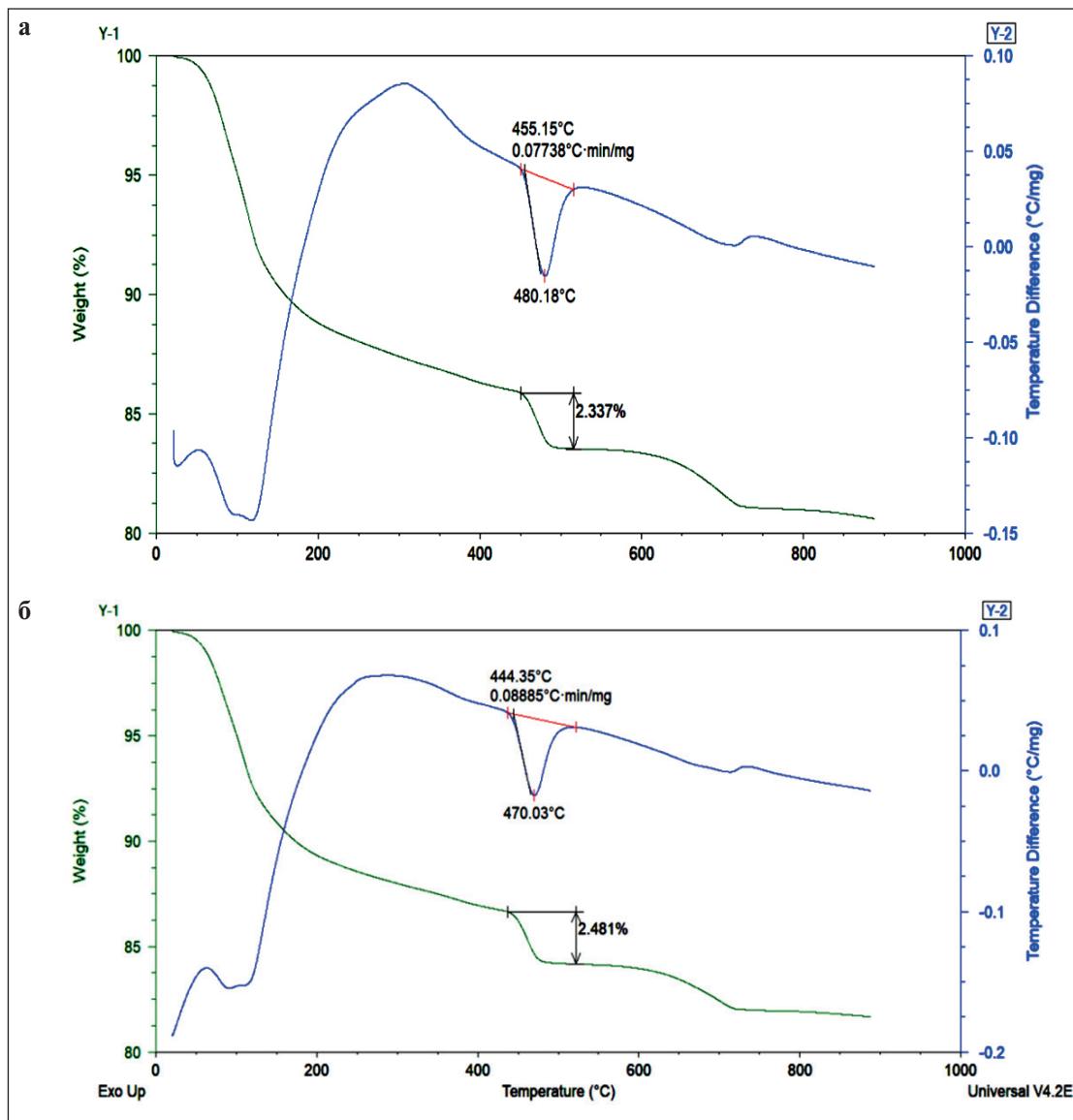


Рис. 7. Термограммы контрольного образца (а) и с добавкой титаната висмута 30 г/л (б) в 3 сут твердения с пластификатором

гается при помощи синергетического воздействия структурно-механического фактора, проявляющегося в результате формирования на поверхности частиц прочных гелеобразных пленок адсорбированного пластификатора, которые препятствуют слипанию частиц при их сближении с последующей седimentацией. Это приводит к разрушению дисперсной системы, а также энтропийного компонента, который способствует более длительному нахождению частиц во взвешенном состоянии в объеме дисперсионной среды из-за ультразвуковой обработки суспензии. Затворение цемента стабилизованными суспензиями с концентрацией тонкодисперсной добавки 10, 30 и 50 г/л приводит к повышению физико-механических характеристик цементного камня, что выражается

в увеличении прочности при сжатии образцов в первые сутки с 24 до 33 МПа по сравнению с бездобавочным образом (на 13, 25 и 38% соответственно), а в марочном возрасте с 80 до 93 МПа (на 4, 9 и 16%). Максимальный прирост прочности при сжатии для цементных образцов, модифицированных водно-полимерными суспензиями, отмечается в первые и трети сутки твердения с 29 до 42 МПа (на 31, 38 и 45%) и с 53 до 70 МПа (на 28, 30 и 32%), соответственно, по сравнению с образом цемента с пластификатором.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности получения цементного композита, обладающего высокими эксплуатационными свойствами, и расширении базы строительных материалов нового поколения.

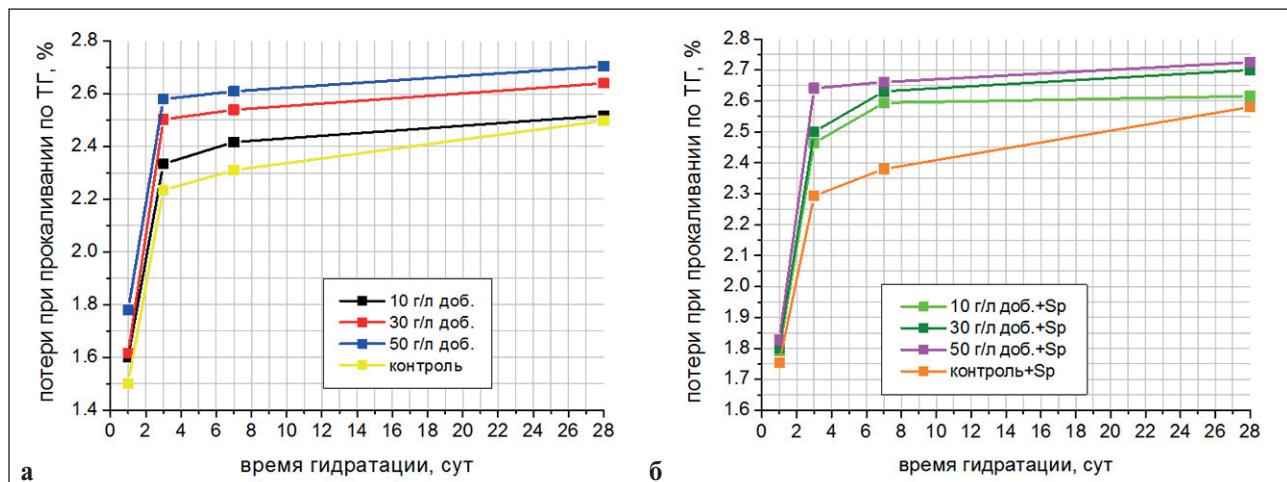


Рис. 8. Степень гидратации образцов цементного камня, модифицированных стабилизированными водными (а) и водно-полимерными (б) суспензиями титаната висмута

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Wang D., Zhang W., Han B. New generation of cement-based composites for civil engineering. *New Materials in Civil Engineering*. 2020: 777–795. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00025-9>
- Иноземцев А.С., Королев Е.В. Сравнительный анализ влияния наномодифицирования и микродисперсного армирования на процесс и параметры разрушения высокопрочных легких бетонов. Строительные материалы. 2017. 7. 11-15.
- Luna M., Delgado J.J., Romero I., Montini T., Almoraima Gil M.L., Martínez-López J., Fornasiero P., Mosquera M.J. Photocatalytic TiO_2 nanosheets- SiO_2 coatings on concrete and limestone: An enhancement of de-polluting and self-cleaning properties by nanoparticle design. *Construction and Building Materials*. 2022: 338. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127349>
- Tan T.H., Shah S.N., Ng C.C., Putra A., Othman M.N., Mo K.H. Insulating foamed lightweight cementitious composite with co-addition of micro-sized aerogel and hydrogen peroxide. *Construction and Building Materials*. 2022: 360. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129485>
- Stepina, I., Sodomon, M., Semenov, V., Kononov, G., Petukhov, V. Compatibility of modified hemicellulose Sosnovskyi cellulose-based material with some polymers. 2022: 56: 815–826. <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2022.56.73>
- Eisa M.S., Mohamady A., Basiouny M.E., Abdulhamid A., Kim J.R. Mechanical properties of asphalt concrete modified with carbon nanotubes (CNTs). *Case Studies in Construction Materials*. 2022: 16. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00930>
- Гришина А.Н., Королев Е.В. Био- и химическая стойкость наномодифицированного композиционного цементного камня, содержащего гидросиликаты металлов // Региональная архитектура и строительство. 2023. 1(54). 4-14. https://doi.org/10.54734/20722958_2023_1_4
- Kłapiszewska I., Ławniczak Ł., Balicki S., Gapiński B., Wieczorowski M., Wilk K.A., Jasionowski T., Kłapiszewski Ł., Ślosarczyk A. Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023: 24: 2239–2264. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.131>
- Khannrya S., Luna M., Almoraima Gil M.L., Addou M., Mosquera M.J. Self-cleaning durability assessment of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts coated concrete: Effect of indoor and outdoor conditions on the photocatalytic activity. *Building and Environment*. 2022: 211. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2021.108743>
- Xue Zhang X., Hui Li H., John T. Harvey J.T., Xiao Liang X., Ning Xie N., Ming Jia M. Purification effect on runoff pollution of porous concrete with nano- TiO_2 photocatalytic coating. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*. 2021: 101. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2021.103101>

11. Артамонова О. В., Славчева Г.С., Шведова М.А. Эффективность применения добавок нанотубулярной морфологии для модификации цементных систем // Неорганические материалы. 2020. 56(1). 110-116. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20010029>
12. Толчков Ю. Н., Михалева З.А., Ткачев А.Г. Модификация композитов строительного назначения углероднымиnanoструктурами // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2019. 25(1). 161-172. <https://doi.org/10.17277/hestnik.2019.01.pp.161-172>
13. Хунг Н.С., Ван Л.Т., Булгаков Б.И., Александрова О.В., Ларсен О.А. Влияние содержания золы-уноса на прочность бетонов на основе сульфатостойкого портландцемента // Промышленное и гражданское строительство. 2021. 1. 51-58. <https://doi.org/10.33622/0869-7019.2021.01.51-58>
14. Самченко С.В., Козлова И.В., Земскова О.В., Дударева М.О., Шубина Е.С. Сравнительный анализ способов модификации шлакопортландцемента ультрадисперсным компонентом // Техника и технология силикатов. 2020. 27(4). 113-120.
15. Sargam Y., Wang K. Influence of dispersants and dispersion on properties of nanosilica modified cement-based materials. Cement and Concrete Composites. 2021: 118. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.103969>
16. Гувалов А.А., Кузнецова Т.В. Влияние модификатора на свойства цементных суспензий. Строительные материалы. 2013. 86-88.
17. Vatanparast H., Shahabi F., Bahramian A., Javadi A., Miller R. The Role of Electrostatic Repulsion on Increasing Surface Activity of Anionic Surfactants in the Presence of Hydrophilic Silica Nanoparticles. Scientific reports. 2018: 8: 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25493-7>
18. Dhage S.R., KhollamY.B., Dhespande S.B., Potdar H.S., Ravi V. Synthesis of bismuth titanate by citrate method. Materials Research Bulletin. 2004: 39(13):1993-1998. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.07.014>
19. Пийр И.В. Катионзамещенные титнаты и ниобаты висмута с каркасной (типа пирохлора) и перовски-топодобной слоистой структурами: кристаллохимические, электрические и магнитные свойства. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Сыктывкар. 2016.
20. Lelievre J., Marchet P. Structure and properties of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore type phase stabilized by lithium. Journal of Alloys and Compounds. 2018: 732: 178-186. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.128>
21. Samchenko S.V., Kozlova I.V., Zemskova O.V., Dudareva M.O. Methodological substantiation of the choice of 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>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самченко Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, samchenko@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3523-593X>

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>

Земскова Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, ov.zemskova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9500-2492>

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

Самченко С.В., Козлова И.В. – научное руководство; итоговые выводы.

Козлова И.В., Земскова О.В. – концепция исследования.

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 17.08.2023; одобрена после рецензирования 22.09.2023; принята к публикации 28.09.2023.

Controlling the structural formation of porized cement composites in the production of thermally efficient enclosure structures of enhanced quality

Aleksei B. Steshenko^{1*} , Aleksander I. Kudyakov¹ , Aleksandr S. Inozemtcev² , Sergei S. Inozemtcev² 

¹ Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

² National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: steshenko.alexey@gmail.com

ABSTRACT: Introduction. Research to improve the quality of foam concrete products through targeted control of technological processes of structure formation of cement-based compositions is relevant. The strength of foam concrete is significantly influenced by the adhesion strength of the hardened cement paste to the aggregate. This article discusses methods of chemical and mechano-chemical activation of foam concrete filler with glyoxal-containing additives, interaction with hydration products of binders and increasing the strength of the contact zone. The quality of foam concrete can be improved by controlling the properties of the contact zone. **Materials and methods.** The study was conducted using standard test procedures specified in national standards.

Results. With preliminary chemical and mechano-chemical exposure of the sand surface to glyoxal-containing additives and its subsequent introduction into the foam concrete mixture the grade of strength of foam concrete increases to B1 while maintaining the average density grade D500 in comparison with foam concrete of the control composition, while the shrinkage value decreases by 20–38.5% and thermal conductivity coefficient by 37%. **Conclusion.** The use of glyoxal-based additives in foam concrete mixtures by pre-activating the sand surface can improve the quality of cement foam concrete.

KEYWORDS: cement-based foam concrete, glyoxal-containing additives, structure formation, plastic shrinkage, porosity, compressive strength, average density, thermal conductivity coefficient.

ACKNOWLEDGMENTS: The research was carried out by the research teams of the companies and strategic partners, that are members of the Construction and Architecture Industrial Consortium, with the financial support from MGSU within the framework of the 2023 competition for fundamental and applied research (R&D) with a view to the implementation of the MGSU Development Program for 2021–2030 within the framework of the federal academic leadership program Priority 2030.

FOR CITATION: Steshenko A.B., Kudyakov A.I., Inozemtcev A.S., Inozemtcev S.S. Controlling the structural formation of porized cement composites in the production of thermally efficient enclosure structures of enhanced quality. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15 (5): 408–417. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-408-417>. – EDN: YNCWWI.

INTRODUCTION

In accordance with the concept for the development of the Russian construction industry until 2030, important tasks are the effective resource provision of housing facilities, including individual construction, with the maximum use of local raw materials, as well as reducing energy costs in the production of building materials and building maintenance. The optimal solution to the tasks set is to increase the thermal properties of enclosing structures, reduce the cost of construction, provide a comfortable and safe environment for living by using high-quality

heat-insulating foam concrete for the construction of buildings. Heat-insulating foam concrete in wall structures provides good thermal protection of housing, the required load-bearing capacity and durability [1].

When producing non-autoclaved foam concrete with low average density, effective in terms of thermophysical parameters, problems arise in controlling the processes of ensuring a stable cellular structure, high strength, reducing drying shrinkage and thermal conductivity [2, 3]. It is necessary to scientifically substantiate and develop innovative ways to control structure formation in order to improve its quality for the widespread use of non-auto-

claved foam concrete in the production of products and in monolithic construction [4].

Improving the physical and mechanical properties of foam concrete is achieved through the improvement or development of new technological methods that make it possible to regulate volumetric structure-forming processes at different scale levels, namely: at the micro level – the cement matrix; at the contact of interacting components, cement stone – aggregate; at the macro level – a durable frame made of fine aggregate (sand) [5].

All components of foam concrete, regardless of the state of aggregation, participate in mechanical and physicochemical interaction during structure formation. The chemical activity of the surface of the grains increases and the process of interaction with the cement matrix at the phase interface is accelerated with controlled pre-activation of the filler. Chemical or mechanochemical activation of the foam concrete mixture filler using a structural-phenomenological analysis of the relationship between microstructural indicators and physical and mechanical properties allows us to predict the improvement of the main technological and technical parameters of the quality of foam concrete.

It has been established that treating the aggregate with aqueous solutions of acids leads to an increase in the chemical activity of the surface, the interaction of hydrate compounds of hardened cement paste with aggregate grains, and an increase in the microhardness of the contact zone and the strength of foam concrete [6, 7].

Currently, the issue of using modifying additives that affect the rheological properties of the cement matrix and the structure formation of the foam concrete mixture has been studied quite well [8–12]. Using modern modifying additives, they control the workability and setting time of the foam concrete mixture, reduce shrinkage, increase the homogeneity, and the strength of foam concrete up to 25% [9,13], reduce cement consumption by

10–15% [14–16]. The surface of the aggregate should be pre-activated to obtain the greatest effect from the action of modifying additives. The adhesion strength of the cement stone to the aggregate has a significant influence on the strength of foam concrete. [17]. The contact zone is the most important structural element of foam concrete, by controlling which it is possible to ensure the required quality parameters of the designed concrete.

In this work it is proposed to use crystalline glyoxal and a 40% aqueous solution of glyoxal for chemical and mechanochemical activation of the surface of quartz-feldspar sand. In the alkaline environment of hydrating cement, the glyoxal additive interacts with calcium hydroxide, which is formed as a result of the hydrolysis of alite, a cement mineral, with the formation of calcium glycolate ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COO})_2\text{Ca}$, increasing the volume of neoplasms and the foam concrete matrix [18–21]. Calcium glycolate is adsorbed on needle-shaped ettringite crystals, reducing the volume of pore space in the hardened cement paste and increasing strength [22, 23]. Based on this, it is assumed that by pre-activating the surface of aggregate grains with glyoxal additives and introducing them into the foam concrete mixture, it is possible to reduce porosity and increase the strength of hardened cement paste in contact areas with aggregate grains, which will improve the physical and mechanical parameters of the quality of foam concrete.

The purpose of the study is to establish the patterns of chemical and mechanochemical activation of filler with glyoxal additives on the structure formation and properties of cement foam concrete.

MATERIALS AND METHODS

The materials presented in table 1 were used carrying out the research.

Technical characteristics of glyoxal additives are presented in [1].

Table 1
Raw materials for foam concrete mixture

Material	Compliance with the requirements of the regulatory document
Portland cement CEM I 42.5N from Topkinsky plant	Russian State Standards GOST 31108-2020
Quartz-feldspathic sand from the Kudrovskoye deposit in the Tomsk region with a fineness modulus of 1.8	Russian State Standards GOST 8736-2014
Foaming agent PB-2000	Technical Specifications 2481-185-05744685-01; Russian State Standards GOST 24211-2008
Tap water	Russian State Standards GOST 23732-2011
40% aqueous solution of glyoxal (TH «Novokhim», Tomsk)	Technical Specifications 2633-003-67017122-2011
Glyoxal crystalline (TH «Novokhim», Tomsk)	Technical Specifications 2633-004-67017122-2011

Table 2
The basic composition of foam concrete for 1 m³

	Consumption of raw materials per 1 m ³			
	cement, kg	quartz-feldspathic sand, kg	tap water, l	foaming agent, l
Basic composition D500	270	135	202	1.3

The physical and mechanical properties of foam concrete were determined in accordance with the requirements of national standards:

- testing and quality assessment of foam concrete (Russian State Standards GOST 25485–2019);
- average density (Russian State Standards GOST 12730.1-2020);
- compressive strength and quality assessment of a series of 6 samples (Russian State Standards GOST 10180-2012 and GOST 18105-2018);
- thermal conductivity using the ITS-1 thermal conductivity meter (Russian State Standards GOST 7076-99).

The determination of plastic shrinkage was carried out according to the author's method presented in [8].

The structure of pore volume of foam concretes was investigated using Quanta 200 3D Two-beam Scanning Electron Microscope. The images were obtained within the low vacuum mode at the stable accelerating voltage up to 20kV. In order to study porous structure of foam concrete mercury injection method was applied using Quantachrome 33 Porosimeter.

The basic composition of the foam concrete mixture was developed taking into account the requirements of Russian Standard SN 277-80 "Instructions for the production of cellular concrete products" (table 2).

The foam concrete mixture was prepared according to one-stage technology using a laboratory foam concrete mixer.

A block diagram of studies of improved quality thermal insulating cement based foam concrete modified with glyoxal additives was developed using the results of previous studies (fig. 1).

Scientific substantiation and choice of modifying additive

A positive effect was established when controlling the water demand, the kinetics of early structure formation and hardening of cement paste with a glyoxal additive according to the results of previous studies [1, 19, 23, 24]. That was the basis for choosing the additive to achieve this goal.

Establishment of the method of introduction and the optimal content of glyoxal additives in the foam concrete mixture

As a result of the analysis of various methods of preparation (activation) and the sequence of introducing components in the process of preparing a foam concrete mix-

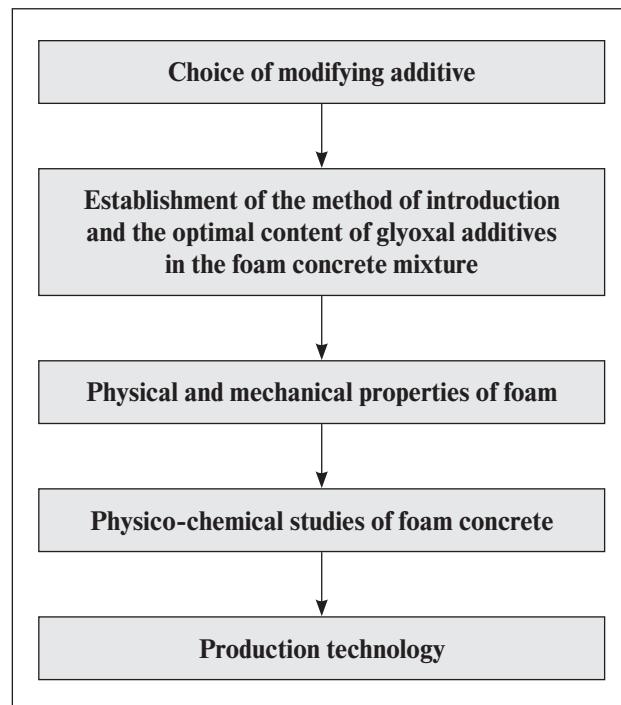


Fig. 1. Block diagram of foam concrete research

ture, taking into account the interaction of hardened cement paste with aggregate, it is accepted that the methods of separate or joint mechanical and chemical activation of the surface of the components are promising.

Two technological methods for the preparation and introduction of glyoxal-containing additives into the foam concrete mixture were scientifically substantiated to conduct experimental studies to establish the patterns of structure formation during the activation of the components:

- preliminary application of a 40% aqueous solution of glyoxal to the surface of the filler by spraying. Quartz sand was treated with a 40% aqueous solution of glyoxal by spraying with a spray gun and then introduced into the concrete mixer;
- dry quartz-feldspathic sand was ground in a mill together with crystalline glyoxal. Activation of the sand surface is carried out due to simultaneous compressive and shear deformation (abrasion), as well as the chemical interaction of the glyoxal additive with the surface of the filler.

RESULTS AND DISCUSSION

A foam concrete mixture with a mobility of 11–14 cm (the diameter of the flow on the Suttard device) and a W/T ratio equal to 0.5 was used during the research [8, 9, 25].

The results of the study of the structure of foam concrete, dried to a constant weight, with activated and non-activated filler are shown in fig. 2.

A perforation and intensive destruction of the pore walls, as well as their association, are observed in the basic sample. It contributes to the development of the sedimentation process, a decrease in the homogeneity of the microstructure. It was found that foam concrete with chemical and mechanochemical activation has a more uniform structure, the pores evenly fill the entire volume of the material the, contact area of the cement matrix

increases. Preliminary activation of sand contributes to the formation of a stable structure of foam concrete with closed fine pores.

The results of studying the structure of foam concrete with an activated sand surface are given in table 3.

According to the research results, it was established that the mechanochemical activation of sand by grinding with crystalline glyoxal leads to decrease the average pore diameter of foam concrete from 45.8 to 36.9 microns, the standard deviation of the average diameter from 23.6 to 12.1, and to increase the content of conditionally closed pores of foam concrete from 25.6% to 35.8% compared to samples without additives. It was also established that an increase in the polydisperse pore size distribution corresponds to a decrease in the quality of foam concrete.

The results of studies to determine the values of compressive strength and average density of foam concrete

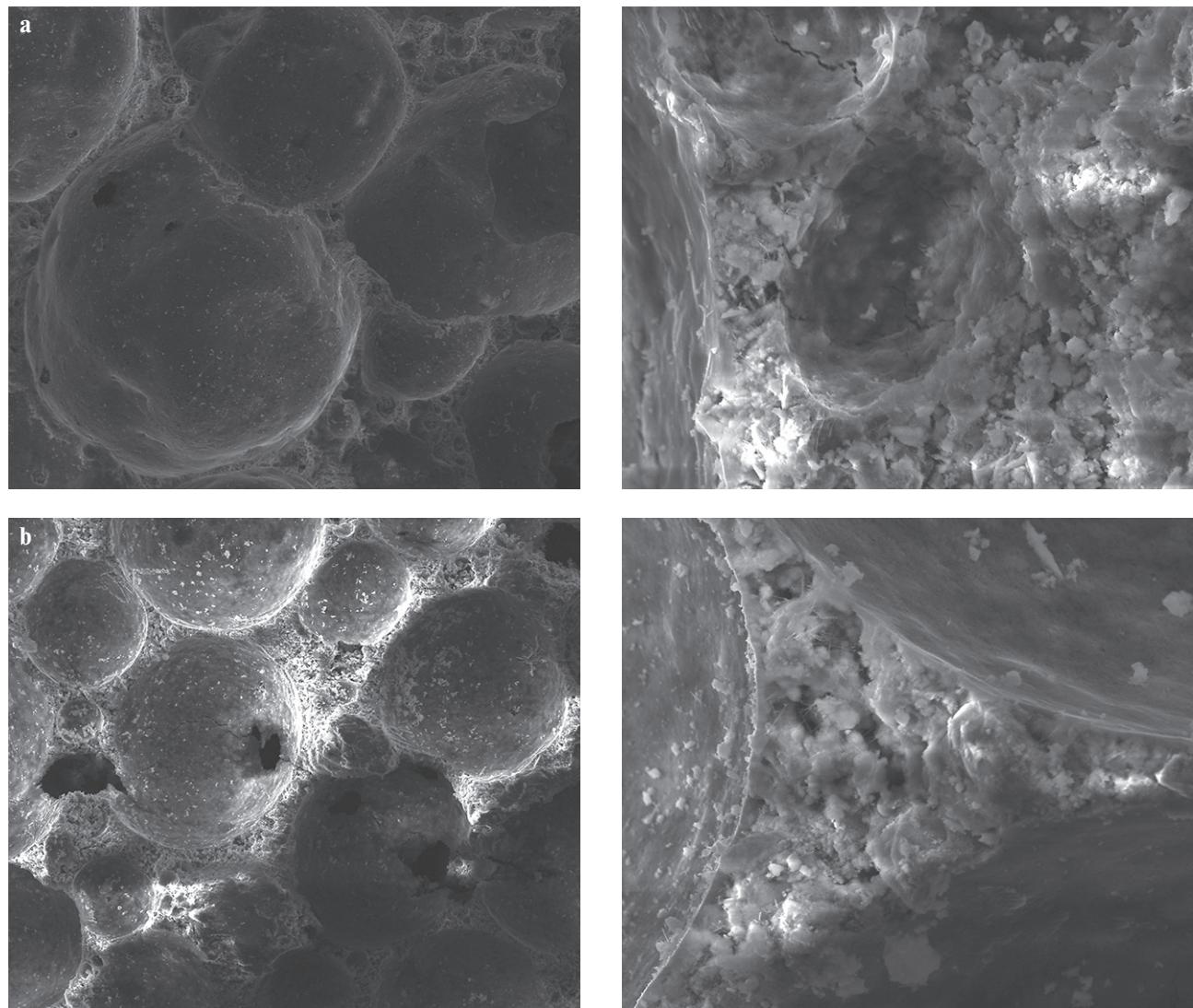


Fig. 2. The structure of cement based foam concrete. On the left – zoom x250, on the right – zoom x2000: a) basic (reference) b) grinding sand with crystalline glyoxal 0.01%

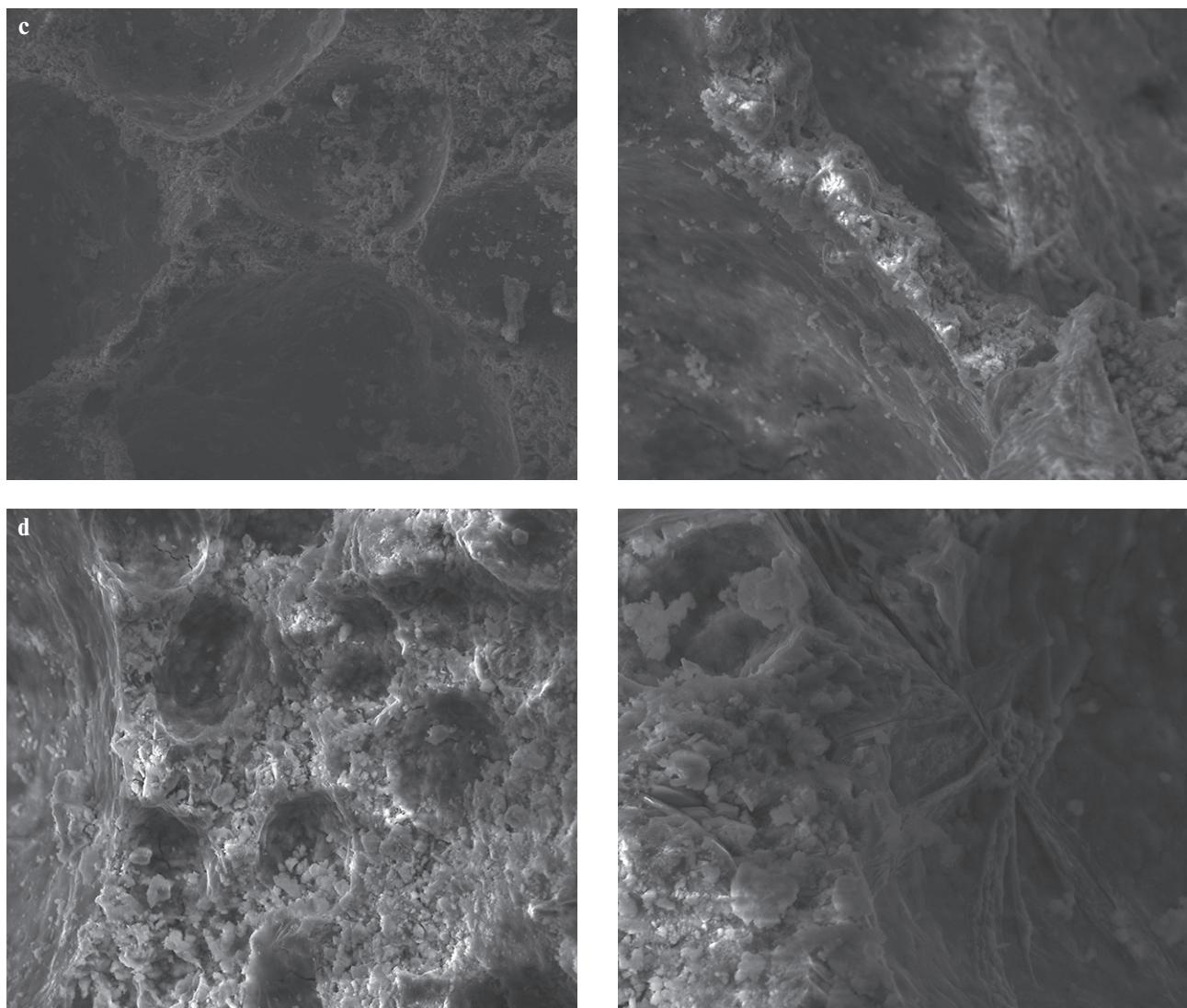


Fig. 2. The structure of cement based foam concrete. On the left – zoom x250, on the right – zoom x2000:
c) sand treatment with 40% glyoxal solution d) grinding sand with crystalline glyoxal 0.05%

Table 3
Porosity of foam concrete samples

Foam concrete with activated sand	Average density, kg/m ³	Average pores diameter, µm	δ of pores diameter	General porosity, %	The volume of open capillary pores, %	Porosity of conventionally closed pores, %	Microporosity index
Basic (reference) D500	470	45.8	23.6	79.57	21.5	25.57	0.04
Sand treatment with 40% glyoxal solution	480	40.1	22.5	77.89	15.6	25.17	0.03
Grinding sand with crystalline glyoxal 0.01%	480	36.9	12.1	6.99	10.1	35.80	0.03
Grinding sand with crystalline glyoxal 0.05%	487	39.2	18.9	77.06	13.7	28.80	0.03

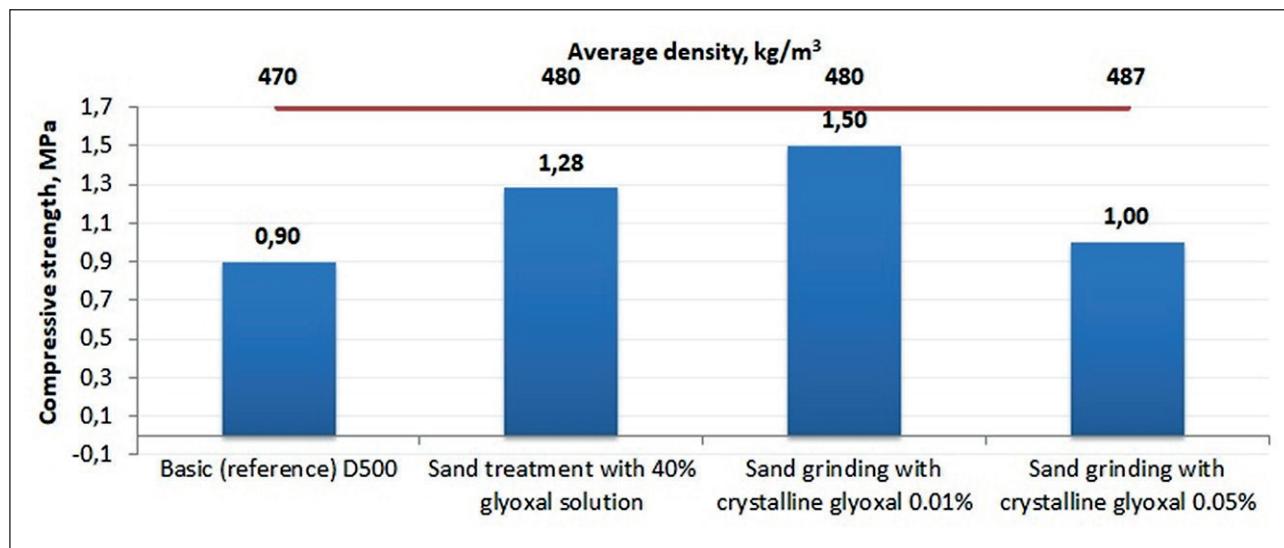


Fig. 3. Influence of the method of sand activation and the type of glyoxal additive on the strength characteristics of foam concrete

samples with sand activated with glyoxal are shown in fig. 3.

It has been established that mechanochemical activation of sand with crystalline glyoxal leads to an increase in the compressive strength of foam concrete at 28 days of age by 66% and with chemical activation of sand by spraying a 40% aqueous solution of glyoxal – by 42%. An increase in the strength of thermal insulating foam concrete is observed as a result of the absorption of glyxal-containing additives on the surface of the finest particles of cement and hydrate formations [7, 21, 25]. Therefore, the hardened cement paste of the contact zone and the near-pore space of foam concrete has higher strength characteristics than the hardened cement paste in the volume of foam concrete.

Thus, the mechanochemical activation of sand with crystalline glyoxal in an amount of 0.01% by weight of cement leads to increase the compressive strength of D500 foam concrete o 1.5 MPa. The positive effect of activation of sand with an additive is explained by the fact that

activated quartz-feldspathic sand with a higher specific surface area over time more intensively realizes its reaction activity than unground sand [5, 17].

Data on the uniformity of quality parameters for average density and compressive strength of foam concrete are presented in tables 4 and 5.

In foam concrete with mechanochemically activated sand with an optimal content of glyoxal additive (0.01%) the coefficient of variation of the average density of foam concrete decreased from 3.4 to 0.54%, and the coefficient of variation of compressive strength from 10.5 to 7.1%. Grinding sand with glyoxal and treating the sand with a 40% glyoxal solution lead to increase the foam concrete strength grade to B1 while maintaining the density grade D500. In accordance with experimental data, foam concrete with an average density of 470 to 487 kg/m³ was obtained, which corresponds to the D500 grade.

The studies of the plastic shrinkage of the foam concrete mixture, as well as the thermal conductivity of foam concrete, were carried out on the effect of chemical

Table 4
Statistical data on the average density of foam concrete

Type of foam concrete	Average value, kg/m ³	Concrete grade by average density	Standard deviation	The coefficient of variation, %
Basic (reference) D500	470	D500	9.9	3.40
Sand treatment with 40% glyoxal solution	480	D500	3.3	0.67
Grinding sand with crystalline glyoxal 0.01%	480	D500	2.6	0.54
Grinding sand with crystalline glyoxal 0.05%	487	D500	4.6	1.30

Table 5
Statistical data on the compressive strength of foam concrete

Type of foam concrete	Average value, MPa	Compressive strength grade	Standard deviation	The coefficient of variation, %
Basic (reference) D500	0.9	B0.5	0.055	10.5
Sand treatment with 40% glyoxal solution	1.28	B1	0.120	9.2
Grinding sand with crystalline glyoxal 0.01%	1.5	B1	0.048	7.1
Grinding sand with crystalline glyoxal 0.05%	1.0	B1	0.056	7.6

and mechanochemical activation of sand with glyoxal additive.

At an early age, when the mixture is still plastic, evaporation of free water from the surface of concrete and plastic shrinkage are the main factors of crack formation. Plastic shrinkage measurements were carried out over 3 hours.

The plastic shrinkage of the foam concrete mixture is reduced by 61% compared to the control sample (fig. 4) with the combined mechanochemical activation of sand with crystalline glyoxal in an amount of 0.01% by weight of cement. The reason for the higher shrinkage of the samples is the perforation of the walls and increased heterogeneity of the pores.

A significant reduction in shrinkage deformations during natural hardening of foam concrete makes it possible to predict a reduced level of stress formation during structure formation in the volume of foam concrete and, as a result, increased operational reliability of products made from this material [2, 16, 25].

The thermal insulation properties of foam concrete are affected by the total volume, size and uniformity of pore distribution in the foam concrete. According to the results of studies of the structure and average density, foam concrete with sand activated by glyoxal additives has a more uniform structure. According to the test results given in table 6, the values of the thermal conductivity coefficient change in accordance with the grade of average density of

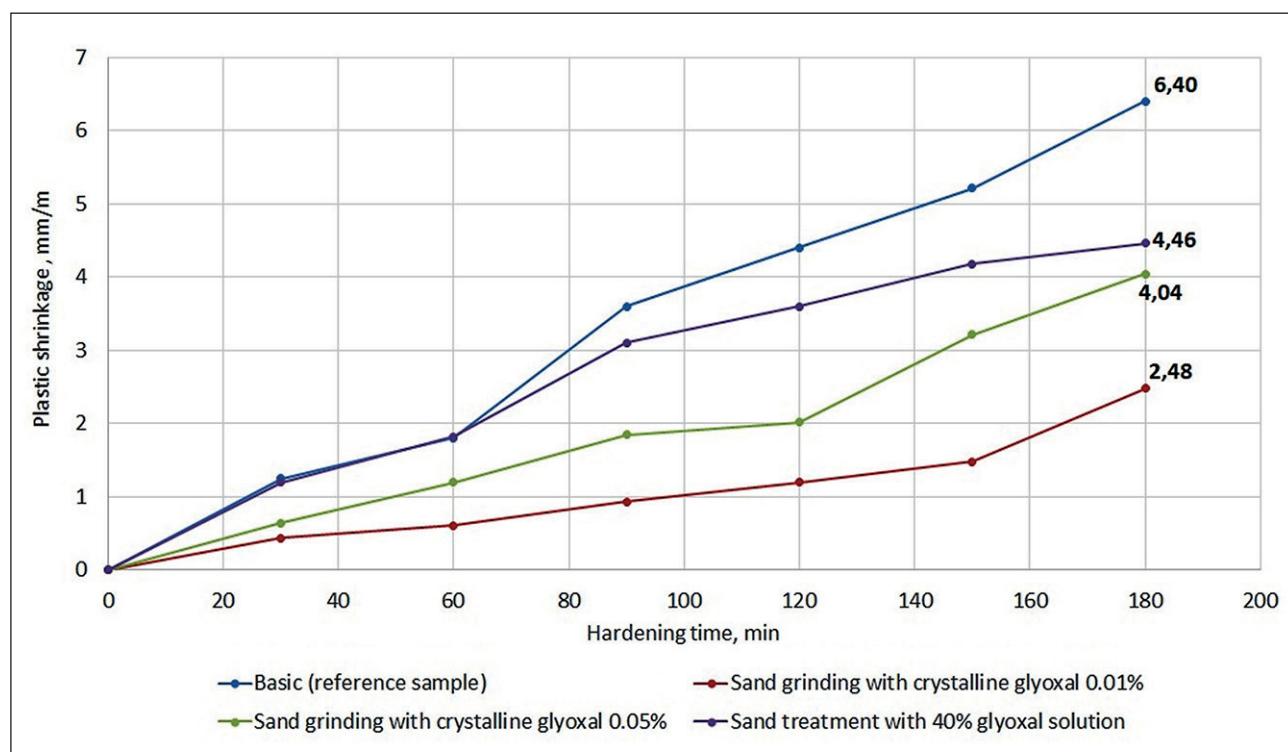


Fig. 4. Influence of the method of sand activation using glyoxal additives on plastic shrinkage of foam concrete mix

Table 6

The values of the coefficient of thermal conductivity of foam concrete samples

Type of foam concrete	Thermal conductivity coefficient, W/m·°C	
	at a humidity of 25%	in dry condition
Basic (reference) D500	0.20	0.100
Sand treatment with 40% glyoxal solution	0.17	0.081
Grinding sand with crystalline glyoxal 0.05%	0.17	0.070
Grinding sand with crystalline glyoxal 0.01%	0.16	0.063

foam concrete, which is explained for the foam concrete matrix by the homogeneity of the porous structure.

As follows from the table 6 that the lowest thermal conductivity coefficient (0.063 W/m·°C) has foam concrete on sand activated by joint grinding of sand with crystalline glyoxal in an amount of 0.01% by weight of cement.

Preliminary activation of the sand surface with glyoxal additives makes it possible to produce cement foam concrete with improved quality parameters.

CONCLUSION

1. Electron microscopic studies have established that the average pore diameter in foam concrete with the preliminary activation of the surface of sand with crystalline

glyoxal decreases from 45.8 to 36.9 μm, the standard deviation of the average diameter decreases from 23.6 to 12.1, and the content of conditionally closed pores increases from 25.6% to 35.8% compared to samples without additives.

2. The shrinkage of the foam concrete with a preliminary physical and chemical effect of additives on the surface of the filler and its subsequent introduction into the foam concrete mixture decreases by 30–61%.

3. The coefficient of variation of the average density of foam concrete decreases from 3.4 to 0.6% and the compressive strength of foam concrete from 10.5 to 7.1% in foam concrete with glyoxal additives, as a result the grade of strength of foam concrete increased to B1 while maintaining the grade of average density D500.

REFERENCES

- Kudyakov A.I., Simakova A.S., Steshenko A.B. Cement based compositions with complex modifying additives based on glyoxal. *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2021; 18(6): 760–771. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-760-771>
- Klemczak, B., Gołaszewski, J., Cygan, G., Smolana, A., Gołaszewska, M. Analysis of methods reducing early age shrinkage of ultra-light foam concrete with phase change material. *International RILEM conference on synergising expertise towards sustainability and robustness of cement-based materials and concrete structures. SynerCrete*. 2023; 43. https://doi.org/10.1007/978-3-031-33211-1_102
- Guanzheng Zh., Ray Kai L.S. A review on durability of foam concrete. *Buildings*. 2023; 13: 1880. <https://doi.org/10.3390/buildings13071880>
- Markin V., Nerella V.N., Schröfl C., Guseynova G. and Mechtherine V. Material design and performance evaluation of foam concrete for digital fabrication. *Materials*. 2019; 12: 2433. <https://doi.org/10.3390/ma12152433>
- Korolev E.V., Grishina A.N., Inozemtcev A.S., Ayzenshtadt A.M. Study of the kinetics structure formation of cement dispersed systems. Part I.. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*. 2022; 14(3): 176–189. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-176-189>
- Gencel O., Bilir T., Bademler Z., Ozbakkaloglu T. A detailed review on foam concrete composites: ingredients, properties, and microstructure. *Appl. Sci.* 2022; 12: 5752. <https://doi.org/10.3390/app12115752>
- Eliseeva, N., Eliseev, N. Regulation of foam stability for non-autoclave foam concrete with additives of colloidal nature. *International Scientific Siberian Transport Forum TransSiberia. Lecture Notes in Networks and System*. 2021; Vol. 402. https://doi.org/10.1007/978-3-030-96380-4_15
- Steshenko A.B., Kudyakov A.I., Ryabtseva N.E. Cement based foam concrete with hardening accelerators. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020; 911: 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/911/1/012003>

9. Steshenko A.B., Kudyakov A.I., Lukyanchikov S.A., Nasirov V.A. Construction and heat-insulating foam concrete with the use of drilling sludge. *AIP Conf. Proc.* 2022; 2696: 020008-1–020008-5. <https://doi.org/10.1063/5.0117016>
10. Song N., Li Zh., Yi W., Wang Sh. Properties of foam concrete with hydrophobic starch nanoparticles as foam stabilizer. *Journal of Building Engineering.* 2022; 56: 104811. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104811>
11. Hao Y., Yang G., Liang K. Development of fly ash and slag based high-strength alkali-activated foam concrete. *Cement and Concrete Composites.* 2022; 128: 104447. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104447>
12. Kim D.V., Bazhenova S.I., Nguyen T.Ch., Tang V.L., Do M.Ch., Le V.L., Hoang M.Th. Insulation properties and performance of foam concrete using blast furnace slag. *Structural integrity and life.* 2022; 22 (1): 48–56.
13. Dien V.K., Ly N.C., Lam T.V., Bazhenova S.I. Foamed concrete containing various amounts of organic-mineral additives. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series.* 2019; 1425: 012199. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1425/1/012199>
14. Xiong Y., Pang B., Liu Zh., Liu Ch., Hu Zh., Liguo Ma L. Effect of foam temperature on foam stability of foamed concrete and stabilization mechanisms. *Journal of Building Engineering.* 2023; 77(6):107492. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107492>
15. Gökçe M., Toklu K. Ultra-low density foam concrete production using electrolyzed water. *Journal of Testing and Evaluation.* 2022; 50: 2. <https://doi.org/10.1520/JTE20210224>
16. Mansyur, Tjaronge M.W., Irmawaty R., Amiruddin A.A. Early age of volume weight, indirect tensile strength and tensile elastic modulus of foam concrete containing blended cement. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2022; 1117: 012025. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1117/1/012025>
17. Кудяков В.А., Кудяков А.И., Лукьянчиков С.А., Кудяков К.Л. Управление технологическими процессами производства модифицированных бетонов. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета.* 2017. №6 (63). С. 147–157. [Kudyakov V.A., Kudyakov A.I., Lukyanchikov S.A., Kudyakov K.L. Control of technological processes for the production of modified concrete. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building.* 2017; 6(63): 147–157. (In Russian)].
18. Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Volkova V.A. Kul'chenko K. Structurization processes in the system cement–water with chemical addition of glyoxal. *Russian Physics Journal.* 2014; 57 (2): 278–284. <https://doi.org/10.1007/s11182-014-0236-4>
19. Simakova A., Kudyakov A., Efremova V., Latypov A. The effects of complex glyoxal based modifiers on properties of cement paste and hardened cement paste. *AIP Conference Proceedings.* 2017; 1800: 020006. <https://doi.org/10.1063/1.4973022>
20. Fratzke A.R., Reilly P.J. Kinetic analysis of the disproportionation of aqueous glyoxal. *IJCK.* 1986;18757–773.
21. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Study of hardened cement paste with crystalline glyoxal. *Key Engineering Materials: Multifunctional Materials: Development and Application.* 2016; 683: 113–117. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.113>
22. Salomaa P. The kinetics of the Cannizzaro reaction of glyoxal. *Acta Chemica Scandinavica.* 1956;10(2): 311–319.
23. Кудяков А.И., Симакова А.С., Кондратенко В.А., Стешенко А.Б., Латыпов А.Д. Влияние органических добавок на свойства цементного теста и камня. *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета.* – 2018. – Т. 20 (6): 138–147. [Kudyakov A.I., Simakova A.S., Kondratenko V.A., Steshenko A.B., Latypov A.D. Cement paste and brick properties modified by organic additives. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building.* 2018; 20(6): 138–147. (In Russian)].
24. Sokolova Y., Ayzenshtadt A.M., Strokskaya V.V. Evaluation of dispersion interaction in glyoxal/silica organomineral system. *Journal of Physics Conference Series.* 2017; 929(1): 012110. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/929/1/012110>
25. Steshenko A.B., Latypov A.D., Ryabtseva N.E. The deformation characteristics of the modified heat-insulating foam concrete. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020; 1611: 012046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1611/1/012046>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aleksi B. Steshenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Tomsk state university of architecture and building, Tomsk, Russia, steshenko.alexey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2468-3147>

Aleksander I. Kudyakov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Tomsk state university of architecture and building, Tomsk, Russia, kudyakov@mail.tomsknet.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8927-6833>

Aleksandr S. Inozemtcev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, National research Moscow state university of civil engineering, Moscow, Russia, InozemtcevAS@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7807-688X>

Sergei S. Inozemtcev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, National research Moscow state university of civil engineering, Moscow, Russia, inozemtsevss@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2965-0846>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Aleksei B. Steshenko – scientific guidance; carrying out experimental work; collection and systematization of experimental data; graphical and tabular presentation of research results; writing the original text of the article; drawing up final conclusions.

Aleksander I. Kudyakov – concept development and research methodology development; analysis of research results; writing the original text of the article; drawing up final conclusions.

Aleksandr S. Inozemtcev – literature review, processing and analysis of experimental data using machine learning methods.

Sergei S. Inozemtcev – literature review, processing and analysis of experimental data using machine learning methods.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 10.09.2023; approved after reviewing 04.10.2023; accepted for publication 06.10.2023.

Управление структурообразованием поризованных цементных композиций при изготовлении теплоэффективных ограждающих конструкций повышенного качества

Алексей Борисович Стешенко^{1*} , Александр Иванович Кудяков¹ , Александр Сергеевич Иноземцев² ,
Сергей Сергеевич Иноземцев² 

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

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

АННОТАЦИЯ: **Введение.** Исследования по повышению качества пенобетонных изделий путем направленного управления технологическими процессами структурообразования цементных композиций являются актуальными. Значительное влияние на прочность пенобетона оказывает прочность сцепления цементного камня с заполнителем. В данной статье рассматриваются способы химической и механохимической активации заполнителя пенобетона глиоксальсодержащими добавками, взаимодействия с продуктами гидратации вяжущих и повышения прочности контактной зоны. Управляя свойствами контактной зоны, можно улучшать качество пенобетона. **Материалы и методы.** Исследование проводилось с применением стандартных методик испытаний, указанных в национальных стандартах. **Результаты.** При предварительном химическом и механохимическом воздействии глиоксальсодержащими добавками поверхности песка и последующем введении его в пенобетонную смесь по сравнению с пенобетоном контрольного состава увеличивается класс пенобетона по прочности на сжатие до В1 при сохранении марки по средней плотности D500, при этом снижается значение усадки на 20–38,5% и коэффициента теплопроводности на 37%. **Выводы.** Применение добавок на основе глиоксала в пенобетонной смеси путем предварительной активации поверхности песка позволяет повысить качество цементного пенобетона.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементный пенобетон, глиоксальсодержащие добавки, структурообразование, пластическая усадка, пористость, прочность на сжатие, средняя плотность, коэффициент теплопроводности.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2023 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций и стратегических партнеров – членов Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» в целях выполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Стешенко А.Б., Кудяков А.И., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С. Управление структурообразованием поризованных цементных композиций при изготовлении теплоэффективных ограждающих конструкций повышенного качества // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т.15, №5. С. 408–417. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-408-417>. – EDN: YNCWWI.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с концепцией развития строительной отрасли России до 2030 года важными задачами являются эффективное ресурсное обеспечение объектов жилищного, в том числе индивидуального, строительства с максимальным использованием местного сырья, а также снижение энергозатрат

в производстве строительных материалов и эксплуатации зданий. Оптимальным решением поставленных задач является повышение теплозащитных свойств ограждающих конструкций, снижение стоимости возведения, обеспечение комфортной и безопасной среды для проживания путем использования для строительства зданий теплоизоляционного пенобетона повышенного качества. Теплоизоляционный

пенобетон в стеновых конструкциях обеспечивает хорошую теплозащиту жилья, требуемую несущую способность и долговечность [1].

При производстве эффективного по теплофизическим параметрам неавтоклавного пенобетона с низкой средней плотностью возникают проблемы в управлении процессами обеспечения стабильной ячеистой структуры, высокой прочности, уменьшения усадки при высыхании и теплопроводности [2, 3]. Для широкого применения неавтоклавного пенобетона в производстве изделий и в монолитном строительстве необходимо научно обосновать и разработать инновационные способы управления структурообразованием с целью повышения его качества [4].

Улучшение физико-механических свойств пенобетона достигается благодаря совершенствованию или разработке новых технологических приемов, позволяющих регулировать объемные структурообразующие процессы на разных масштабных уровнях, а именно: на микроуровне – цементная матрица; на контакте взаимодействующих компонентов – цементный камень – заполнитель; на макроуровне – прочный каркас из мелкого заполнителя (песка) [5].

Не зависимо от агрегатного состояния все компоненты пенобетона участвуют в механическом и физико-химическом взаимодействии при структурообразовании. При управляемой предварительной активации заполнителя повышается химическая активность поверхности зерен и ускоряется процесс взаимодействия с цементной матрицей на границе раздела фаз. Химическая или механохимическая активация заполнителя пенобетонной смеси при использовании структурно-феноменологического анализа взаимосвязи микроструктурных показателей с физико-механическими свойствами позволяет прогнозировать улучшение основных технологических и технических параметров качества пенобетона.

Установлено, что обработка заполнителя водными растворами кислот приводит к повышению химической активности поверхности, взаимодействию гидратных соединений цементного камня с зернами заполнителя, к повышению микротвердости контактной зоны и прочности пенобетона [6, 7].

В настоящее время достаточно изучен вопрос о применении модифицирующих добавок, влияющих на реологические свойства цементной матрицы и структурообразование пенобетонной смеси [8–12]. С использованием современных модифицирующих добавок управляют удобоукладываемостью и сроками схватывания пенобетонной смеси, снижают усадку, повышают однородность, а также прочность пенобетона до 25% [14–16], уменьшают расход цемента на 10–15% [9, 13]. Для получения наибольшего эффекта от действия модифицирующих добавок следует предварительно активировать поверхность заполните-

теля. Значительное влияние на прочность пенобетона оказывает прочность сцепления цементного камня с заполнителем [17]. Контактная зона – это важнейший структурный элемент пенобетона, управляя которым можно обеспечивать требуемые параметры качества проектируемого бетона.

В данной работе для химической и механохимической активации поверхности кварцево-полевошпатового песка предлагается использовать глиоксалль кристаллический и 40% водный раствор глиоксала. В щелочной среде гидратирующегося цемента глиоксалевая добавка взаимодействует с гидроксидом кальция, образующимся в результате гидролиза алита, минерала цемента, с образованием гликолята кальция ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COO})_2\text{Ca}$, увеличением объема новообразований и матрицы пенобетона [18–21]. Гликолят кальция адсорбируется на иглообразных кристаллах этtringита, снижается объем порового пространства в цементном камне и увеличивается прочность [22, 23]. Исходя из этого предполагается, что при предварительной активации поверхности зерен заполнителя глиоксалевыми добавками и введении их в пенобетонную смесь можно уменьшить пористость и повысить прочность цементного камня в контактных зонах с зернами заполнителя, что позволит повысить физико-механические параметры качества пенобетона.

Цель исследования – установить закономерности химической и механохимической активации заполнителя глиоксалевыми добавками на структурообразование и свойства цементного пенобетона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При проведении исследований использовались материалы, представленные в табл. 1.

Технические характеристики глиоксалевых добавок представлены в [1].

Физико-механические свойства пенобетона определялись в соответствии с требованиями национальных стандартов:

- испытание и оценка качества пенобетона – ГОСТ 25485–2019;
- средняя плотность – ГОСТ 12730.1-2020;
- предел прочности на сжатие и оценка качества партии (серии) из 6 образцов – ГОСТ 10180-2012 и ГОСТ 18105-2018;
- теплопроводность – ГОСТ 7076-99 с использованием измерителя теплопроводности ИТС-1.

Определение пластической усадки осуществлялось по авторской методике, представленной в [8].

Структура порового пространства пенобетонов исследовалась с использованием двухлучевого растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D в режиме низкого вакуума при стабильном ускоря-

Таблица 1
Сырьевые материалы для пенобетонной смеси

Наименование материала	Соответствие требованиям нормативного документа
Портландцемент ЦЕМ I 42.5Н Топкинского завода	ГОСТ 31108-2020
Кварцево-полевошпатовый песок Кудровского месторождения Томской области с модулем крупности 1,8	ГОСТ 8736-2014
Пенообразователь ПБ-2000	ТУ 2481-185-05744685-01; ГОСТ 24211-2008
Водопроводная вода	ГОСТ 23732-2011
40% водный раствор глиоксала (ТД «Новохим» г. Томск)	ТУ 2633-003-67017122-2011
Глиоксаль кристаллический (ТД «Новохим» г. Томск)	ТУ 2633-004-67017122-2011

Таблица 2
Контрольный состав пенобетона

Марка пенобетона по плотности	Расход исходных материалов на 1 м ³			
	портландцемент, кг	кварцево-полевошпатовый песок, кг	водопроводная вода, кг	пенообразователь, л
D500	270	135	202	1,3

ющем напряжении до 20 кВ. Исследование пористой структуры пенобетона проводилось методом ртутной порометрии на порозиметре Quantachrome 33.

Контрольный состав пенобетонной смеси разрабатывался в соответствии с требованиями СН 277-80 (табл. 2).

Приготовление пенобетонной смеси производилось по одностадийной технологии с использованием лабораторного смесителя.

На основе ранее полученных данных была разработана блок-схема исследований теплоизоляционного цементного пенобетона, модифицированного глиоксалевыми добавками (рис. 1).

Научное обоснование и выбор модифицирующей добавки

Ранее проведенными исследованиями водопотребности, кинетики раннего структурообразования и твердения цементного камня с глиоксалевой добавкой установлен положительный эффект, что и явилось основанием выбора добавки для реализации поставленной цели [1, 9, 23, 24].

Установление способа введения и оптимального содержания глиоксальсодержащих добавок в пенобетонную смесь

По результатам анализа различных известных способов активации, последовательности введе-



Рис. 1. Блок-схема исследований пенобетона

ния модифицирующих добавок в процессе приготовления пенобетонной смеси, с учетом процесса взаимодействия компонентов цементного камня с заполнителем принято, что перспективными яв-

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

ляются способы предварительной раздельной или совместной механической и химической активации поверхности заполнителя глиоксальсодержащими добавками.

При проведении было научно обосновано два технологических приема предварительной активации поверхности кварцево-полевошпатового песка глиоксальсодержащими добавками и введения его в пенобетонную смесь:

- 40% водный раствор глиоксалая предварительно распылением (пульверизатором) наносился на поверхность кварцево-полевошпатового песка с последующим введением в бетоносмеситель.
- сухой кварцево-полевошпатовый песок измельчался в мельнице совместно с глиоксалем кристаллическим. Активация поверхности песка осуществляется за счет одновременной дефор-

мации сжатия и сдвига (истирания), а также химического взаимодействия глиоксалевой добавки с поверхностью заполнителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении исследований использовалась пенобетонная смесь с подвижностью 11–14 см (диаметр расплыва на приборе Суттарда) и В/Т в отношении смеси, равном 0,5 [8, 9, 25].

Результаты исследования структуры пенобетона, высушенного до постоянной массы, с активированным и неактивированным заполнителем представлены на рис. 2.

В пенобетоне без активированного песка наблюдается перфорация и объединение стенок пор, что способствует развитию процесса седиментации,

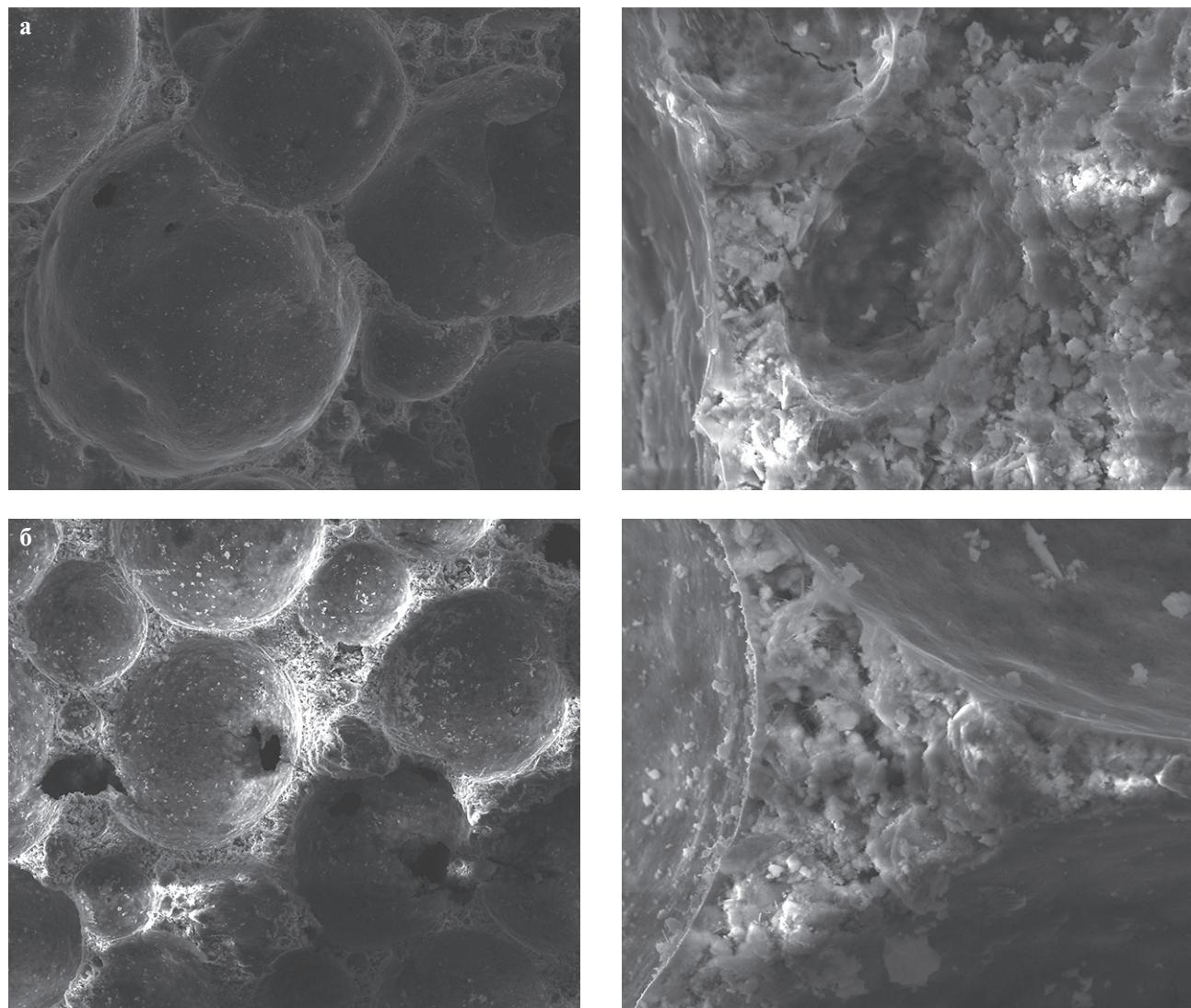


Рис. 2. Структура цементного пенобетона. Слева увеличение в 250 раз, справа в 2000 раз: а) без добавок; б) помол песка с глиоксалем кристаллическим 0,01%

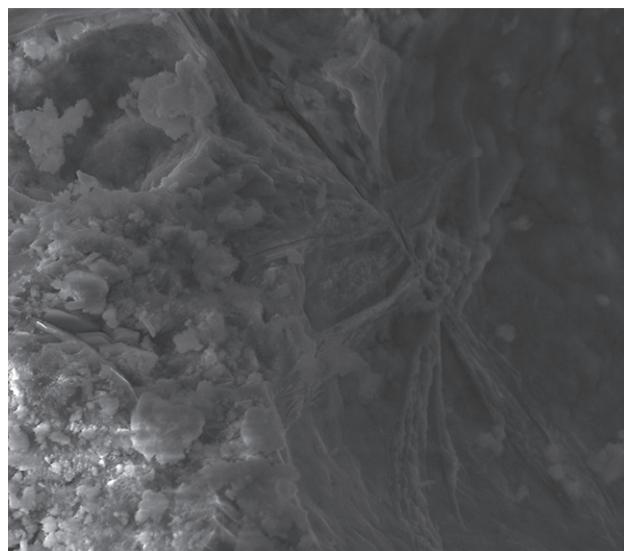
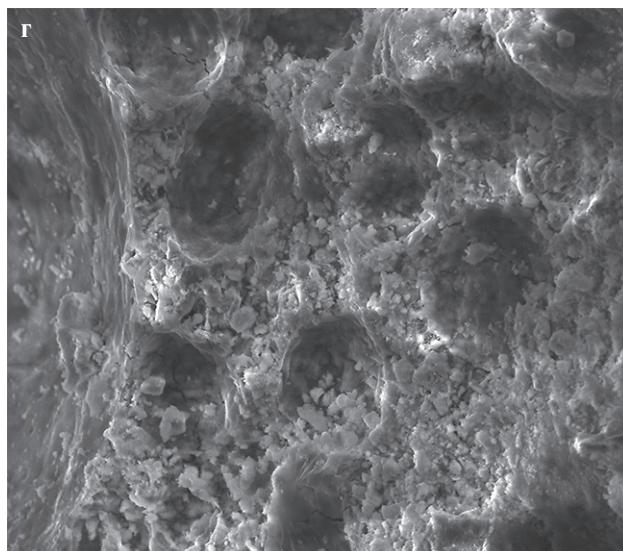
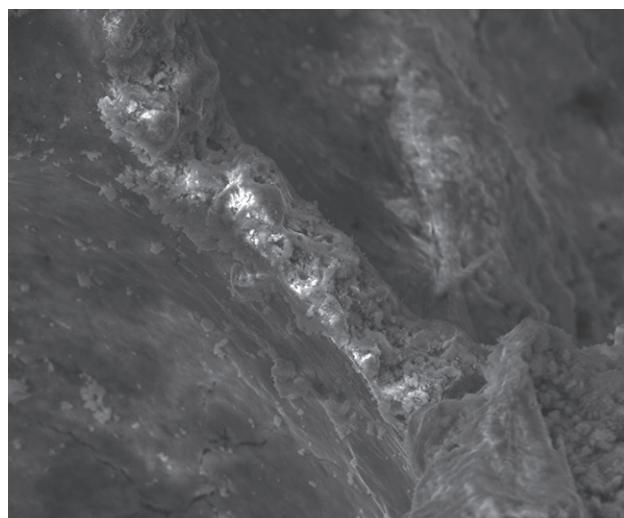
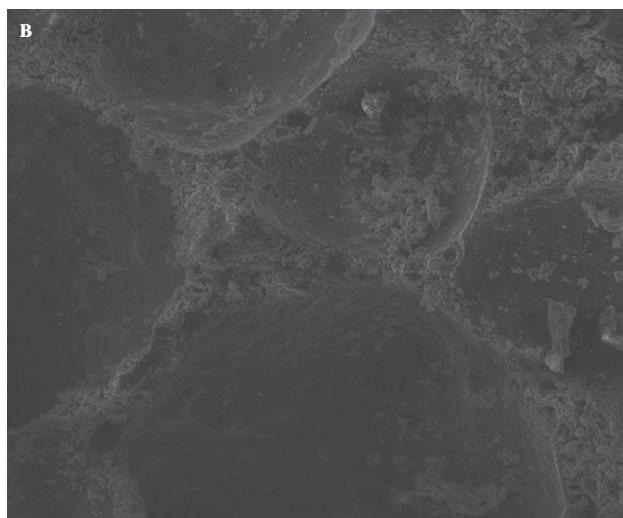


Рис. 2. Структура цементного пенобетона. Слева увеличение в 250 раз, справа в 2000 раз: в) обработка песка 40% водным раствором глиоксала; г) помол песка с глиоксалем кристаллическим 0,05%

снижению однородности микроструктуры. Пенобетон с химической и механохимической активацией глиоксалевыми добавками имеет более однородную структуру, поры равномерно заполняют весь объем материала, увеличивается площадь контактов цементной матрицы. Предварительная активация песка способствует формированию стабильной структуры пенобетона с замкнутыми мелкодисперсными порами.

Результаты исследования структуры пенобетона с активированной поверхностью песка приведены в табл. 3.

По результатам исследований установлено, что при механохимической активации песка помолом с глиоксалем кристаллическим средний диаметр пор пенобетона уменьшается с 45,8 до 36,9 мкм, среднее квадратичное отклонение среднего диаметра снижается с 23,6 до 12,1, а содержание условно замкну-

тых пор пенобетона увеличилась с 25,6% до 35,8% по сравнению с образцами без добавок. Установлено также, что увеличение полидисперсного распределения пор по размерам соответствует снижению качества пенобетона.

На рис. 3 представлены результаты исследований по определению значений прочности на сжатие и средней плотности образцов пенобетона с песком, активированном глиоксалевыми добавками.

Установлено, что при механохимической активации песка глиоксалем кристаллическим наблюдается увеличение предела прочности на сжатие пенобетона в 28-суточном возрасте на 66%, а при химической активации песка распылением 40% водным раствором глиоксала – на 42%.

В результате абсорбирования гликальсодержащей добавки на поверхности наиболее тонкоди-

Таблица 3
Пористость образцов пенобетона

Пенобетон с активированным песком		Средняя плотность, кг/м³	Средний диаметр пор, мкм	δ диаметра пор	Пористость общая, %	Объем открытых капиллярных пор, %	Объем открытых некапиллярных пор, %	Пористость условно замкнутых пор, %
Контрольный		470	45,8	23,6	79,57	21,5	25,57	0,04
Обработка песка 40% раствором глиоксала		480	40,1	22,5	77,89	15,6	25,17	0,03
Помол песка с глиоксалем кристаллическим 0,01%		480	36,9	12,1	6,99	10,1	35,80	0,03
Помол песка с глиоксалем кристаллическим 0,05		487	39,2	18,9	77,06	13,7	28,80	0,03

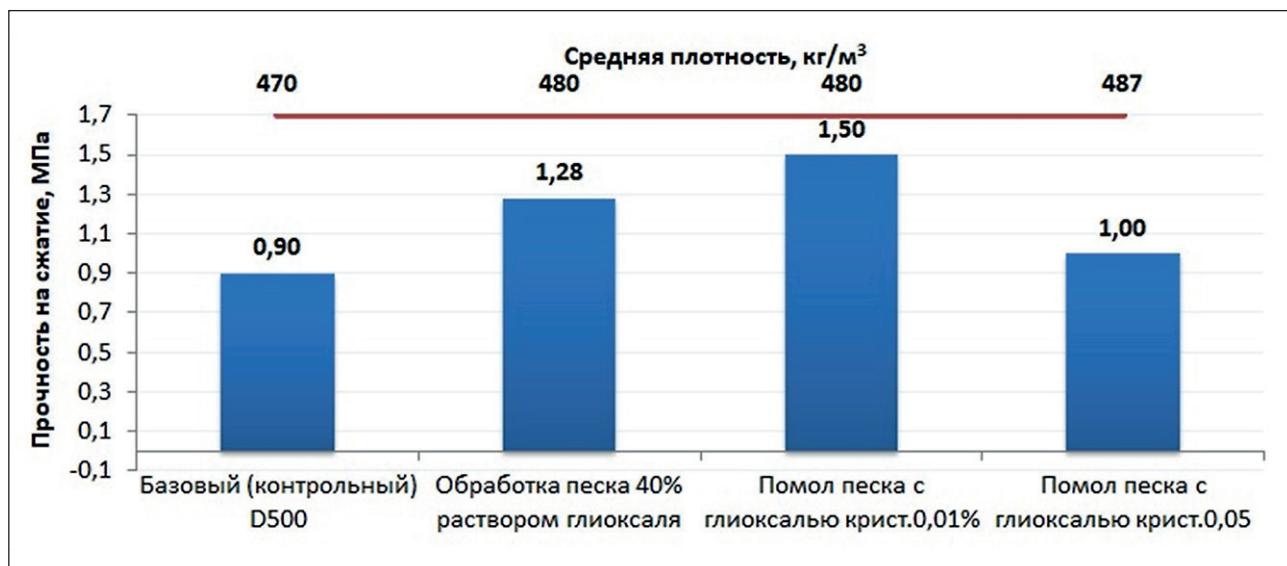


Рис. 3. Влияние способа обработки исходных материалов пенобетона глиоксалевой добавкой на его прочностные характеристики

сперсных частиц цемента и гидратных новообразований наблюдается повышение прочности теплоизоляционного пенобетона [7, 21, 25]. Поэтому цементный камень контактной зоны и околопорового пространства пенобетона обладает более высокими прочностными характеристиками, чем цементный камень в объеме пенобетона.

Таким образом, при механохимической активации песка с глиоксалем кристаллическим в количестве 0,01% от массы цемента прочность на сжатие пенобетона марки D500 повышается до 1,5 МПа. Положительное влияние активации песка с добавкой на прочность пенобетона объясняется тем, что активированный кварцево-полевошпатовый песок

с более высокой удельной поверхностью со временем интенсивнее реализовывает свою реакционную активность, чем немолотый [5, 17].

Данные по однородности параметров качества по средней плотности и прочности при сжатии пенобетона представлены в табл. 4 и 5.

В пенобетоне с механохимически активированным песком с оптимальным содержанием глиоксалевой добавки (0,01%) коэффициент вариации средней плотности пенобетона снизился с 3,4 до 0,54%, а коэффициент вариации прочности при сжатии с 10,5 до 7,1%. При совместном помоле песка с глиоксалем и обработке песка 40% раствором глиоксала класс пенобетона повысился до В1 при сохранении марки

Таблица 4

Статистическая обработка данных по средней плотности пенобетона

Вид пенобетона	Среднее значение, кг/м ³	Марка бетона по средней плотности	Среднее квадратическое отклонение	Коэффициент вариации
Без добавок	470	D500	9,9	3,4
Обработка песка 40% раствором глиоксала	480	D500	3,3	0,67
Помол песка с глиоксалем кристаллическим 0,01%	480	D500	2,6	0,54
Помол песка с глиоксалем кристаллическим 0,05%	487	D500	4,6	1,30

Таблица 5

Статистическая обработка данных по прочности при сжатии пенобетона

Вид пенобетона	Среднее значение, МПа	Класс по прочности на сжатие	Среднее квадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %
Без добавок	0,9	B0,5	0,055	10,5
Обработка песка 40% раствором глиоксала	1,28	B1	0,12	9,2
Помол песка с глиоксалем кристаллическим 0,01%	1,5	B1	0,048	7,1
Помол песка с глиоксалем кристаллическим 0,05%	1,0	B1	0,056	7,6

по плотности D500. В соответствии с экспериментальными данными получен пенобетон со средней плотностью от 470 до 487 кг/м³, что соответствует марке D500.

Для составов с максимальными результатами по прочности на сжатие были проведены исследования по влиянию химической и механохимической активации песка глиоксалевыми добавками на пластическую усадку пенобетонной смеси, а также коэффициент теплопроводности пенобетона.

В раннем возрасте, когда смесь еще пластична, испарение свободной воды с поверхности бетона и пластическая усадка являются основными факторами трещинообразования. Измерение пластической усадки осуществлялось в течение 3 часов.

При совместной механохимической активации песка глиоксалем кристаллическим в количестве 0,01% от массы цемента пластическая усадка пенобетонной смеси снижается на 61% по сравнению с контрольным образцом (рис. 4). Причиной более высокой усадки образцов является перфорация стенок и повышенная неоднородность пор.

Снижение усадочных деформаций пенобетона с песком, активированном глиоксалевой добавкой, при естественном твердении позволяет прогнозировать пониженный уровень напряжений при структурообразовании и, как следствие, повышенную эксплуатационную надежность изделий, изготовленных из этого материала [2, 16, 25].

На теплоизоляционные свойства пенобетона влияют общий объем, размер и равномерность распределения пор в пенобетоне. По результатам проведенных исследований структуры и средней плотности пенобетон с активированным глиоксалевыми добавками песком обладает более однородной структурой. По результатам испытаний, приведенным в табл. 6, значения коэффициента теплопроводности изменяются в соответствии с маркой по средней плотности пенобетона, что объясняется для пенобетонной матрицы однородностью пористой структуры.

Как следует из табл. 6, наименьшим коэффициентом теплопроводности (0,063 Вт/м · °C) обладает пенобетон на песке, активированном путем совместного помола песка с глиоксалем кристаллическим в количестве 0,01% от массы цемента.

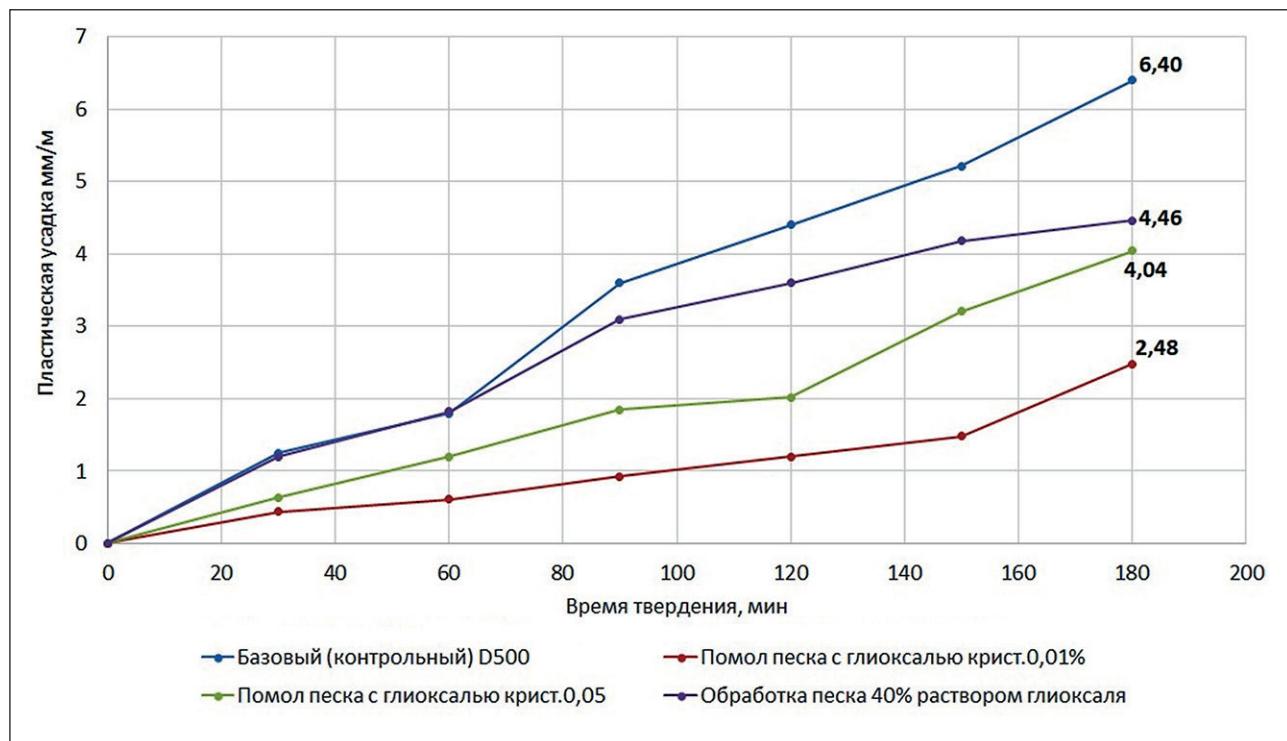


Рис. 4. Пластическая усадка пенобетонной смеси с песком, активированным глиоксалевой добавкой

Таблица 6
Значения коэффициента теплопроводности образцов пенобетона

Вид пенобетона	Коэффициента теплопроводности, Вт/м·°C	
	при влажности 25%	в сухом состоянии
Контрольный	0,20	0,10
Обработка песка 40% раствором глиоксала	0,17	0,08
Помол песка с глиоксалем кристаллическим 0,05%	0,17	0,07
Помол песка с глиоксалем кристаллическим 0,01%	0,16	0,06

Предварительная активация поверхности песка глиоксалевыми добавками позволяет производить цементный пенобетон с улучшенными параметрами качества.

ВЫВОДЫ

1. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, средний диаметр пор в пенобетоне с песком, предварительно активированном глиоксалем кристаллическим, уменьшается с 45,8 до 36,9 мкм, среднее квадратичное отклонение среднего диаметра снижается с 23,6 до 12,1, а со-

держание условно замкнутых пор увеличивается с 25,6% до 35,8% по сравнению с образцами без добавок.

2. При предварительном физико-химическом воздействии добавками на поверхность заполнителя при последующем введении его в пенобетонную смесь усадка пенобетона уменьшается на 30–61%.

3. В пенобетонах с глиоксалевыми добавками снижается коэффициент вариации средней плотности пенобетона с 3,4 до 0,6% и прочности при сжатии пенобетона с 10,5 до 7,1%, что позволяет повысить класс пенобетона до В1 при сохранении марки по средней плотности D500.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kudyakov A.I., Simakova A.S., Steshenko A.B. Cement based compositions with complex modifying additives based on glyoxal. *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2021; 18(6): 760-771. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-760-771>
2. Klemczak, B., Gołaszewski, J., Cygan, G., Smolana, A., Gołaszecka, M. Analysis of methods reducing early age shrinkage of ultra-light foam concrete with phase change material. *International RILEM conference on synergising expertise towards sustainability and robustness of cement-based materials and concrete structures. SynerCrete*. 2023; 43. https://doi.org/10.1007/978-3-031-33211-1_102
3. Guanzheng Zh., Ray Kai L.S. A review on durability of foam concrete. *Buildings*. 2023; 13: 1880. <https://doi.org/10.3390/buildings13071880>
4. Markin V., Nerella V.N., Schröfl C., Guseynova G. and Mechtcherine V. Material design and performance evaluation of foam concrete for digital fabrication. *Materials*. 2019; 12: 2433. <https://doi.org/10.3390/ma12152433>
5. Korolev E.V., Grishina A.N., Inozemtcev A.S., Ayzenshtadt A.M. Study of the kinetics structure formation of cement dispersed systems. Part I.. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*. 2022; 14(3): 176-189. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-176-189>
6. Gencel O., Bilir T., Bademler Z., Ozbakkaloglu T. A detailed review on foam concrete composites: ingredients, properties, and microstructure. *Appl. Sci.* 2022; 12: 5752. <https://doi.org/10.3390/app12115752>
7. Eliseeva, N., Eliseev, N. Regulation of foam stability for non-autoclave foam concrete with additives of colloidal nature. *International Scientific Siberian Transport Forum TransSiberia. Lecture Notes in Networks and System*. 2021; Vol. 402. https://doi.org/10.1007/978-3-030-96380-4_15
8. Steshenko A.B., Kudyakov A.I., Ryabtseva N.E. Cement based foam concrete with hardening accelerators. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020; 911: 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/911/1/012003>
9. Steshenko A.B., Kudyakov A.I., Lukyanchikov S.A., Nasirov V.A. Construction and heat-insulating foam concrete with the use of drilling sludge. *AIP Conf. Proc.* 2022; 2696: 020008-1–020008-5. <https://doi.org/10.1063/5.0117016>
10. Song N., Li Zh., Yi W., Wang Sh. Properties of foam concrete with hydrophobic starch nanoparticles as foam stabilizer. *Journal of Building Engineering*. 2022; 56: 104811. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104811>
11. Hao Y., Yang G., Liang K. Development of fly ash and slag based high-strength alkali-activated foam concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2022; 128: 104447. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104447>
12. Kim D.V., Bazhenova S.I., Nguyen T.Ch., Tang V.L., Do M.Ch., Le V.L., Hoang M.Th. Insulation properties and performance of foam concrete using blast furnace slag. *Structural integrity and life*. 2022; 22 (1): 48–56.
13. Dien V.K., Ly N.C., Lam T.V., Bazhenova S.I. Foamed concrete containing various amounts of organic-mineral additives. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2019; 1425: 012199. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1425/1/012199>
14. Xiong Y., Pang B., Liu Zh., Liu Ch., Hu Zh, Liguo Ma L. Effect of foam temperature on foam stability of foamed concrete and stabilization mechanisms. *Journal of Building Engineering*. 2023; 77(6):107492. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107492>
15. Gökçe M., Toklu K. Ultra-low density foam concrete production using electrolyzed water. *Journal of Testing and Evaluation*. 2022; 50: 2. <https://doi.org/10.1520/JTE20210224>
16. Mansyur, Tjaronge M.W., Irmawaty R., Amiruddin A.A. Early age of volume weight, indirect tensile strength and tensile elastic modulus of foam concrete containing blended cement. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2022; 1117: 012025. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1117/1/012025>
17. Кудяков В.А., Кудяков А.И., Лукьянчиков С.А., Кудяков К.Л. Управление технологическими процессами производства модифицированных бетонов // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2017. №6 (63). С.147–157.
18. Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Volkova V.A. Kul'chenko K. Structurization processes in the system cement–water with chemical addition of glyoxal. *Russian Physics Journal*. 2014; 57 (2): 278-284. <https://doi.org/10.1007/s11182-014-0236-4>
19. Simakova A., Kudyakov A., Efremova V., Latypov A. The effects of complex glyoxal based modifiers on properties of cement paste and hardened cement paste. *AIP Conference Proceedings*. 2017; 1800: 020006. <https://doi.org/10.1063/1.4973022>
20. Fratzke A.R., Reilly P.J. Kinetic analysis of the disproportionation of aqueous glyoxal. *IJCK*. 1986;18757–773.
21. Kudyakov A.I., Steshenko A.B. Study of hardened cement paste with crystalline glyoxal. *Key Engineering Materials: Multifunctional Materials: Development and Application*. 2016; 683: 113–117. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.113>

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

22. Salomaa P. The kinetics of the Cannizzaro reaction of glyoxal. *Acta Chemica Scandinavica*. 1956;10(2): 311–319.
23. Кудяков А.И., Симакова А.С., Кондратенко В.А., Стешенко А.Б., Латыпов А.Д. Влияние органических добавок на свойства цементного теста и камня // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2018. Т. 20 (6). 138–147.
24. Sokolova Y., Ayzenshtadt A.M., Strokova V.V. Evaluation of dispersion interaction in glyoxal/silica organomineral system. *Journal of Physics Conference Series*. 2017; 929(1): 012110. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/929/1/012110>
25. Steshenko A.B., Latypov A.D., Ryabtseva N.E. The deformation characteristics of the modified heat-insulating foam concrete. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020; 1611: 012046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1611/1/012046>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стешенко Алексей Борисович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, steshenko.alexey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2468-3147>

Кудяков Александр Иванович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, kudyakow@mail.tomsknet.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8927-6833>

Иноземцев Александр Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, научный сотрудник Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии», Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, InozemcevAS@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7807-688X>

Иноземцев Сергей Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, inozemtsevss@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2965-0846>

ВКЛАД АВТОРОВ

Стешенко Алексей Борисович – научное руководство; проведение экспериментальной работы; сбор и систематизация экспериментальных данных; графическое и табличное представление результатов исследования; написание исходного текста статьи; составление итоговых выводов.

Кудяков Александр Иванович – разработка концепции и развитие методологии исследования; анализ результатов исследования; написание исходного текста статьи; составление итоговых выводов.

Иноземцев Александр Сергеевич – литературный обзор, обработка и анализ экспериментальных данных с применением методов машинного обучения.

Иноземцев Сергей Сергеевич – литературный обзор, обработка и анализ экспериментальных данных с применением методов машинного обучения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 10.09.2023; одобрена после рецензирования 04.10.2023; принятая к публикации 06.10.2023.

Investigating the influence of carbon nanotube-based additives on the phase composition of cement mortar during well cementation

Roza Il. Vakhitova¹ , Diana A. Saracheva^{1*} , Ilgam K. Kiyamov² , Linar S. Sabitov^{2*} , Vasily Iv. Oleinik³ 

¹ Almetyevsk State Oil Institute, Almetyevsk, Russia

² Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

³ LLC «3DATA», Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: sarachevadiana85@mail.ru

ANNOTATION: Introduction. This article presents the outcomes of research investigations examining the impact of carbon nanotube additives on the phase composition of cement mortars employed in well cementing operations. The quality of work on cementing and ensuring the impermeability of the casing string is quite important in terms of ecological compliance. **Research methods.** To solve this problem, heavy concrete was modified with a carbon nanoadditive. For research, a cement stone obtained by normal-moisture curing was chosen. Cement mortar CEM III/A32.5H was mixed with tap water for curing, preliminarily stirring a suspension of carbon nanotubes in water solution, a mixture of a water repellent and a hyperplasticizer. To ensure a homogeneous and highly dispersed structure of this suspension, its constituent components were subjected to preliminary dispersion in an ultrasonic field. **Results and their discussion.** The optimal ratio of carbon nanotubes in the composition of the cement mortar was determined, which amounted to 0.005% of the mass of cement for single-walled carbon nanotubes and 0.0005% for multilayer ones. The process of influence of the selected modifiers on the hydration products and the phase composition of the cement mortar was studied. An additive of complex action, including single-layer carbon nanotubes, was dispersed into solutions of a mixture of hydrophobic and hydrophilic surfactants, which made it possible to increase the strength of cement mortars up to 55%. **Conclusion.** In terms of modification, single-walled carbon nanotubes are the most efficient.

KEYWORDS: carbon nanotubes, cement mortar, hyperplasticizer, water repellent, nanomaterial.

FOR CITATION: Vakhitova R.I., Saracheva D.A., Kiyamov I.K., Sabitov L.S., Oleinik V.Iv. Investigating the influence of carbon nanotube-based additives on the phase composition of cement mortar during well cementation. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(5): 418–423. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-15-5-418-423>. – EDN: OQMQML.

INTRODUCTION

In the Russian fuel and energy sector, nanotechnology has been extensively implemented since 2008, leading to increased energy efficiency and cost reductions through the adoption of nanomaterials. Currently, the integration of nanomaterials is a highly relevant and prioritized matter. Utilizing nanotechnology facilitates an interdisciplinary approach. This technology enables the design, description, production, and application of structures, tools, and systems by managing the shapes and sizes of objects at the nanoscale. Additionally, incorporating nanotechnologies and nanomodified materials can help decrease capital expenditures.

The oil industry remains the main branch of the Russian Federation's economy. There is a fairly close relationship between nanotechnology and the efficiency of oil and gas production processes [1–5]. Since the volume of oil production is increasing, the issue of building oil wells remains quite relevant. Construction of production wells can be conditionally divided into a number of the following stages: preparatory work, drilling, casing, testing, development, final work.

Of the above stages of well construction, we will consider such operations as fixing the wellbore and separating the formations. In turn, when performing well casing, it is required to do the following: prepare the wellbore, casing pipes and equipment for running the casing string, run

and cement the casing string, perform quality control of cementing and casing string tightness. When using a cement slurry in oil wells, the requirements for it increase.

Cementing of oil wells is the final stage of well preparation for operation. A set of such works is aimed at the maximum life of the structure due to the following reasons:

- the requirement to isolate each oil and gas area in order to exclude the possibility of mixing water and raw materials from different reservoirs;
- the requirement to protect the metal surfaces of pipes to ensure high corrosion resistance (corrosion processes are accelerated when exposed to soil moisture on metal surfaces);
- the requirement to increase the strength of the entire structure (well), since the cementing process reduces the impact of soil movement on the well.

The quality of work on cementing and ensuring the tightness of the casing string is quite important in terms of meeting ecological requirements for the environment. When analyzing the total number of complications, it can be noted that leakage of casing strings is about 20%, and interlayer crossflows – more than 18%. Annular gas and oil manifestations occur due to significant damage to oil production and the environment, that is, the likely cross-flows between reservoirs may appear to be legal and environmental issues, as well as a loss in oil production. Therefore, the most important aspects in the construction of the wellbore remain integrity and zonal isolation of the wellbore.

To perform well cementing, it is important to prepare a high-quality backfill cement mixture with the required water-cement ratio and with special additives.

Currently known methods of protecting the casing from destruction and collapse are not always effective. To solve this problem, it is required to create an optimally strong well lining, in which the cement stone must be able to perceive the external load without destruction, while maintaining its solidity.

METHODS AND MATERIALS

When creating a cement mortar of good quality, various additives are used. To improve the performance properties of heavy concrete, it can be modified with chemical additives, namely carbon nanotubes.

There are several types of nanomaterials: nanoporous structures, nanotubes and nanofibers, nanoparticles, nanodispersions, nanocrystals and nanoclusters, nanostructured surfaces and films. Such a classification was recommended by the 7th International Conference on Nanotechnology, which was held in 2004 in Wiesbaden (Germany). The regulation of the nanoscale properties of the system leads to a change in its macroparameters. The nanometer range was initially determined in the range

from 1 to 100 nm at least one of the coordinates. Carbon nanotubes can be represented as extended cylindrical structures with a diameter of one to several tens of nanometers and a length of up to several centimeters [2, 5–15]. They have the form of hexagonal graphite planes rolled into a tube. Carbon nanotubes impart specific physical and mechanical properties, act as an effective tool for improving the physical and mechanical properties of composite materials [6, 16–18]. They, having a large number of free chemical bonds, can change the consistency of the concrete solution, while ensuring the adhesion of aggregates of optimal quality, which in turn improves the reliability of the composition used in a guaranteed way. In 1991, carbon nanotubes were developed, having a diameter of 0.5–1.0 nm. From the point of view of the modern vision of material objects, the nanometer range ranges from 0.1 to 100 nm.

To improve the performance properties of heavy concrete, it can be modified with chemical additives. Carbon-containing structures, namely carbon nanotubes, can be used as a nanomodifying material [19–21].

The history of the appearance of nanotubes is interesting. For a long time it was believed that carbon has the ability to form only two crystalline structures – graphite and diamond. Everyone is well aware of diamond crystals, but less known is the fact that the structure of graphite is layered: carbon atoms are located in a plane with strong bonds between themselves, but at the same time, these planes themselves are at considerable distances from each other and from each other. loosely connected. Graphite itself exists in the form of flakes with dimensions of approximately 20 nm, however, carbon atoms have the ability to form single-layer sheets of rather large dimensions. As it turned out, such single-layer carbon sheets are twisted into one layer or several layers in the form of tubes. Due to the small size of carbon tubes (1 nm), they are called nanotubes. Carbon nanotubes have certain exceptional structural and functional properties, such as sufficiently high strength, durability, resistance to mechanical stress and temperature extremes, a high degree of inertness to both acids and alkalis. Nanotubes have the ability to increase the stability of cement mortars in many ways, reaching high values of elastic moduli, and contribute to the formation of a significant number of centers of concentrated crystallization. In general, carbon nanotubes exhibit a unique combination of resilience, strength and stiffness compared to, for example, fibrous materials that typically lack such properties. The thermal and electrical conductivity of carbon nanotubes is also characterized by high values and is comparable with other materials that conduct heat and electricity well. At the present level of development of nanotechnologies, the process of studying the properties of a concrete solution modified with carbon nanotubes is of great scientific and practical importance and interest [22–26].

Research in the field of nanotechnology implementation is a priority and is supported by the government of the Russian Federation (included in the list of the priority areas for the development of science and technology). This also applies to modified structural concretes with nanosized particles to improve the physical and mechanical characteristics and extend the service life of structures.

Experimentally determined the optimal dosage of carbon nanotubes in the composition of the cement slurry. When performing research work, it was found that when carbon nanotubes were added to the cement stone, a network structure was formed. This network structure, in turn, contributes to the emergence of new features, namely:

- the appearance of resistance to the formation of shrinkage nanosized cracks in the cement mortar;
- the appearance of neoplasms such as calcium hydro-silicates.

The appearance of calcium hydro-silicates in the initial period of hydration contributes to an increase in the concentration of calcium ions.

The process of modifying heavy concrete with nano-clusters contributes to a significant increase in the strength characteristics of cement mortars under such mechanical loads as compression and bending.

The modified structure of cement mortars with nanosized particles is achieved in two ways:

- growth of purposefully nanosized particles in a hardening binding medium;
- nanosized particles are preliminarily synthesized, which are subsequently introduced into the required mixture.

Currently, the second method is the most common. However, it is necessary to take into account the following feature: in the process of synthesizing nanosized tubes, due to their high surface activity, they are combined into conglomerates in the form of powdered granules, which in turn makes it difficult to uniformly distribute throughout the volume of the composite mixture. As a result of this feature, it is possible to obtain a material having a high heterogeneity in strength, density, and other properties.

When modifying heavy concrete with a nano-additive, its strength almost doubled compared to concrete without the presence of nano-additives.

It is interesting to analyze the effect of nanocarbon tubes on changes in the properties of a cement composition, which is a model of heavy concrete.

The cement-sand mixture includes cement and sand in a ratio of one to three, respectively. To ensure the process of hardening of inorganic binders in a cement mortar, it was closed using tap water. A suspension of carbon nanotubes was premixed in the solution. This mixture included such components as water, water repellent and a mixture of hyperplasticizer.

Numerous studies and experiments have confirmed that in order to improve the strength of a cement slurry, it is required to improve the efficiency of dispersion of carbon nanotubes in the composition. To achieve homogeneity of the mass of the suspension, all the main components of the solution were first dispersed by the ultrasonic method.

For research, a cement stone was selected, obtained by normal-moisture hardening of a cement mortar of normal density for more than 20 days.

Experimental work using cement was carried out in accordance with [27]. As a filler for a fine medium, sand with a fineness modulus of 2.7 from the Kamsko-Ustyevsky deposit was used. The dosage of nanoadditives was taken as a percentage of the volume of the cement composition.

The cement mortar was made on the basis of Portland cement produced by the CEMROS industrial holding. Portland cement clinker CEM III / A32.5H was mixed with tap water for hardening, a suspension of carbon nanotubes in an aqueous solution of a mixture of a water repellent (to reduce water absorption) and a hyperplasticizer (to increase strength) was previously mixed in it. To ensure a homogeneous and highly dispersed structure of this suspension in a volume of 100 ml, its constituent components were preliminarily dispersed in an ultrasonic field for 3.5 minutes. A 100W ultrasonic disperser was used. Hyperplasticizers made on the basis of polycarboxylates affect cement mortar due to the steric effect, namely, the forces of mutual repulsion of cement particles increase with the introduction of hyperplasticizers. The additive Remicrete SP60 (FM) was chosen as a hyperplasticizer based on polycarboxylate ether (this additive allows stripping for 4 hours, unlike traditional types of plasticizers), as a water repellent — the organosilicon additive Tiprom-S (based on potassium alkyl silicate with 55% concentration).

As an additive with a combined action of a water repellent and a hyperplasticizer, a carbon nanotubular material was chosen — Tuball graphene nanotubes manufactured by OKSiAl.ru LLC with a specific geometric surface area of 90–130 m²/g and multilayer CNTs with a specific geometric surface area of 180–200 m²/g.

RESULTS

Microstructural analysis of a sample of the cement composition was carried out using a Merlin electron microscope manufactured by ZEISS (Germany) with a high resolution class and a scanning function. Using such a microscope, linear measurements of the microrelief parameters of solid structures are performed. Chips of cement mortar samples were sprayed with an alloy containing gold and palladium (Au/Pd) in a ratio of 80/20 on a Quorum 150 T ES universal vacuum deposition unit.

An important indicator that describes the adsorption properties of the test sample is the specific surface area. The specific surface area was determined by the most common multipoint Bruner-Emmett-Teller (BET) method.

There are single-walled and multi-walled carbon nanotubes. The simplest type is single-walled carbon nanotubes. Such carbon nanotubes have a thickness of about 1 nm, while their length can be much longer. If we consider the internal structure, the tubes look like wrapping graphite using a hexagonal grid. At the vertices of the grid are carbon atoms. It turns out that the nanotube has a geometric shape of a cylinder, and it has no seams. For single-walled carbon nanotubes, the minimum and maximum diameters are 0.3 nm and 5 nm, respectively. A characteristic feature of single-walled carbon nanotubes is the simplicity of their structure, a small number of defects, and improved mechanical and physical and technical properties. The next type is multilayer carbon nanotubes. Such nanotubes have in their composition several layers of graphite, which are folded into the shape of a cylinder. A distance of 0.34 nm is maintained between them. Multiwalled carbon nanotubes have greater thermal stability, thermal conductivity and electrical conductivity, in contrast to single-walled carbon nanotubes.

The optimal ratio of carbon nanotubes in the composition of the cement mortar was experimentally determined, which amounted to 0.005% of the mass of cement for single-walled carbon nanotubes and 0.0005% for multilayer ones.

The influence of the selected modifiers on the hydration products and the phase composition of the cement mortar was studied.

To determine the phase composition of cement stone hydration products with selected additives, specialists

from the Technology Transfer Center were involved. The phase composition was studied using a SmartLab X-ray diffractometer manufactured by Rigaku Corporation.

In the studied samples of cement stone with a complex nano-containing additive, a process of deeper hydration of the silicate phase of the cement mortar was observed. This indicates an increase in the selected temperature range of the endothermic effect.

An additive of complex action, including single-layer carbon nanotubes, was dispersed into solutions of a mixture of hydrophobic and hydrophilic surfactants, which made it possible to increase the strength of cement mortars up to 55%. The increase in the strength of cement mortars is explained by the formation of microstructural elements of the optimal type in the cement stone. In the initial period of hardening of the cement stone, the process of formation of low-basic calcium hydrosilicates is accelerated, which was revealed by the results of optical and thermal studies, namely, X-ray phase analysis and differential thermal analysis.

When multilayer carbon nanotubes are added to the cement mortar, the microstructure of the cement stone is characterized by a looser and more inhomogeneous structure.

CONCLUSION

The research findings indicate that single-walled carbon nanotubes demonstrate the highest efficacy for modification purposes. It can be inferred that single-walled carbon nanotubes serve as primary crystallization centers, predominantly for low-basic calcium hydrosilicates. Furthermore, a faster rate of structure formation is observed in comparison to compositions lacking nanoadditives.

REFERENCES

1. Khavkin A.Ya. *Nanovayleniya i nanotekhnologii v dobyche nefti i gaza* [Nanotechnologies and nanotechnologies in oil and gas production]. Moscow – Izhevsk, NITS «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika», Institut komp'yuternykh issledovaniy (SIC «Regular and chaotic dynamics», Institute for Computer Studies); 2010.
2. Pasovets V.N., Kovtun V.A. Hardening of composite materials based on a metal matrix and carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of physical and technical sciences.* 2019; 64 (2): 166–174.
3. Falikman V.R. Nanomaterialy i nanotekhnologii v sovremennykh betonakh. *Promyshlennoye i grazhdanskoye stroitel'stvo.* 2013; 1:31–34 (in Russian).
4. Rayati S., Chegini E.K. Highly selective and green oxidation of sulfides with urea hydrogen peroxide in the presence of MN(III) porphyrin supported onto carbon nanotubes. *Macroheterocycles.* 2016; 9(2): 151–155.
5. Ponomarev A.N. Nanobeton – kontsepsiya i problemy. Sinergizm nanostrukturirovaniya tsementnykh vyanzhushchikh i anizotropnykh dobavok. *Stroitel'nyye materialy.* 2007; 6. (in Russian).
6. Dzhamanbalin K.K. Novyye intellektual'nyye materialy – fullereny i uglerodnyye nanotrubki. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ural'skiy region.* 2023; 1: 72–76 (in Russian).

7. Lykah V.A., Syrkin E.S. Functionalized semiconducting carbon nanotubes: three models for carrier spectra. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2010; 1(3): 296–302.
8. Gutnik I.V., Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Burakova E.A., Tugolukov E.N., Alekseev S.Yu., Kodirov B.B., Titova G.A. Polyaniline/carbon nanotubes composites: kinetic laws of synthesis, morphology and properties. *Advanced Materials and Technologies*. 2018; 4: 54–68.
9. Deeraj B.D.S., Jayanarayanan K., Kuruvilla J. High performance in-situ composites developed from poly-propylene/nylon 6/carbon nanotube blend systems. *Journal of Siberian Federal University. Biology*. 2018; 11(2): 157–165.
10. Voytovich V.A., Khryapchenkova I.N. Nanobeton v stroitel'stve. *Stroitel'nyye materialy*. 2016; 9:73–75 (in Russian).
11. Huseynova L.V., Huseynova M.A. The environmentally friendly technologies for oil sludge utilizing. *Modern Sci.* 2018; 3:143–147.
12. Shah K.A., Najar F.A., Andrabi S.M.A., Islam S.S. Synthesis of carbon nanotubes for device applications. *Asian Journal of Chemistry*. 2017; 29(4):879–881.
13. Danoglidis Panagiotis A., Falara Maria G., Maglogianni Myrsini, Konsta-Gdoutos Maria S. Scalable processing of cementitious composites reinforced with carbon nanotubes (CNTS) and carbon nanofibers (CNFS). *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy internet-zhurnal [Nanotechnology in construction: a scientific online magazine]*. 2019; 11(1):20–27. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-20-27>
14. Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Bur'yanov A.F., Kodolov V.I., Krutikov V.A., Fisher F.-B., Kerene Ya. Modifikatsiya porizovannykh tsementnykh matrits uglerodnymi nanotrubkami [Modification of porous cement matrices with carbon nanotubes]. *Stroitel'nye materialy [Construction materials]*. 2009; 3:99–102 (in Russian).
15. Khussein S.M.R.H., Hanfar A. Uglerodnyye nanotubki: problemy i perspektivy ikh ispolzovaniya [Carbon nanotubes: problems and prospects for their use]. *Uspekhi sovremennoy nauki - Advances in modern science*. 2017; 4 (4): 166–169 (in Russian).
16. Tang Q., Huang J., Tian G. Dispersion of carbon nanotubes and research progress on mechanical properties of carbon nanotubes cement-based composites. *Gongneng Cailiao*. 2017; 48 (6): 42–49.
17. László I., Gyimesi B., Koltai J., Kurti J. Molecular dynamics simulation of carbon structures inside small diameter carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics*. 2017; 254 (11): 170–206.
18. Rudenkov A.S., Yarmolenko M.A. Carbon nanotubes: classification, synthesis features, research methods, applications. *Problems of physics, mathematics and technology*. 2019; 2 (39): 7–14 (in Russian).
19. Zhdanok S.A., Potapov V.V., Polonina E.N., Leonovich S.N. Modification of cement concretes with additives containing nanosized materials. *Engineering Physics Journal*. 2020; 93(3):669–673 (in Russian).
20. Ilyina V.N., Ilyin S.V., Gafarova V.A., Kuzeev I.R. Influence of nanocarbon fillers on the properties of composite materials. *Nanotechnologies in construction: A Scientific Internet – Journal*. 2023; 15(3): 228–237 (in Russian).
21. Kel A.V. Fullerenes and carbon nanotubes. *Innovatsion. Nauka*. 2016; 11(3): 23–25 (in Russian).
22. Altunina L.K., Svarovskaya L.I. Detergent compositions for oil sludge reclamation. *Petrol. Chem.* 2012; 52 (2): 130–132. <https://doi.org/10.1134/S0965544112010033>
23. Saikia N.J., Sengupta P., Gogoi P.K., Borthakur P.C. Physicochemical and cementitious properties of sludge from oil field effluent treatment plant. *Cement Concr. Res.* 2001; 31 (8): 1221–1225.
24. Deza M., Sikirić M.D., Shtogrin M.I. Fullerenes and disk-fullerenes. *Russ. Mathemat. Surv.* 2013; 68 (4): 665–720. <https://doi.org/10.1070/RM2013v06n04ABEH004850>
25. Kroto H. C60, fullerenes, giant fullerenes and soot. *Pure and Appl. Chem.* 1990; 62 (3): 407 – 415. <https://doi.org/10.1351/pac199062030407>
26. Guz A.N., Rushchitskii Y.Y. Nanomaterials: on the mechanics of nanomaterials. *International applied mechanics*. 2003; 39(11): 1271–1293. <https://doi.org/10.1023/B:INAM.0000015598.53063.26>
27. GOST 310.4-81 Tsementy. Metody opredeleniya predela prochnosti pri izgibe i szhatii (in Russian).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Roza Il. Vakhitova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department "Electrical Power Engineering", Almetyevsk State Oil Institute, Almetyevsk, Russia, roza-w@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6563-1095>

Diana A. Saracheva – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department "Electrical Power Engineering", Almetyevsk State Oil Institute, Almetyevsk, Russia, sarachevadiana85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7639-8954>

Ilgam K. Kiyamov – Dr. Sci. (Econ.), Professor, Kazan (Volga Region) Federal University (KFU), Kazan, Russia, kiyamov.ilgam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2955-777X>

Linar S. Sabitov – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Advisor to RAACS, Professor of the Department of Structural and Design Engineering at Kazan (Volga Region) Federal University (KFU), Kazan (Privolzhsky) Federal University (KFU), Kazan, Russia, sabitov-kgasu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7381-9752>

Vasily Iv. Oleinik – Technical support engineer LLC «3DATA», Moscow, Russia, o-v-i-92@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4262-1003>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Roza Il. Vakhitova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Diana A. Saracheva – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

Ilgam K. Kiyamov – scientific management; research concept; writing the draft; final conclusions.

Linar S. Sabitov – scientific management; research concept; writing the draft; final conclusions.

Vasily Iv. Oleinik – participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; translation of a scientific article into technical English.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 10.08.2023; approved after reviewing 12.09.2023; accepted for publication 19.09.2023.

Исследование влияния на фазовый состав цементных растворов добавок на основе углеродных нанотрубок при цементировании скважин

Роза Ильгизовна Вахитова¹ , Диана Азатовна Сарачева^{1*} , Ильгам Киямович Киямов² ,
Линар Салихзанович Сабитов^{2**} , Василий Иванович Олейник³ 

¹ Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

³ ООО «3DATA», Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: sarachevadiana85@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. В данной статье описаны результаты исследований процессов влияния добавок на основе углеродных нанотрубок на фазовый состав цементных растворов, применяющихся при цементировании скважин. Качество работ по цементированию и обеспечению герметичности обсадной колонны является достаточно важным с точки зрения обеспечения экологических требований к окружающей среде. Методы исследования. Для решения этой проблемы модифицировали тяжелый бетон углеродной нанодобавкой. Для исследований был выбран цементный камень, полученный при нормально-влажностном отвердевании. Цементный раствор ЦЕМ III/A32.5N затворяли водопроводной водой для отвердевания, предварительно в ней размешивая суспензию углеродных нанотрубок в водном растворе смеси гидрофобизатора и гиперпластификатора. Для обеспечения однородной и высокодисперсной структуры этой суспензии ее составляющие компоненты подвергались предварительной диспергации в ультразвуковом поле. Результаты и их обсуждение. Определили оптимальное соотношение углеродных нанотрубок в составе цементного раствора, которое составило от массы цемента 0,005% для однослойных углеродных нанотрубок и 0,0005% – для многослойных. Был изучен процесс влияния выбранных модификаторов на продукты гидратации и фазовый состав цементного раствора. Добавка комплексного действия, включающая в себя однослойные углеродные нанотрубки, была диспергирована в растворы смеси поверхностно-активных веществ гидрофобного и гидрофильтрального типов, что позволило увеличить прочность цементных растворов до 55%. Вывод. С точки зрения модификации наиболее эффективными являются однослойные углеродные нанотрубки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: углеродные нанотрубки, цементный раствор, гиперпластификатор, гидрофобизатор, наноматериал.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Киямов И.К., Сабитов Л.С., Олейник В.Ив. Исследование влияния на фазовый состав цементных растворов добавок на основе углеродных нанотрубок при цементировании скважин // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 418–423. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-418-423>. – EDN: OQMQL.

ВВЕДЕНИЕ

В топливно-энергетическом комплексе России нанотехнологии начали широко применяться с 2008 года, что позволило увеличить его энергоэффективность и снизить затраты за счет применения наноматериалов. В настоящее время внедрение наноматериалов является достаточно актуальным и приоритетным вопросом. Применение нанотехнологий позволяет обеспечить междисциплинарный подход. Нанотехнологии позволяют проектировать, описывать, производить и использовать структуры,

средства и системы с помощью управления формами и размерами объектов наnanoуровне. Использование нанотехнологий, наномодифицированных материалов позволяет снижать и капитальные затраты.

Нефтяная промышленность остается основной отраслью экономики Российской Федерации. Между нанотехнологиями и эффективностью процессов добычи нефти и газа существует достаточно тесная связь [1–5]. Так как объемы добычи нефти увеличиваются, достаточно актуальным остается вопрос строительства нефтедобывающих скважин. Процессы строительства добывающих скважин можно

© Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Киямов И.К., Сабитов Л.С., Олейник В.Ив., 2023

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

условно разделить на ряд следующих этапов: проведение подготовительных работ, бурения, крепления, испытаний, освоения, заключительных работ. Из вышеперечисленных этапов сооружения скважин рассмотрим такую операцию, как крепление ствола скважины и разобщение пластов. В свою очередь при выполнении крепления скважины требуется выполнить следующее: подготовить ствол, обсадные трубы и оборудование к спуску обсадной колонны, осуществить спуск и цементирование обсадной колонны, выполнить контроль качества цементирования и герметичности обсадной колонны. При использовании цементного раствора в нефтедобывающих скважинах требования к нему возрастают.

Цементирование нефтедобывающих скважин – это заключительный этап подготовки скважины к эксплуатации, комплекс таких работ направлен на максимальный срок жизнедеятельности сооружения в силу следующих причин:

- требование изоляции каждой нефтегазоносной области с целью исключения возможности смешивания воды и сырья из разных пластов;
- требование по защите металлических поверхностей труб для обеспечения высокой коррозионной стойкости (при воздействии почвенной влаги на металлические поверхности ускоряются процессы коррозии);
- требование важности увеличения прочности всего сооружения (скважины), так как процесс цементирования снижает влияние на скважину движения грунтов.

Качество работ по цементированию и обеспечению герметичности обсадной колонны является достаточно важным с точки зрения обеспечения экологических требований к окружающей среде. При анализе общего числа осложнений можно отметить, что негерметичность обсадных колонн составляет около 20%, а межпластовые перетоки – более 18%. Затрубные газо- и нефтепроявления наносят значительный ущерб нефтедобывающим месторождениям и экологии района, то есть возможные перетоки между продуктивными пластами могут привести к юридическим и экологическим проблемам, а также и к потерям в нефтедобыче. Поэтому наиболее важными аспектами при строительстве ствола скважины остаются обеспечение целостности и зональная изоляция ствола.

Для выполнения цементирования скважин важно подготовить качественную тампонажную цементную смесь с требуемым водоцементным соотношением и со специальными добавками.

Известные в настоящее время методы защиты обсадной колонны от разрушения и смятия не всегда являются эффективными. Для решения этой проблемы требуется создать оптимально прочную крепь

скважины, у которой цементный камень должен уметь воспринимать без разрушений внешнюю нагрузку, при этом сохранять и ее монолитность.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

При создании цементного раствора хорошего качества применяются различные добавки. Наиболее эффективными добавками считаются наноматериалы. Существует несколько типов наноматериалов: нанопористые структуры, нанотрубки и нановолокна, наночастицы, нанодисперсии, нанокристаллы и нанокластеры,nanoструктурированные поверхности и пленки. Такая классификация рекомендована 7-й Международной конференцией по нанотехнологиям, которая проходила в 2004 году в г. Висбаден (Германия). Регулирование наноразмерных свойств системы ведет к изменению её макропараметров. Нанометровой диапазон первоначально определяли в интервале от 1 до 100 нм хотя бы одной из координат. Углеродные нанотрубки можно представить в виде протяжённых цилиндрических структур диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров [2, 5–15]. Они имеют форму свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей. Углеродные нанотрубки придают специфические физико-механические свойства, выступают в качестве эффективного средства для улучшения физико-механических свойств композитных материалов [6, 16 – 18]. Они, обладая большим количеством свободных химических связей, могут менять консистенцию бетонного раствора, обеспечивая при этом адгезию заполнителей оптимального качества, что, в свою очередь, гарантированным образом улучшает надежность применяемой композиции. В 1991 году были разработаны углеродные нанотрубки, имеющие диаметр 0,5 – 1,0 нм. С точки зрения современного видения материальных объектов нанометровый диапазон располагается от 0,1 до 100 нм.

Для улучшения эксплуатационных свойств тяжелого бетона можно его модифицировать химическими добавками. В качестве наномодифицирующего материала применимы углеродсодержащие структуры, а именно углеродные нанотрубки [19–21].

Интересна история появления нанотрубок. Долгое время считалось, что углерод имеет возможность образовывать всего две кристаллические структуры – графит и алмаз. О кристаллах алмаза всем хорошо известно, а вот менее известным является тот факт, что структура графита является слоистой: атомы углерода располагаются в плоскости с прочными связями между собой, но в то же время сами эти плоскости находятся на значительных расстояниях друг от друга и между собой слабо связаны. Сам графит существует в виде чешуек с размерами приблизительно

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

20 нм, однако атомы углерода имеют возможность образовывать однослойные листы довольно больших размеров. Как оказалось, такие однослойные углеродные листы скручиваются в один слой или в несколько слоев в виде трубок. В силу малых размеров углеродных трубок (1 нм) они получили название «нанотрубки». Углеродные нанотрубки обладают определенными исключительными структурными и функциональными свойствами, например, такими, как достаточно высокая прочность, долговечность, устойчивость к механическим нагрузкам и перепадам температур, высокая степень инертности и к кислотам, и к щелочам. Нанотрубки имеют возможность повышать стабильность цементных растворов по многим параметрам, достигая высоких значений упругих модулей, способствуют образованию значительного количества центров концентрированной кристаллизации. В общем, углеродные нанотрубки демонстрируют возможности уникального сочетания упругости, прочности и жесткости по сравнению, например, с волокнистыми материалами, обычно которым не хватает таких свойств. Теплопроводность и электропроводность углеродных нанотрубок характеризуется также высокими значениями и сравнима с другими хорошо проводящими теплоту и электричество материалами. Важное научное и практическое значение и интерес на современном уровне развития нанотехнологий имеет процесс изучения свойств бетонного раствора, модифицированного углеродными нанотрубками [22–26].

Исследования в области внедрения нанотехнологий являются приоритетными и поддерживаются правительством Российской Федерации (входят в список наиболее приоритетных направлений развития науки и техники). Это обстоятельство относится и к модифицированным конструкционным бетонам с наноразмерными частицами для улучшения физико-механических характеристик и продления срока службы конструкций.

Экспериментальным образом определяли оптимальную дозировку углеродных нанотрубок в составе цементного раствора. При выполнении исследовательских работ было установлено, что при добавлении углеродных нанотрубок в цементный камень образовывалась сетчатая структура. Такая сетчатая структура в свою очередь способствует появлению новых особенностей, а именно:

- появлению сопротивления к образованию в цементном растворе усадочных наноразмерных трещин;
- появлению таких новообразований, как гидросиликаты кальция.

Появление гидросиликатов кальция в начальный период гидратации способствует увеличению концентрации ионов кальция.

Процесс модификации тяжелых бетонов нанокластерами способствует значительному увеличению прочностных характеристик цементных растворов при таких механических нагрузках, как сжатие и изгиб.

Модифицированная структура цементных растворов наноразмерными частицами достигается двумя способами:

- выращиванием целенаправленно наноразмерных частиц в затвердевающей вяжущей среде;
- предварительно синтезируя наноразмерные частицы, которые в последующем вводятся в требуемую смесь.

В настоящее время наиболее распространен второй способ. Однако необходимо учитывать следующую особенность: в процессе синтезирования наноразмерных трубок из-за их высокой поверхностной активности они объединяются в конгломераты в виде порошкообразных гранул, что в свою очередь затрудняет по всему объему композиционной смеси равномерное распределение. В результате такой особенности можно получить материал, имеющий высокую неоднородность по прочности, плотности и другим свойствам.

При модификации тяжелого бетона нанодобавкой его прочность увеличилась почти в два раза по сравнению с бетоном без присутствия нанодобавок.

Интересно проанализировать влияние наноглеродных трубок на изменения свойств цементной композиции, представляющей собой модель из тяжелого бетона.

Цементно-песчаная смесь включает в свой состав цемент и песок в соотношении один к трем соответственно. Для обеспечения процесса твердения неорганических вяжущих в цементном растворе его затворяли с применением водопроводной воды. В растворе заранее смешивали суспензию углеродных нанотрубок. Эта смесь включала в себя такие составляющие, как вода, гидрофобизатор и смесь гиперпластификатора.

Многочисленными исследованиями и экспериментами подтверждено, что для улучшения прочности цементного раствора требуется улучшить эффективность диспергирования углеродных нанотрубок в композиции. Для достижения однородности массы суспензии предварительно все основные составляющие раствора диспергировались ультразвуковым методом.

Для исследований был выбран цементный камень, полученный при нормально-влажностном отвердевании в течение более 20 суток цементного раствора нормальный густоты.

Экспериментальные работы с использованием цемента производились в соответствии с [27]. В ка-

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

честве наполнителя мелкой среды применяли песок с модулем крупности 2,7 из Камско-Устьевского месторождения. Дозировку нанодобавок принимали в процентных соотношениях от объема цементной композиции.

Цементный раствор был изготовлен на базе портландцемента производства промышленного холдинга «ЦЕМПОС». Портландцементный клинкер ЦЕМ III/A32.5N затворяли водопроводной водой для отвердевания, предварительно в ней размешивалась суспензия углеродных нанотрубок в водном растворе смеси гидрофобизатора (для снижения водопоглощения) и гиперпластификатора (для увеличения прочности). Для обеспечения однородной и высокодисперсной структуры этой суспензии в объеме 100 мл ее составляющие компоненты подвергались предварительно диспергации в ультразвуковом поле в течение 3,5 минут. Использовался ультразвуковой диспергатор мощностью 100 Вт. Гиперпластификаторы, изготавливаемые на основе поликарбоксилатов, оказывают воздействие на цементные растворы за счет стерического эффекта, а именно силы взаимного отталкивания цементных частиц при введении гиперпластификаторов увеличиваются. В качестве гиперпластификатора на основе эфира поликарбоксилата была выбрана добавка Remicrete SP60 (FM) (данная добавка позволяет распалубке на 4 часа в отличие от традиционных видов пластификаторов), в качестве гидрофобизатора – кремнийорганическая добавка Типром-С (на основе алкилсиликоната калия с 55% концентрацией).

В качестве добавки с комплексным действием гидрофобизатора и гиперпластификатора был выбран углеродный нанотубулярный материал – графеновые нанотрубки Tuball производства ООО «ОКСиАл.ру» с удельной геометрической поверхностью 90–130 м²/г и многослойные УНТ с удельной геометрической поверхностью 180–200 м²/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Микроструктурный анализ образца цементной композиции провели с использованием электронного микроскопа Merlin производства компании ZEISS (Германия) с высоким классом разрешения и с функцией сканирования. С помощью такого микроскопа выполняют линейные измерения микрорельефных параметров твердотельных структур. Сколы образцов цементного раствора напылялись сплавом с содержанием золота и палладия (Au/Pd) в соотношении 80/20 на универсальной установке вакуумного напыления Quogum 150 T ES.

Важным показателем, описывающим адсорбционные свойства образца, является удельная поверхность. Удельную поверхность определяли наиболее

распространенным многоточечным методом Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ).

Существуют однослойные и многослойные углеродные нанотрубки. Самым простым видом являются однослойные углеродные нанотрубки. Такие углеродные нанотрубки имеют толщину около 1 нм, при этом их длина бывает намного больше. Если рассматривать внутреннее строение, то трубы выглядят как обертывание графита с применением шестиугольной сетки. В вершинах сетки располагаются атомы углерода. Получается, что нанотрубка имеет геометрическую форму цилиндра и у неё нет швов. У однослойных углеродных нанотрубок минимальный и максимальный диаметры имеют следующие размеры: 0,3 нм и 5 нм соответственно. Характерной особенностью однослойных углеродных нанотрубок является простота их структуры, малое количество дефектов, улучшенные механические и физико-технические свойства. Следующий вид – многослойные углеродные нанотрубки. Такие нанотрубки имеют в своем составе несколько слоев графита, которые сложены в форму цилиндра. Между ними выдерживается расстояние в 0,34 нм. Многослойные углеродные нанотрубки имеют большую термическую устойчивость, теплопроводность и электропроводность, в отличие от однослойных углеродных нанотрубок.

Экспериментальным образом определили оптимальное соотношение углеродных нанотрубок в составе цементного раствора, которое составило от массы цемента 0,005% для однослойных углеродных нанотрубок и 0,0005% – для многослойных.

Был изучен процесс влияния выбранных модификаторов на продукты гидратации и фазовый состав цементного раствора.

Для определения фазового состава продуктов гидратации цементного камня с выбранными добавками привлекались специалисты Центра трансфера технологий. Фазовый состав изучался с помощью рентгеновского дифрактометра «SmartLab» производства Rigaku Corporation.

В исследуемых образцах цементного камня с комплексной наносодержащей добавкой наблюдался процесс более глубокой гидратации силикатной фазы цементного раствора. Это свидетельствует об увеличении в выбранном диапазоне температур эндотермического эффекта.

Добавка комплексного действия, включающая в себя однослойные углеродные нанотрубки, была диспергирована в растворы смеси поверхностно-активных веществ гидрофобного и гидрофильтного типов, что позволило увеличить прочность цементных растворов до 55%. Увеличение прочности цементных растворов объясняется образованием микроструктурных элементов оптимального типа

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

у цементного камня. В начальный период затвердевания цементного камня ускоряется процесс образования низкоосновных гидросиликатов кальция, выявленный по результатам оптического и термического исследований, а именно рентгенофазового анализа и дифференциального-термического анализа.

При добавлении в цементный раствор многослойных углеродных нанотрубок микроструктура цементного камня характеризуется более рыхлой и неоднородной структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что с точки зрения модификации наиболее эффективными являются однослойные углеродные нанотрубки. Можно сделать предположение, что однослойные углеродные нанотрубки являются одновременно центрами кристаллизации в основном для низкоосновных гидросиликатов кальция. Также наблюдается более ускоренное структурообразование по сравнению с составом, в котором отсутствуют нанодобавки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Хавкин А.Я. Наноизделия и нанотехнологии в добыче нефти и газа. Москва–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2010. 692 с.
2. Пасовец В.Н., Ковтун В.А. Упрочнение композиционных материалов на основе металлической матрицы и углеродных нанотрубок // Известия Национальной академии наук Беларусь. Серия физико-технических наук. 2019. Т. 64. № 2. С. 166–174.
3. Фаликман В.Р. Наноматериалы и нанотехнологии в современных бетонах // Промышленное и гражданское строительство. 2013. №1. С. 31–34.
4. Rayati S., Chegini E.K. Highly selective and green oxidation of sulfides with urea hydrogen peroxide in the presence of MN(III) porphyrin supported onto carbon nanotubes. *Macroheterocycles*. 2016; 9(2): 151–155.
5. Пономарев А.Н. Нанобетон – концепция и проблемы. Синергизмnanoструктурирования цементных вяжущих и анизотропных добавок // Строительные материалы. 2007. № 6.
6. Джаманбалин К.К. Новые интеллектуальные материалы – фуллерены и углеродные нанотрубки // Известия высших учебных заведений. Уральский регион. 2023. № 1. С. 72–76.
7. Lykah V.A., Syrkin E.S. Functionalized semiconducting carbon nanotubes: three models for carrier spectra. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2010; 1(3): 296–302.
8. Gutnik I.V., Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Burakova E.A., Tugolukov E.N., Alekseev S.Yu., Kodirov B.B., Titova G.A. Polyaniline/carbon nanotubes composites: kinetic laws of synthesis, morphology and properties. *Advanced Materials and Technologies*. 2018; 4: 54–68.
9. Deeraj B.D.S., Jayanarayanan K., Kuruvilla J. High performance in-situ composites developed from polypropylene/nylon 6/carbon nanotube blend systems. *Journal of Siberian Federal University. Biology*. 2018; 11(2): 157–165.
10. Войтович В.А., Хряпченкова И.Н. Нанобетон в строительстве // Строительные материалы. 2016. № 9. С. 73–75.
11. Huseynova L.V., Huseynova M.A. The environmentally friendly technologies for oil sludge utilizing. *Modern Sci.* 2018; 3:143–147.
12. Shah K.A., Najar F.A., Andrabi S.M.A., Islam S.S. Synthesis of carbon nanotubes for device applications. *Asian Journal of Chemistry*. 2017; 29(4):879–881.
13. Danoglidis Panagiotis A., Falara Maria G., Maglogianni Myrsini, Konsta-Gdoutos Maria S. Scalable processing of cementitious composites reinforced with carbon nanotubes (CNTS) and carbon nanofibers (CNFS). *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy internet-zhurnal [Nanotechnology in construction: a scientific online magazine]*. 2019; 11(1): 20–27. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-20-27>
14. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, А.Ф. Бурьянин, В.И. Кодолов, В.А. Крутиков, Х.Б. Фишер, Я. Керене // Строительные материалы. 2009. № 3. С. 99–102.
15. Хуссейн Сафаа Мухаммед Ридха Хуссейн, Ханфар А. Углеродные нанотрубки: проблемы и перспективы их использования // Успехи современной науки. 2017. Т. 4 № 4. С. 166–169.
16. Tang Q., Huang J., Tian G. Dispersion of carbon nanotubes and research progress on mechanical properties of carbon nanotubes cement-based composites. *Gongneng Cailiao*. 2017; 48 (6): 42–49.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

17. László I., Gyimesi B., Koltai J., Kurti J. Molecular dynamics simulation of carbon structures inside small diameter carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics*. 2017; 254 (11): 170–206.
18. Руденков А.С., Ярмоленко М.А. Углеродные нанотрубки: классификация, особенности синтеза, методы исследования, области применения // Проблемы физики, математики и техники. 2019. № 2 (39). С. 7–14.
19. Жданок С.А., Потапов В.В., Полонина Е.Н., Леонович С.Н. Модификация цементных бетонов добавками, содержащими наноразмерные материалы // Инженерно-физический журнал. 2020. Т. 93. № 3. С. 669–673.
20. Ильина В.Н., Ильин С.В., Гафарова В.А., Кузеев И.Р. Влияниеnanoуглеродных наполнителей на свойства композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15. № 3. С. 228–237.
21. Кель А.В. Фуллерены и углеродные нанотрубки // Инновации. Наука. 2016. № 11-3. С. 23–25.
22. Altunina L.K., Svarovskaya L.I. Detergent compositions for oil sludge reclamation. *Petrol. Chem.* 2012; 52 (2): 130–132. <https://doi.org/10.1134/S0965544112010033>
23. Saikia N.J., Sengupta P., Gogoi P.K., Borthakur P.C. Physicochemical and cementitious properties of sludge from oil field effluent treatment plant. *Cement Concr. Res.* 2001; 31 (8): 1221–1225.
24. Deza M., Sikirić M.D., Shtogrin M.I. Fullerenes and disk-fullerenes. *Russ. Mathemat. Surv.* 2013; 68 (4): 665–720. <https://doi.org/10.1070/RM2013v068n04ABEH004850>
25. Kroto H. C60, fullerenes, giant fullerenes and soot. *Pure and Appl. Chem.* 1990; 62 (3): 407–415. <https://doi.org/10.1351/pac199062030407>
26. Guz A.N., Rushchitskii Y.Y. Nanomaterials: on the mechanics of nanomaterials. *International applied mechanics*. 2003; 39(11): 1271–1293. <https://doi.org/10.1023/B:INAM.0000015598.53063.26>
27. ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Вахитова Роза Ильгизовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Электроэнергетика», Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия, roza-w@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6563-1095>

Сарачева Диана Азатовна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Электроэнергетика», Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия, sarachevadiana85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7639-8954>

Киямов Ильгам Киямович – доктор экономических наук, профессор, Казанский (Приволжский) федеральный университет (КФУ), Казань, Россия, kiyamov.ilgam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2955-777X>

Сабитов Линар Салихзанович – доктор технических наук, доцент, советник РААСН, профессор кафедры «Конструктивно-дизайнерское проектирование» Казанского (Приволжского) федерального университета (КФУ), Казань, Россия, sabitov-kgasu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7381-9752>

Олейник Василий Иванович – инженер технической поддержки ООО «3DATA», Москва, Россия, o-v-i-92@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4262-1003>

ВКЛАД АВТОРОВ

Вахитова Р.И. – научный менеджмент; концепция исследования; разработка методологии; участие в разработке учебных планов и их реализации; написание черновика; окончательные выводы.

Сарачева Д.А. – участие в разработке учебных планов и их реализации; последующая доработка текста; окончательные выводы.

Киямов И.К. – научный менеджмент; концепция исследования; написание черновика; окончательные выводы.

Сабитов Л.С. – научный менеджмент; концепция исследования; написание черновика; окончательные выводы.

Олейник В.И. – участие в разработке учебных планов и их реализации; написание черновика; перевод научной статьи на технический английский.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 10.08.2023; одобрена после рецензирования 12.09.2023; принята к публикации 19.09.2023.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-424-437>

CC BY 4.0

Performance evaluation of foamed materials based on cold-cured liquid glass

Igor V. Bessonov^{1*} , Boris I. Bulgakov² , Olga V. Aleksandrova² , Elina A. Gorbunova^{1,2} 

¹ Research Institute of Building Physics Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Moscow, Russia

² Institute of Industrial and Civil Engineering, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

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

ABSTRACT: Introduction. The current trend of transition to non-combustible and environmentally friendly thermal insulation and sound-absorbing materials involves development of research to obtain foamed silicate compositions, particularly those based on cold-cured liquid glass. The primary advantage of this material is its eco-friendliness throughout both its operational and production stages, facilitated by the employment of energy-efficient manufacturing technology. **Materials and methods.** Cold-cured liquid sodium glass and cullet-based foam glass were used as main raw materials. To determine optimal curing additive of liquid glass, Portland cement, slaked lime and sodium ethylsilicate were selected. The thermal conductivity of materials was evaluated with by means of appropriate coefficient, value of which depended on volume content of pores in material, nature of porosity and distribution of pores by size. The decrease in water absorption capacity was estimated by value of wetting edge angle. Sorption humidity was determined in accordance with GOST 24816-2014, and sound absorption coefficient was determined according to GOST 16297-80. **Results and discussion.** The prime objective of this study was to examine trends and provide explanations for the formation of specified performance indicators of thermal insulation and sound-absorbing materials, particularly those based on cold-cured foamed liquid glass. The issue of increasing water resistance of material by selecting effective additive-hardener was also investigated. **Conclusion.** The developed thermal insulation material based on cold-cured liquid glass is eco-friendly, with presence of large number of small and mainly open pores, giving it good sound-absorbing properties. The problem of high-water absorption of material was solved by introducing Portland cement as a curing additive.

KEYWORDS: non-combustible heat-insulating materials, silicate compositions, cold-cured foamed liquid glass, porosity parameters, thermal conductivity, water absorption, sorption moisture, sound absorption

ACKNOWLEDGEMENTS: grant funds as part of the implementation of the Strategic Academic Leadership Program "Priority 2030" (contract № NIISF/K-23)

FOR CITATION: Bessonov I.V., Bulgakov B.I., Aleksandrova O.V., Gorbunova E.A. Performance evaluation of foamed materials based on cold-cured liquid glass. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(5): 424–437. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-424-437>. – EDN: WMFMFZ.

INTRODUCTION

Each passing year sees an increasing demand for non-combustible, environmentally friendly thermal insulation. This trend is accompanied by a steady drive towards reducing the thermal conductivity coefficient. The urgency of this problem is also confirmed by the introduction of the technical regulation of the Eurasian Economic Union “On the safety of building materials and products”, which notes the need to comply with the criteria for fire safety of materials, including combustibility groups, flammability groups, smoke-generating ability

groups, combustion products toxicity groups. Also, there is a need for rational use of natural resources.

Composite materials based on foamed silicate compounds are a group of materials that meet the requirements for modern thermal insulation. Such materials include foam glass, foam slag glass, glass pore, foam gypsum, as well as an innovative heat-insulating material based on cold-cured foamed liquid glass [1–7].

The design of any building material, possessing certain technical characteristics, is shaped by the intended use of the structure, and depends on several factors that influence its final performance attributes.

One of the primary advantages are the properties of raw materials – chemical composition, phase composition, structure parameters of raw materials.

The nature of the raw materials determines the chemical composition of the material, its chemical nature, reactivity to certain chemical interactions, as well as the features of the technological process of obtaining – physical and chemical effects on the raw materials (mechanical, temperature, temperature and humidity, electromagnetic effects, etc.).

At this stage, the formation of the phase composition of the material itself occurs due to the passage of the main chemical reactions occurring at the stage of mixing the components, exposure to high temperatures and electromagnetic radiation. The main part of structure formation occurs, which subsequently sets the parameters of the material structure: type of porosity, pore volume, pore size distribution, pore shape, etc.

Let us consider the influence of the above factors on the example of materials based on silicate compositions (more details on a heat-insulating material based on cold-cured foamed liquid glass) [8–12].

The material obtained after numerous impacts on raw materials has characteristics that were formed at the entire stage of the technological process of its production. The reasons for the appearance of certain characteristics of the material directly depend on the obtained parameters of the structure and composition.

Let us reveal in more detail the relationship between the obtained parameters of the material and its performance characteristics using the comparison of foamed silicate compositions as an example.

For the main performance indicators of a heat-insulating material based on foamed liquid glass, we take its thermal conductivity, water absorption, sorption activity and sound absorption.

MATERIALS AND METHODS

1. Formation of the thermal conductivity index of a material based on foamed liquid glass

As you know, the thermal conductivity of materials depends on several factors. They can be divided into the following groups:

Table 1
Thermal performance of porous silicate compositions

Material type	Porosity type	Average density, kg/m ³	Coefficient of thermal conductivity, W/(m · K)
Material based on cold-cured foamed liquid glass	Open Cellular	130–195	0.049–0.068
Foam glass	Closed cell	130–160	0.043–0.062

- factors determined by the phase composition of the substance, the degree of crystallization and the size of the crystals, the characteristics of the porous structure, the anisotropy of the material and the direction of the heat flow;
- factors determined by the chemical composition and the presence of impurities;
- factors that make up the operating conditions of the material, depending on temperature, pressure and humidity.

In relatively small material pores, there is less gas convection and a reduced effect of the radiant energy of the heat transfer component.

Let us compare the thermal conductivity values of materials based on foamed silicate compositions similar in chemical composition, but having different structural parameters due to different production technologies and differing in the type of basic silicate raw material (cullet in the case of foam glass and liquid sodium glass in the case of a porous material based on cold-cured foamed liquid glass) (table 1).

At the same values of the average density, the materials have a different range of thermal conductivity due to different parameters of their structure (such as porosity and pore size distribution). So, at a density of 130 kg/m³, foam glass has a thermal conductivity range of 0.043 ± 0.002 W/(m · K), and at a similar density, foamed liquid glass has different edge points of the thermal conductivity range due to the open type of porosity, but not to a large extent, due to the presence of a smaller pore size in the foam glass composition.

Convective heat transfer increases as the size of the pores and the air gaps connecting these pores grow. Therefore, a finely porous structure with the presence of a closed pore type is the most preferable for heat-insulating materials. Such a structure of the material slows down the convective heat transfer [13–15].

To reduce thermal conductivity, it is necessary to create an obstacle in the direction of heat transfer, for example, by creating a more finely porous material structure with a pore radius of not more than 1 mm.

The optimal structure of thermal insulation materials is obtained by creating a cellular structure with evenly distributed small pores, mostly closed. At the same time, a large number of micropores is not desirable, since due

to their hygroscopicity, moisture sorption from the air is possible in them [16–22].

It should be noted that the open porosity of the heat-insulating material based on foamed liquid glass allows the material not to collapse when water freezes in an open cell, since the liquid can expand into neighboring pores.

The thermal conductivity of porous materials is affected not only by the size of the pores, but also by such parameters of their structure as the shape and location. Thus, the maximum volume of porosity with a dense cubic arrangement of spherical pores reaches 52.5%, and with a hexagonal arrangement it reaches 74%. Therefore, the goal is to obtain a structure with the most compact arrangement of pores, which is achieved with an optimal combination of large and small pores.

2. Formation of water absorption characteristics of material based on foamed liquid glass

Composite materials based on liquid glass have the ability to harden in air under normal conditions. At the same time, due to the evaporation of free water, the content of colloidal silica increases, which subsequently coagulates and compacts [23–27]. Sodium hydroxide in the composition of liquid glass prevents the precipitation of silicic acid, but carbon dioxide contained in the air neutralizes it, facilitating the transition of silicic acid into a colloidal solution. Such a scheme for curing liquid glass has a number of disadvantages. Among them are high water absorption due to the appearance of a surface film due to the action of carbon dioxide, as well as a low hardening rate [28–31].

The phase composition formed after physicochemical influences contains free cations of sodium liquid glass, which, without binding, form soluble compounds [32, 33].

Thus, it is necessary to select the optimal modifying additive that promotes accelerated and volumetric hardening of liquid glass.

A decrease in the water absorption of the material was considered by reducing the surface of its interaction with drip moisture due to hydrophilization. The comparison criterion was the wetting angle.

3. Formation of the characteristics of the sorption activity of a material based on foamed liquid glass

The sorption characteristics of the heat-insulating material based on foamed liquid glass were determined by experimental and computational-experimental methods. Experimental determination of sorption moisture was carried out according to GOST 24816-2014. In each desiccator with a relative humidity of 40, 60, 80, and 97%, containing an aqueous solution of sulfuric acid with

a concentration of 47.13, 36.88, 25.23, 5.93, respectively, 3 bottles were placed.

As the material absorbs water vapor from the ambient air (sorption process), periodic weighing of the weighing bottles with samples was carried out.

The value of sorption moisture in percent was calculated using the following formula:

$$W_c = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} \cdot 100, \quad (1)$$

where m_1 is the weight of the bottle with the material sample after the end of the sorption process, g; m_2 is the weight of the bottle with the material sample after drying the sample to constant weight, g; m_3 – mass of bottle dried to constant weight, g.

Based on the obtained indicators of sorption activity, the specific surface area of the material was calculated based on the capacity of the monolayer. The calculation is based on the assumption that the sorption of water vapor by samples of foamed liquid glass proceeds exclusively by the mechanism of surface adsorption, that is, only a monolayer of adsorbed water is formed on their surface.

4. Formation of acoustic characteristics

The process of sound absorption can be represented in the form of two components – the surface layers of the acoustic material itself and sound waves in the form of a front of longitudinal vibrations with a certain kinetic energy, incident on this surface.

When a sound wave falls on a porous material in the air in the pores, an oscillatory process is initiated up to the coincidence of the oscillation frequency, that is, to the state of resonance. Due to the friction resistance and air viscosity, part of the sound energy is converted into heat, and due to the thermal conductivity of the pore walls, thermal energy is dissipated [34, 35].

The creation of effective porous sound-absorbing materials is based on some theoretical laws:

- patterns reflecting the propagation of sound waves in the air;
- regularities of wave energy transfer from air to absorbing material;
- patterns of assessment of the conditions for wave absorption in the thickness of the material and the relaxation conditions resulting from this heat fluxes in the material.

At a low density of a material having a fully or partially open communicating porosity, similar to the studied material based on foamed liquid glass, no excess pressure is formed behind the material layer. This phenomenon provides a decrease in the resonant nature of sound absorption. Resonant sound absorption is characteristic of low frequencies. With an increase in the frequency of

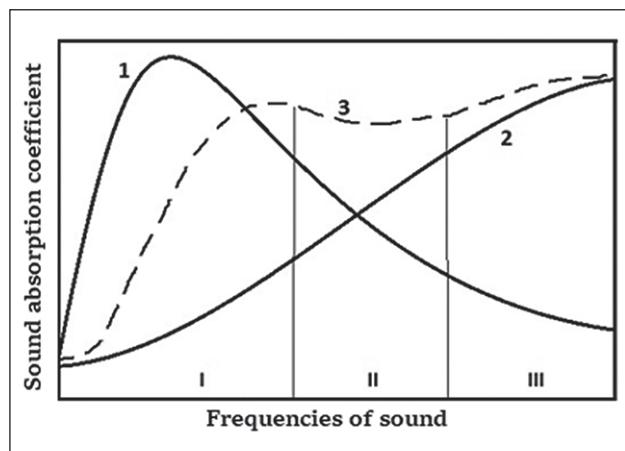


Fig. 1. The mechanism of sound absorption: I – resonant sound absorption; II – mixed sound absorption (transitional); III – sound absorption due to friction losses; 1 – sound absorption in the material, due to the characteristics of the matrix; 2 – sound absorption in the material, due to the parameters of its porosity; 3 – integral curve of sound absorption

sound, a transitional section takes place, after which the developed porosity becomes the determining factor in sound absorption.

Figure 1 schematically shows the mechanism of sound absorption depending on its frequency.

In section III, the sound absorption mechanism is as follows. The most effective sound absorption is possible if the dimensions of the wavelength of the incident air front and the dimensions of the pores and pore channels coincide. The pressure front of the sound wave that occurs on the surface of the material is transmitted inward, gradually weakening due to friction losses. The optimal porosity in this case will be one at which the pressure of the elementary wave will ensure the transfer of compressed air to a more distant pore or pores. In the process of moving the wave front inside the material, the change in pressure from pulsating near its surface will turn into an average excess near the back side. The damping of sound energy occurs due to two factors. Firstly, due to the deformation of the volume of air in the material, and secondly, as a result of friction losses during the passage of constrictions, channels and internal pores.

The absorption of sound waves of higher frequencies is provided by the presence of finer porosity. Such porosity is characteristic of porous materials based on silicate compositions, in particular, a material based on cold-cured foamed liquid glass. This is due to the fact that the energy of the sound wave must be commensurate with the mass of the volume of air in the pore, which must be sufficient to ensure the occurrence of excess pressure sufficient to move air into the next pore.

Porosity of sound-absorbing materials

The values of the sound-absorbing characteristics of porous materials directly depend on their porosity parameters: the presence of closed or open pores, the distribution of pores by size, and also their predominant shape [36–38]. The theoretical foundations associated with the identification of regularities in the formation of pore structures suggest the presence of the following types of porosity in materials: microporosity, capillary porosity, as well as contraction and gel porosity.

The sound-absorbing properties of highly porous cellular materials depend primarily on the type of pores in the surface layer of the material and the nature of the porosity of its inner layers. Highly porous and especially light materials are characterized by the presence of open and closed pores, as well as communicating and closed porosity.

According to the manifestation of acoustic properties, the pores are divided into acoustically active, acoustically passive and semi-passive.

Open pores, the dimensions of which are commensurate with the length of the sound wave, are referred to as acoustically active. This type of pores prevails in the material based on foamed liquid glass. Closed pores that do not have direct access to the surface of the material are referred to as acoustically passive. Through porosity with dead-end pores, as well as with open non-communicating pores, is classified as semi-passive. Such a closed or mixed type of pores is inherent in porous materials based on foam glass (Figure 2).

Among the open pores, hydraulically correct pores are distinguished, which are characterized by low values of the input resistance to air flows and the sound wave front. Such porosity is typical for materials with a granular structure, as well as for materials with special techniques for forming directional porosity. For classic highly porous materials with a cellular structure, it is not characteristic. Pores with constant resistance to the sound wave front are characteristic of materials with a fibrous structure. Materials with a cellular structure are characterized by hydraulically unstable (irregular) porosity, which has a high input resistance. This explains the fact that materials with a traditional cellular structure have obviously lower sound absorption values than granular or fibrous ones.

To assess the possibility of obtaining effective acoustic materials, porous materials of various structures were considered. Foam glass and material based on cold-cured foamed liquid glass were chosen for the study. As follows from the theoretical foundations of sound absorption outlined in the article, the pore size is closely related to the sound frequency. An increase in sound absorption at low frequencies can be achieved by relatively large pores, and at high frequencies by small pores. Sound absorption in a wide frequency range involves a combination of large and small pores in the acoustic material.

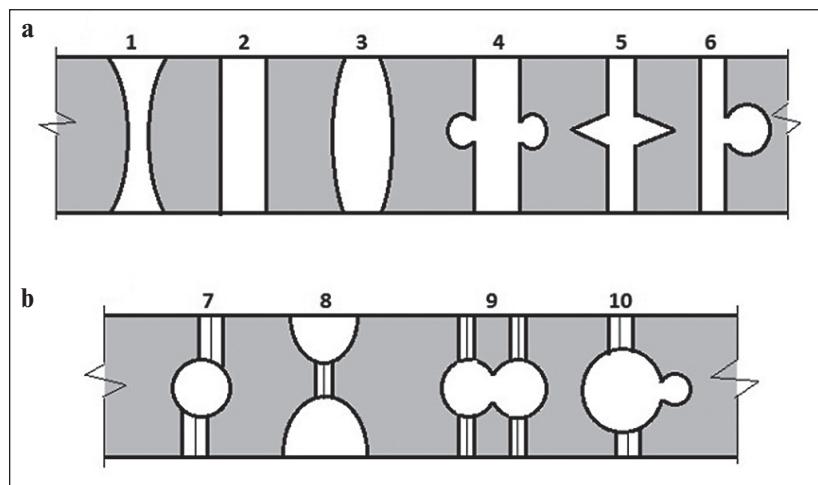


Fig. 2. **Types of pores:** a – open pores; b – closed pores; 1, 2, 3 – types of acoustically active pores; 4, 5, 6, 8 – types of acoustically semi-passive pores; 7, 9, 10 – passive porosity

Studies of the porosity of acoustic materials with high sound-absorbing properties showed that these materials are characterized by fine-grained, polyreaction porosity with pore sizes of 100–250 μm . The through porosity of these materials is in the range of 70–90%. A larger percentage of communicating porosity causes a decrease in the viscous friction of air in the material and, as a result, a decrease in the efficiency of sound absorption.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Materials based on foam glass and foamed liquid glass have the following porosity parameters.

The total porosity, which refers to the entire volume of pores in the material, was determined by the experimental-calculation method according to the formula:

$$T_{\text{total}} = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho}\right), \quad (2)$$

where ρ_m is the average density of the material, kg/m^3 ; ρ is the true density of the material, kg/m^3 .

The true density of foam glass and on cold-cured foamed liquid glass was determined by the psychometric method.

Open porosity refers to pores that communicate with the external environment. The volume of these pores was obtained by water saturation of the material and calculated by the formula:

$$P_{\text{op}} = \left(\frac{m_2 - m_1}{V}\right) \left(\frac{1}{\rho_w}\right) 100, \quad (3)$$

where m_2 and m_1 are the mass of the sample, respectively, in the saturated and dry state, g; V is the volume of material, cm^3 ; ρ_w – water density, g/cm^3 .

Closed porosity was calculated as the difference between total porosity and open porosity using the formula:

$$P_{\text{cl}} = P_{\text{tot}} - P_{\text{op}}. \quad (4)$$

The results of determining the porosity parameters of materials based on foamed silicate compositions are shown in Table 2.

Thus, foam glass has a predominantly closed-pore structure, while a material based on foamed liquid glass has a predominantly open-pore structure.

Due to the dense smooth walls of the pores of heat-insulating materials based on foamed glass compositions, they have high strength characteristics.

Table 2
Porosity of materials based on foamed silicate compositions

Materials	Total Porosity, %	Open Porosity, %	Closed Porosity, %
Foam glass, $\rho_m = 130 \text{ kg/m}^3$	92	1.62	90.38
Foam glass, $\rho_m = 160 \text{ kg/m}^3$	87	1.17	85.83
Foamed liquid glass, $\rho_m = 150 \text{ kg/m}^3$	91	56	35
Foamed liquid glass, $\rho_m = 195 \text{ kg/m}^3$	84	61.6	22.4

In the studied material based on foamed liquid glass, the strength of the frame (the inner surface of the pores) is determined by the chemical nature of the raw materials themselves – amorphous silica, which creates a strong crystalline structure of the composite. The structure of porous materials, departing from the idealized model, is characterized by the presence of defects in the cellular structure that violate the closure of pores: these are cracks in the partitions and branched micropores, which increases the hygroscopicity and water absorption of the material. This is one of the arguments to explain the high-water absorption of the material based on foamed liquid glass; unreacted particles of soda glass form irregularities in the partitions.

Thus, the optimal porosity of the cellular material consists in a combination of open and closed pores, deformed into polyhedrons, with the thinnest and densest interpore partitions. In this case, the porosity of the cellular material can reach ≈ 98% [23, 39, 40].

2. To analyze the effect of modifying additives on liquid glass in order to reduce the water absorption of materials based on it, three compositions were studied. The search for additives is aimed at replacing the common modifier-hardener of water glass Na_2SiF_6 , since it is toxic.

Liquid glass with a density of 1.44 g/cm^3 and a silicate modulus of 2.7 was used for the study.

The additives chosen for the study can be divided into two categories:

1. Liquid water-soluble additive based on organosilicon (sodium ethyl silicate ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Si(OH)}_2\text{ONa}$)).

2. Dry mineral additives (calcium hydroxide Ca(OH)_2 (slaked lime) and Portland cement (main reactive phase $3\text{CaO}\text{SiO}_2$ (C_3S) (alite))).

The investigated compositions are presented in table 3.

The resulting compositions are inorganic polymers with a developed capillary-porous structure. Such a struc-

ture is characteristic of all porous silicate-based materials. Figure 3 shows various types of the porous structure of silicate compositions, differing in shape, size and distribution of pores over the volume of the material, depending on the characteristics of the production technology and raw material composition.

Composition No. 1.

The interaction of liquid glass with an organosilicon water-soluble water repellent causes the appearance of a hydrophobic crust. The additive does not interfere with the foaming process, resulting in a fibrous structure of the material (Figure 3d). When determining the contact angle of wetting, a drop on the material surface forms an angle greater than 110° , but this effect is achieved only on the formed hydrophobic crust, and when a drop is applied to the cut surface of a material sample, the drop is instantly absorbed.

Composition No. 2.

Curing the liquid-glass composition with calcium hydroxide (slaked lime) led to a slowdown in foaming, uneven dispersion of particles by volume during processing with electromagnetic waves, and as a result, a smaller increase in the foaming mass was obtained compared to other additives (Figure 3e). As a result of the primary check for a decrease in the water absorption of the material by the contact angle method, it was revealed that the drop penetrates into the thickness of the material after 5–7 s. after application.

Composition No. 3.

Portland cement turned out to be the best option for modifying the additive for curing the system. Portland cement in the indicated percentage, when reacting with liquid glass, acts as a hardener of the liquid glass matrix, lowering its water absorption performance (Figure 3c). The contact angle on the surface of this composition was more than 120° .

Table 3**Compositions of a porous material based on liquid glass with various modifying additives**

Composition Number	Components	Content, % wt.
1	Liquid glass sodium $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$	85
	Silicone water repellent sodium ethyl silicate ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Si(OH)}_2\text{ONa}$)	15
2	Liquid glass sodium $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$	87
	Slaked lime Ca(OH)_2	13
3	Liquid glass sodium $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$	90
	Portland cement (Main reactive phase – alite $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S))	10

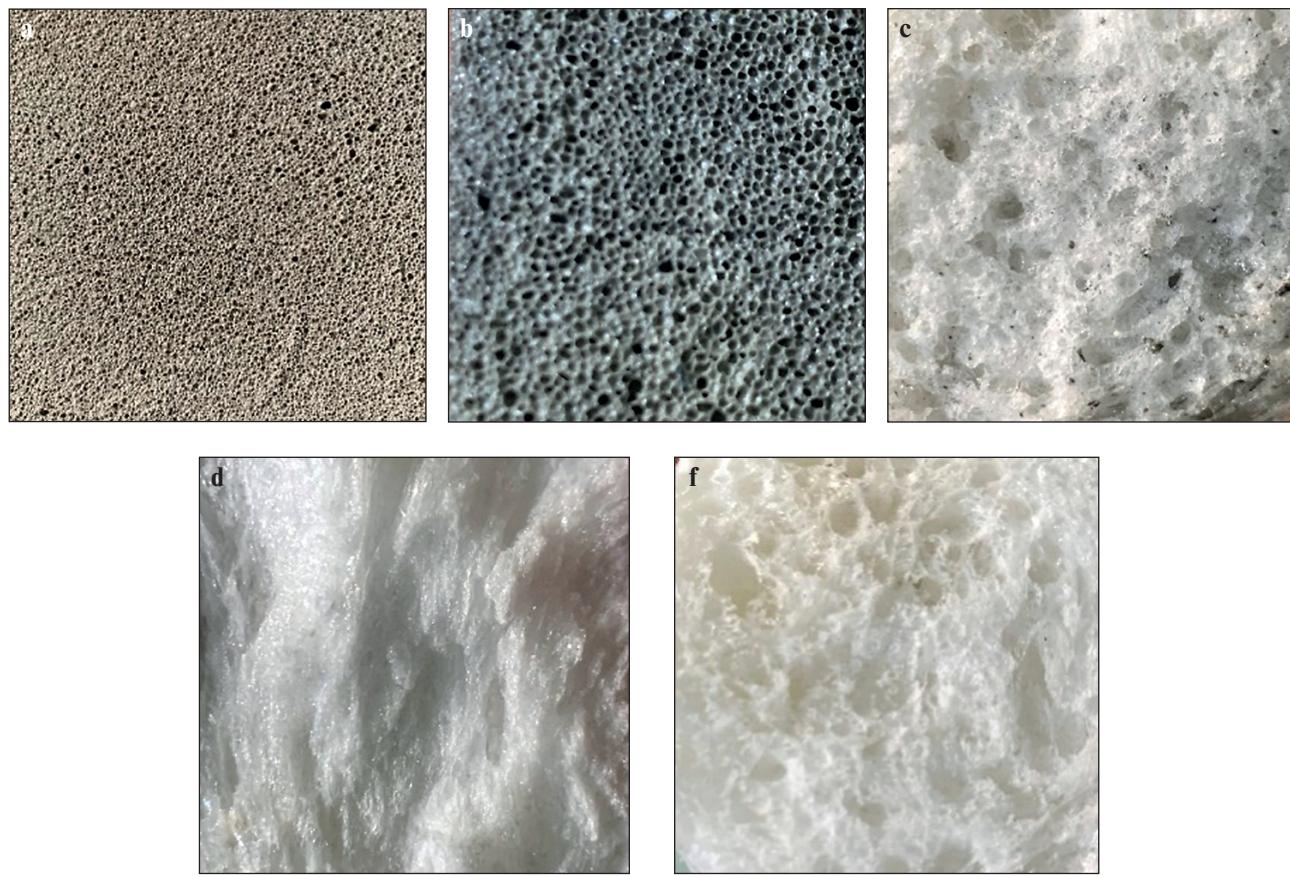
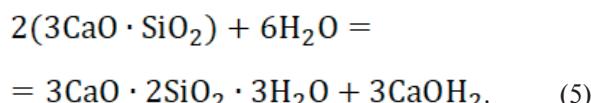


Fig. 3. Structure of various silicate compositions of porous materials: a – foam glass; b – foam glass crushed stone; c – material based on liquid glass with the addition of Portland cement; d – material based on liquid glass and organosilicon additive; f – material based on liquid glass and additives – calcium hydroxide

On the basis of experimental data, it turned out that the percentage of Portland cement additives indicated in Table 3 makes it possible to obtain optimal indicators for the wetting angle, in comparison with other compositions.

The reason for the decrease in water absorption in the “liquid glass – Portland cement” system can be described as follows: when the components interact (free water in liquid glass binds to Portland cement), low-basic calcium hydroxides are formed, as well as calcium hydroxide, which subsequently binds free cations of sodium liquid glass into insoluble compounds. The reaction of the interaction of Portland cement tricalcium silicate and free water in liquid glass can be represented as follows:



In this case, Portland cement plays the role of not just a hardening activator of the silicate composition, but also participates in the formation of a decrease in the water absorption characteristics of the material due to the formation of a network of insoluble sodium-calcium compounds.

3. Sorption activity of the material based on cold curing foamed liquid glass is shown in Table 4.

The beginning of the graph of sorption moisture is accompanied by the filling of the first monolayer and the beginning of the formation of polymolecule films. The point of separation of the isotherm from the straight section of the polymolecule layer corresponds to the beginning of capillary condensation (Figure 4).

The different mechanism of the sorption and desorption processes of monolayer formation occurs due to different vapor pressure during its filling. The onset of capillary condensation, sorption and desorption also differ both in terms of moisture content and vapor pressure. In this case, the formation of a monolayer occurs at a sorption vapor pressure lower than the desorption vapor pressure, and the onset of capillary condensation occurs at values of a higher sorption vapor pressure. This is also explained by the different mechanism of filling the surface layers during sorption and desorption, which is the cause of the sorption hysteresis.

According to the type of hysteresis, based on the types of adsorption-desorption isotherms according to the IUPAC classification, which is compiled on the basis

Table 4

Indicators of sorption moisture content of the material based on foamed liquid glass of cold curing at a given relative humidity

Relative Humidity (φ), %	Sorption humidity (w_c), % wt
40	1.96
60	2.6
80	4
97	25

of the classical classification of adsorption-desorption isotherms of Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT classification), this type of sorption of a material based on foamed liquid glass can be attributed to the

fourth type. This type has a hysteresis loop, which reflects the process of capillary condensation in mesopores. The convex and concave nature of the initial section indicates, respectively, strong and weak interaction of the adsorbate-adsorbent.

Figure 5 shows different types of capillary-condensation hysteresis loops.

Each type of loop is associated with a certain type of porous structure of the substance. H1-type loops are typical for agglomerates that are uniformly packed and similar in size. For some globular systems, for example, silica gels, the H2 type is typical, however, in this case, the distribution and shape of the pores are ambiguous. H3 and H4 type loops were obtained for adsorbents having slit-like pores or, as in the case of H3, consisting of plane-parallel particles.

Type I isotherms with type H4 hysteresis indicate the presence of microporosity. Isotherm type IV is usually

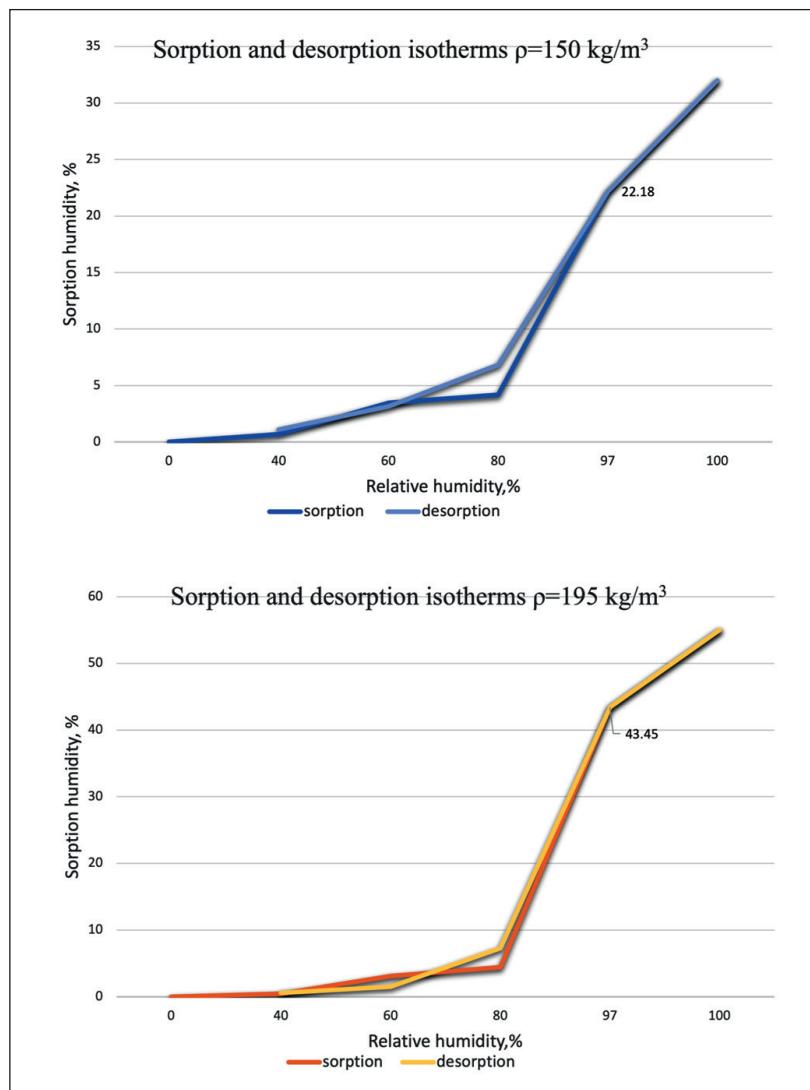


Fig. 4. Graphs of the sorption and desorption activity of the material based on foamed liquid glass

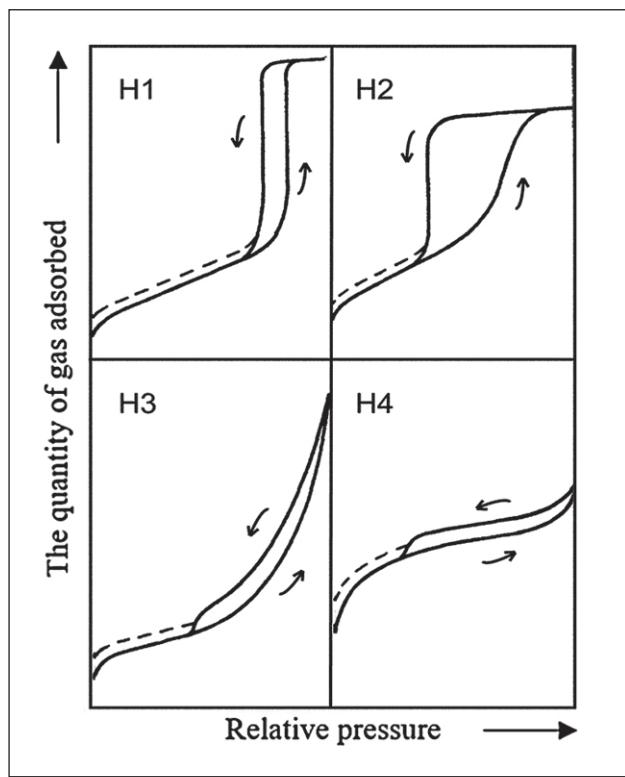


Fig. 5. Types of hysteresis loops

observed for substances containing mesopores or small macropores.

To calculate some parameters of the structure of a porous material based on foamed liquid glass, we introduce the assumption that the sorption of water vapor on the surface of foamed liquid glass proceeds exclusively by the surface adsorption mechanism, that is, only the monolayer is filled. Therefore, the sorption isotherm can be described by the equation (6):

$$w(\varphi) = w_m [-3.13 / \ln(\varphi / 100)]^{1/2.55}, \quad (6)$$

where w_m is the parameter of the equation, which is the capacitance of the monolayer, %, which can be approximately calculated by the formula (7):

$$w_m = \frac{w(40)}{1.615} = \frac{1.96}{1.615} = 1.21\%. \quad (7)$$

An approximate calculation made it possible to determine $w_m = 1.21\%$. The obtained value of w_m , in turn, made it possible to estimate the specific surface of the material based on foamed glass according to the equation (8):

$$A = 35.5 w_m \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg} = 35.5 w_m \text{ m}^2/\text{g}. \quad (8)$$

We got $A = 42.9 \text{ m}^2/\text{g}$. This value of the specific surface makes it possible to make an assumption about the predominance of small pores in the material.

To calculate the specific surface area, the capacitance of the monolayer was calculated using the formula (9):

$$w_m = \frac{w_0}{n_0} = 1.35, \quad (9)$$

where w_0 is the sorption humidity at relative air humidity $\varphi_0 = 40\%$; n_0 – was determined by the formula:

$$n_0 = \frac{c \varphi_0}{1 + (c - 1) \varphi_0} N_0 = 1.45. \quad (10)$$

Here c was determined by the formula:

$$c = 6 + (1 + 5\varphi_0)/\varphi_0 = 13.5, \quad (11)$$

a N_0 corresponds to the value N at $\varphi = \varphi_0$, where N was calculated by the formula:

$$N = [-3.13 / \ln(\varphi)]^{0.39} = 1.615. \quad (12)$$

The specific surface area was calculated by the formula:

$$A = \frac{w_m N}{M} A_m = 5 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{g}. \quad (13)$$

The high values of the specific surface area calculated by the calculation-analytical method provide an explanation for the obtained experimental data on the sorption activity.

4. Studies of the sound absorption coefficient of materials based on foamed liquid glass of cold curing and foam glass were carried out according to the method of GOST 16297-80. "Materials are sound-proof and sound-absorbing. Test Methods" on an interferometer (Knut's tube). The test equipment consists of a low-frequency measuring generator, an electronic RMS voltmeter, a measuring microphone, a microphone amplifier, a loudspeaker, acoustic filters and an electronic frequency counter (Figure 6).

Testing steps:

- placing a sample of foamed liquid glass and foam glass into the interferometer holder so that not the front side is pressed by a rigid piston, but the front side is fixed on the edge of the holder, fixed in the pipe;
- determination of the voltage value at the output of the microphone amplifier, recorded by an electronic voltmeter, corresponding to the first maximum and minimum sound pressure level in the interferometer tube;
- testing in the frequency range from 100 to 2000 Hz;
- determination of the normal sound absorption coefficient.

Based on the test results, the average values of the sound absorption coefficients (SAC) α_w at a frequency of 2000 Hz are shown in Table 5, and the results of the tests are presented in Figure 7.



Fig. 6. Sound absorption test apparatus and test material samples

The test results confirmed the assumption that materials of the same density, but differing in different degrees, types of porosity and pore size distribution, have excellent sound absorption coefficients. Thus, the material based on foamed liquid glass showed somewhat higher values of the sound absorption coefficient compared to foam glass, especially at higher frequencies due to the predominance of open porosity and the presence of small pores (Tables 5 and 6, Figure 7).

Comparison of technical characteristics of various porous silicate compositions is given in table 7.

Ecological factor in the design of heat-insulating material based on cold-cured foamed liquid glass.

Main advantages/disadvantages:

- at the raw material selection stage:

- renewable/non-renewable (mainly raw materials of the material under study are non-renewable or difficult to renew);
- the presence of components chemically harmful to humans (the material does not contain substances harmful to humans);
- use of waste (as a filler for a foam glass mixture, it is possible to use weed waste, including dried dispersed Sosnowsky's hogweed);
 - technological process:
- energy spent on the entire technological process (the most energy-consuming technological unit is a mixer and auxiliary devices);
- high-temperature and high-frequency effects (high-temperature regimes are not required for production,

Table 5
Test results for determining the sound absorption coefficients

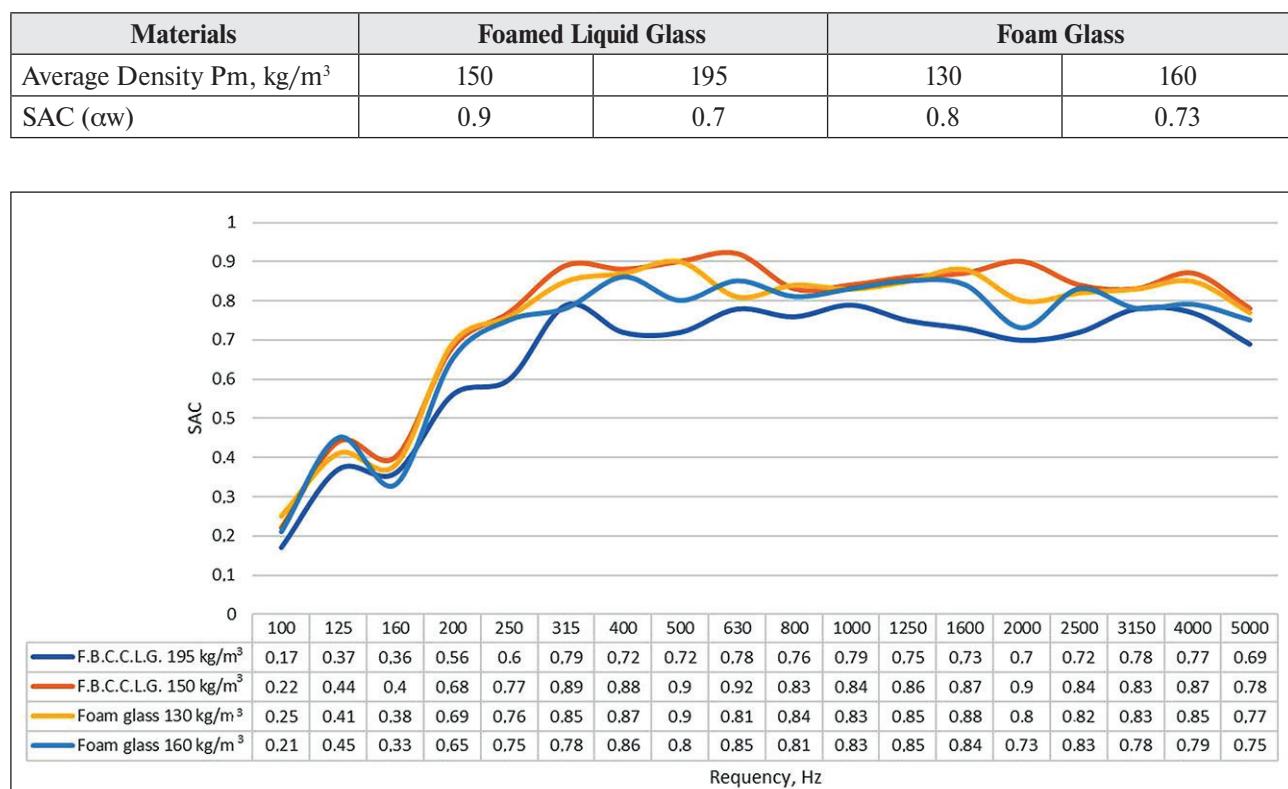


Fig. 7. Test results for determining the sound absorption coefficients of foam glass and materials based on foamed liquid glass

Table 6
Correlation between the values of porosity parameters and sound absorption coefficients of material samples

Materials	Average density, kg/m ³	Porosity, %			Sound Absorption Coefficient
		Open	Closed	Total	
Foamed liquid glass	150	56	35	91	0.9
	195	61.6	22.4	84	0.7
Foam glass	130	1.62	90.38	92	0.8
	160	1.17	85.83	87	0.73

a temperature of 40°C is sufficient for processing the material in the cold curing mode);

- at the operational stage:
- the release of harmful substances or the ability to absorb them (due to the high rates of sorption activity, the material has the ability to absorb harmful substances from the air).

Based on the results of the analysis, it can be concluded that the developed heat-insulating material based on cold-cured foamed liquid glass is environmentally friendly, with a carbon footprint close to zero. The re-

ommended temperature range of application of thermal insulation material based on foamed liquid glass of cold curing is from minus 70°C to plus 200°C.

CONCLUSION

The performance characteristics of a heat-insulating material based on cold-cured foamed liquid glass are formed due to the chemical and phase composition of the raw materials used, their structure parameters, as well as the features of the technological process that form the

Table 7

Free comparison table of technical characteristics of various porous silicate compositions

Materials	Structure	Compound	Main Technological Differences	Coefficient Of Thermal Conductivity, W/(m · °C)	Average Density, kg/m ³	Sound absorption Coefficient	Vapor Permeability, mg/(m · h · Pa)	Sorption At Relative Humidity 97%, % Wt.
Foam Glass	Closed Porosity Prevails ≈ 98%	Cullet, Glycerin, Blowing Agent	Structure Formation Occurs Due To The Gas Formation Process Occurring In Furnaces At High Temperatures (of the Order 1200°C)	0.043–0.062	130–160	0.7–09	0.0019–0.0023	1.62–1.79
Cold-Cured Foamed Liquid Glass	Open Porosity Predominates ≈ 67%	Liquid Glass, Foaming Agent, Hardener, Filler	Structure Formation Occurs Due To The Process Of Foaming, Processing Takes Place In Low-Temperature Furnaces (About 40°C)	0.0556–0.068	150–195	0.73–0.8	0.1763–0.1788	19–25

structure of the material. The formation of the following performance characteristics was investigated: thermal conductivity, water absorption, sorption moisture and sound absorption. Based on the obtained experimental results, the following conclusions were drawn:

1. With a similar density, foamed liquid glass has different values of the edge points of the thermal conductivity range than foam glass due to the predominance of open porosity, but not to a large extent, due to the presence of a smaller pore size in the foam glass composition. Thus, foam glass has a predominantly closed-pore structure (≈ 98% closed porosity), while the material based on foamed liquid glass has a predominantly open-pore structure (≈ 67% open porosity).

2. The issue of excessive water absorption in cold-cured foamed liquid glass-based materials was resolved by incorporating an additive hardener, specifically Portland cement. This component not only serves as a hardening activator for the silicate composition but also considerably reduces its water permeability, but also participates in the mechanism of reducing the water absorption of the

material due to the formation of a network of insoluble sodium-calcium connections.

3. High values of the specific surface area, calculated by the calculation-analytical method, provide an explanation for the experimental data obtained on the sorption activity (19–25 wt.%) of the developed heat-insulating material.

4. The results of tests to determine the sound absorption coefficient confirmed the assumption that materials of the same density, but differing in different degrees, types of porosity and pore size distribution, have excellent sound absorption coefficients. Thus, the material based on foamed liquid glass showed slightly higher sound absorption coefficients compared to foam glass, especially at higher frequencies due to the predominance of open porosity and the presence of small pores.

An analysis of the environmental factor showed that the developed heat-insulating material based on cold curing foamed liquid glass can be characterized as a comprehensively environmentally friendly material with a carbon footprint close to zero.

REFERENCES

- Minko N.I., Bunchka O.V., Stepanova M.N., Weiser S.S. *Insulating glass materials. Foamed glass*. 2nd edition. Belgorod: BGTU; 2016.
- Miriuk O.A. Cellular materials based on liquid glass. *Tekhnicheskie nauki: Technical Sciences*. 2015;4-5(17). <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/2162>.
- Dushkina M.A. *Development of compositions and technology for the production of foam-glass crystal materials based on silica raw material*. PhD, National research Tomsk polytechnical university. Tomsk; 2015.

4. Htet Z.M., Tikhomirov I.N. Thermal insulation materials based on foamed liquid glass. *Advances in chemistry and chemical technology*. 2017;3:34–36.
5. Zabolotskaya A.V. *Technology and physical-chemical properties of porous composite materials based on liquid glass and natural silicates*. PhD, National research Tomsk polytechnical university. Tomsk; 2003.
6. Filippov V.A., Filippov B.V. Advanced technologies for processing materials with ultra-high-frequency electromagnetic oscillations. *Bulletin of CSPU them. I.Y. Yakovlev*. 2012;4(76):181–184.
7. Kalganova S.G., Lavrentiev V.A., Arkhangelsky Y.S., Vasinkina E.Y., Beloglazov A.P. VCH- Energy in the production of composite materials. *Reshetnevsky readings*. 2017:369–371.
8. Habibulin S.A. *Development of compositions and technology for the production of modified fluid-based binder and composite materials based on it*. PhD, National research Tomsk polytechnical university. Tomsk; 2015.
9. Htet Z.M. *Composite materials based on liquid-based binder for thermal insulation*. PhD, Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev. Moscow; 2020.
10. Mustafa W.S., Szendefy J., Nagy B. Thermal Performance of Foam Glass Aggregate at Different Compaction Ratios. *Buildings*. 2023;13(7):1844. <https://doi.org/10.3390/buildings13071844>
11. Li X., Cao Z., Xu L., Liu B. Sound Absorption of the Absorber Composed of a Shunt Loudspeaker and Porous Materials in Tandem. *Polymers*. 2023;15(14):3051. <https://doi.org/10.3390/polym15143051>
12. Silva A., Gaspar F., Bakatovich A. Composite Materials of Rice Husk and Reed Fibers for Thermal Insulation Plates Using Sodium Silicate as a Binder. *Sustainability* 2023;15(14):11273. <https://doi.org/10.3390/su151411273>
13. Bessonov I.V., Sapelin A.N. Structural coefficients as a criterion for evaluating the thermal quality of building materials. *Stroitel'nye materialy*. 2012;6:1–2.
14. Sapelin N.A., Sapelin A.N. Impact of void structure on strength of insulation materials. *Stroitel'nye materialy*. 2011;5:1–5.
15. Zhukov A.D., Bessonov, I.V., Sapelin A.N., Mustafaev R.M. Composites with adjustable porosity. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo*. 2014;6:76–79.
16. Lesovik V.S., Alekseev S.V., Bessonov I.V., Vajsera S.S. Management of structure and properties of foam-glass acoustic materials. *Stroitel'nye materialy*. 2018;6:41–44.
17. Vajsera S.S. Breathability coefficient as parameter for the evaluation of foam structure. *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova*. 2016;3:70–74.
18. Kudryavcev P.G., Figovskij O.L. Research of transition ash-gel by rheological methods. Part 1. Methods of experiments. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyj Internet-zhurnal*. 2017;4:75–92.
19. Puchka O.V., Vajsera S.S., Lesovik V.S., Sergeev S.V. Structuring process management as a factor in the formation of glass composites of functional purpose. *Stroitel'stvo i arhitektura. Vestnik BGTU im V.G. Shuhova*. 2017;9:6–14.
20. Shen L., Tan H., Ye Y., He W. Using Fumed Silica to Develop Thermal Insulation Cement for Medium–Low Temperature Geothermal Wells. *Materials*. 2022;15(14):5087. DOI: 10.3390/ma15145087
21. Gomes M.d.G., Bogas J.A., Real S., Moret Rodrigues A., Machete R. Thermal Performance Assessment of Lightweight Aggregate Concrete by Different Test Methods. *Sustainability*. 2023;15(14):11105. <https://doi.org/10.3390/su151411105>
22. Wang D., Zhuang Q., Li K., Wang Y. Study on Correlation of Mechanical and Thermal Properties of Coal-Based Carbon Foam with the Weight Loss Rate after Oxidation. *Materials*. 2022;15(14):4887. <https://doi.org/10.3390/ma15144887>
23. Hong S., Yoon M., Hwang H. Fabrication of Spherical Silica Aerogel Granules from Water Glass by Ambient Pressure Drying. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(10):3198–3201. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04765.x>
24. Inoue S., Morita K., Asai K., Okamoto H. Preparation and properties of elastic polyimide-silica composites using silanol sol from water glass. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;92(4):2211–2219. <https://doi.org/10.1002/app.20239>
25. Kantro D., Brunauer S., Weise C. Development of surface in the hydration of calcium silicates. *The Journal of physical chemistry*. 1962;66:(10):1804–1809.
26. Kmita A., Hutera B. The influence of physical and chemical parameters of modified water glass on the strength of loose self-setting sands with water-glass. *Metallurgy and foundry engineering*. 2012;38:(1):67–71. <https://doi.org/10.7494/mafe.2012.38.1.67>
27. Zellmann H., Kaps Ch. Chemically modified water-glass binders for acid-resistant mortars. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89(4):1369–1372. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00887.x>
28. Maliavski N.I., Zhuravlova O.I. On the possibility of replacing fluorosilicate hardeners of water glass with calcium-silicate ones in the technology of obtaining alkali-silicate heat insulators. *The Eurasian Scientific Journal*. [online]. 2018;5(10). <https://esj.today/PDF/04SAVN518.pdf>

29. Malyavsky N.I., Zvereva V.V. Calcium-silicate hardeners of liquid glass for the production of water-resistant alkaline silicate insulation. *Internet-vestnik VolgGASU*. 2015;2(38). <http://www.vestnik.vgasu.ru/>
30. Lotov V.A., Habibulin S.A. Use of modified liquid-ecological, astringent in the production of building materials // *Stroitel'nye materialy*. 2015: 1:72-75.
31. Usova N.T., Lotov V.A., Lukashevich O.D. Water-resistant, non-autoclave silicate building materials based on sand, liquid compositions and sludge water treatment. *Vestnik TGASU*. 2013;2:276-284.
32. Borilo L.P., Lutova E.S. Effect of titanium oxide additive on the bioproperties of silicate materials. *Bulletin TSU. Chemistry*. 2015;2:101-110.
33. Lukashevich O.D., Lotov V.A., Usova N.T., Lukashevich V.N. Production of water-resistant, durable silicate materials based on natural and technogenic material. *Vestnik TWASU*. 2017; 6:151-160.
34. Vajsera S.S., Puchka O.V., Lesovik V.S., Aleksejcev S.V. Influence of moisture content, air permeability and material density on its sound absorption characteristics. *Stroitel'nye materialy*. 2017;6:24-27.
35. Zhang Z., Wang J., Li Z., Zhang X. Broadband Sound Insulation and Dual Equivalent Negative Properties of Acoustic Metamaterial with Distributed Piezoelectric Resonators. *Materials*. 2022;15(14):4907. <https://doi.org/10.3390/ma15144907>
36. Kerch H. M., Cosandey F., Gerhard R. A. Imaging of fine porosity in colloidal silica: potassium silicate gel by defocus contrast microscopy. *J. Non-Cryst. Solids*. 1991;136:119–125.
37. Gajanan Deshmukh, Preeti Birwal, Rupesh Datir and Saurabh Patel. Thermal Insulation Materials: A Tool for Energy Conservation. *J Food Process Technol*. 2017;8 (4):1–4. <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000670>
38. Yun T.S., Jeong Y.J., Han T.S., Youm K.S. Evaluation of thermal conductivity for thermally insulated concretes. *Energy Build*. 2013; 61:125–132. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.01.043>
39. Papadopoulos A.M. State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments. *Energy Build*. 2005;37:77–86. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2004.05.006>
40. Al-Homoud M.S. Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials. *Build. Environ*. 2005;40:353–366. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.05.013>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Igor V. Bessonov – Cand. Sci. (Eng.), Main Scientific Employee, Research Institute of Building Physics Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Moscow, Russia, bessonoviv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9234-4075>

Boris I. Bulgakov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor, Department of “Building Materials Science”, Institute of Industrial and Civil Engineering, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, fakultetst@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4737-8524>

Olga V. Aleksandrova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor, Department of “Technologies and Construction Process Management”, Institute of Industrial and Civil Engineering, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, aleks_olvl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1791-8515>

Elina A. Gorbunova – engineer, Research Institute of Building Physics Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Moscow, Russia, Bachelor of Civil Engineering, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, eg15082000@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7241-4136>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Igor V. Bessonov – conceptualization, validation, formal analysis, resources, supervision, project administration, funding acquisition.

Boris I. Bulgakov – methodology, validation, data curation, writing—review and editing, project administration.

Olga V. Aleksandrova – methodology, validation, visualization, project administration.

Elina A. Gorbunova – conceptualization, software, investigation, writing—original draft preparation.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was received by the editors 21.08.2023; approved after reviewing 25.09.2023; accepted for publication 29.09.2023.

Научная статья

УДК 699.86

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-424-437>

CC BY 4.0

Исследование эксплуатационных качеств вспененных материалов на основе жидкого стекла холодного отверждения

Игорь Вячеславович Бессонов^{1*} , Борис Игоревич Булгаков² , Ольга Владимировна Александрова² , Элина Александровна Горбунова^{1,2} 

¹ Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук, г. Москва, Россия,

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Современная тенденция перехода к негорючим и экологичным теплоизоляционным и звукопоглощающим материалам предполагает развитие исследований в области получения вспененных силикатных композиций, в частности, на основе жидкого стекла холодного отверждения, что является одним из наиболее перспективных инновационных направлений. Важнейшим преимуществом материала на основе вспененного жидкого стекла является его экологичность как на стадии эксплуатации, так и на стадии производства, вследствие применения малоэнергоемкой технологии изготовления, позволяющей получить негорючий материал с высокими теплозащитными и звукопоглощающими свойствами. **Методы и материалы.** В качестве основных сырьевых компонентов были использованы жидкое натриевое стекло холодного отверждения и пеностекло на основе стеклобоя. Для определения оптимальной отверждающей добавки жидкого стекла были выбраны портландцемент, гашеная известь и эпоксидиконат натрия. Теплопроводность исследованных материалов оценивали с помощью соответствующего коэффициента, значение которого зависело от объемного содержания пор в материале, характера пористости и распределения пор по размерам. Пористость определяли расчетно-экспериментальным методом. Снижение водопоглощающей способности оценивали по величине краевого угла смачивания. Сорбционную влажность определяли в соответствии с ГОСТ 24816-2014, а коэффициент звукопоглощения – по ГОСТ 16297-80 на интерферометре. **Результаты и обсуждение.** Целью исследования являлось изучение тенденций и объяснение причин формирования требуемых эксплуатационных показателей теплоизоляционного и звукопоглощающего материала на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения. Также исследовался вопрос повышения водостойкости материала на основе вспененного жидкого стекла путем подбора эффективной добавки-отвердителя. **Выводы.** Разработанный теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла холодного отверждения является экологичным, с наличием большого количества мелких и преимущественно открытых пор, сообщающих ему хорошие звукопоглощающие свойства. Проблема высокого водопоглощения материала была решена путем введения портландцемента в качестве отверждающей добавки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: негорючие теплоизоляционные материалы, силикатные композиции, вспененное жидкое стекло холодного отверждения, параметры пористости, теплопроводность, водопоглощение, сорбционная влажность, звукопоглощение.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2023 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов и стратегических партнеров Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (договор № НИИСФ/К-23 от 05.06.2023) в целях исполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Бессонов И.В., Булгаков Б.И., Александрова О.В., Горбунова Э.А. Исследование эксплуатационных качеств вспененных материалов на основе жидкого стекла холодного отверждения // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 424–437. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-424-437>. – EDN: WMFMFZ.

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно возрастает потребность в негорючей, экологически безопасной теплоизоляции с неизменной тенденцией к снижению коэффициента теплопроводности. Актуальность указанной проблемы также подтверждается введением технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности строительных материалов и изделий», где отмечается необходимость соблюдения критериев пожарной безопасности материалов, в том числе группы горючести, группы воспламеняемости, группы дымообразующей способности, группы по токсичности продуктов горения. Также отмечается необходимость в рациональном использовании природных ресурсов.

Композиционные материалы на основе вспененных силикатных соединений являются группой материалов, удовлетворяющей требованиям к современной теплоизоляции. К таким материалам относятся пеностекло, пеношлакостекло, стеклопор, пеногипс, а также инновационный теплоизоляционный материал на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения [1–7].

Проектирование любого строительного материала с заданными техническими характеристиками, обусловленными назначением конструкции, основывается на нескольких факторах, определяющих его итоговые эксплуатационные характеристики, из которых одними из важнейших являются свойства сырьевых компонентов – химический и фазовый состав, а также параметры структуры.

Одними из важнейших являются свойства сырьевых компонентов: химический состав, фазовый состав, параметры структуры сырьевых компонентов.

Природа сырьевых компонентов определяет химический состав материала, его химическую природу, реакционную способность к тем или иным химическим взаимодействиям, а также особенности технологического процесса получения – физические и химические воздействия на сырьевые компоненты (механические, температурные, температурно-влажностные, электромагнитные воздействия и т.д.).

На этом этапе происходит формирование фазового состава самого материала за счет прохождения основных химических реакций, протекающих на стадии перемешивания компонентов, воздействия высоких температур и электромагнитного излучения, и происходит основная часть структурообразования, что впоследствии задает параметры структуры материала: тип пористости, форму и объем пор, распределение пор по размерам и т.д.

Рассмотрим влияние вышеперечисленных факторов на примере материалов на основе силикатных композиций (подробнее на теплоизоляционном

материале на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения) [8–12].

Полученный после многочисленных воздействий на сырьевые компоненты материал имеет характеристики, которые были сформированы на всем этапе технологического процесса его производства. Причины появления тех или иных характеристик материала напрямую зависят от полученных параметров структуры и состава.

Раскроем подробнее взаимосвязи полученных параметров материала и его эксплуатационных характеристик на примере сравнения вспененных силикатных композиций.

За основные эксплуатационные показатели теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла принимаем его теплопроводность, водопоглощение, сорбционную активность и звукоизглощение.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

1. Формирование показателя теплопроводности материала на основе вспененного жидкого стекла

Как известно, теплопроводность материалов зависит от нескольких факторов. Их можно разделить на следующие группы:

- факторы, определяемые фазовым составом вещества, степенью кристаллизации и размерами кристаллов, характеристиками пористой структуры, анизотропией материала и направлением теплового потока;
- факторы, определяемые химическим составом и наличием примесей;
- факторы, составляющие условия эксплуатации материала, зависящие от температуры, давления и влажности.

В порах материала со сравнительно маленькими размерами происходит меньшая конвекция газа и уменьшенное влияние лучистой энергии, составляющей теплопередачи.

Сравним значения теплопроводности материалов на основе вспененных силикатных композиций, схожих по химическому составу, но имеющих отличные друг от друга параметры структуры за счет разной технологии производства и отличающихся типом основного силикатного сырья (стеклобой в случае пеностекла и жидкое натриевое стекло в случае пористого материала на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения) (табл. 1).

При одинаковых значениях средней плотности материалы обладают различным диапазоном теплопроводности из-за разных параметров их структуры (типа пористости и распределения пор по размерам). Так, при плотности 130–160 кг/м³ пеностекло имеет диа-

Таблица 1
Теплотехнические показатели пористых силикатных композиций

Вид материала	Тип пористости	Средняя плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Материал на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения	открытая ячеистая	130–195	0,049–0,068
Пеностекло	закрытая ячеистая	130–160	0,043–0,062

пазон теплопроводности $0,043 \pm 0,062$ Вт/(м·К), а при аналогичной плотности вспененное жидкое стекло имеет отличные значения краевых точек диапазона теплопроводности (но не в значительной степени) за счет открытого типа пористости, а также из-за меньшего размера пор в пеностекольной композиции.

Конвективный теплообмен увеличивается по мере роста размеров пор и воздушных прослоек, связывающих эти поры. Следовательно, мелкопористое строение с наличием закрытого типа пор является наиболее предпочтительным для теплоизоляционных материалов, поскольку такая структура замедляет конвективную передачу тепла [13–15].

Для снижения теплопроводности необходимо создать препятствие по направлению передачи теплоты, например, создавая более мелкопористую структуру материала с радиусом пор не более 1 мм.

Оптимальная структура теплоизоляционных материалов получается путем создания ячеистой структуры с равномерно распределенными мелкими порами, преимущественно закрытыми. Одновременно с этим нежелательно большое количество микропор, так как за счет гигроскопичности в них возможна сорбция влаги из воздуха [16–22].

Стоит отметить, что открытая пористость теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла позволяет не разрушаться материалу при замерзании воды в открытой ячейке, так как жидкость может расширяться в соседние поры.

На теплопроводность пористых материалов влияют не только размеры пор, но и такие параметры их структуры, как форма и расположение. Так, максимальной объем пористости при плотной кубической компоновке пор сферической формы достигает 52,5%, а при гексагональной компоновке достигает 74%. Поэтому целью является получение структуры с максимально компактным расположением пор, что достигается при оптимальном сочетании крупных и мелких пор.

2. Формирование характеристики водопоглощения материала на основе вспененного жидкого стекла

Композиционные материалы на основе жидкого стекла обладают свойством затвердевать на воздухе

при обычных условиях. При этом из-за испарения свободной воды повышается содержание коллоидного кремнезема, который впоследствии коагулирует и уплотняется [23–27]. Гидроксид натрия в составе жидкого стекла препятствует осаждению кремнекислоты, но углекислота, содержащаяся в воздухе, нейтрализует его, способствуя переходу кремнекислоты в коллоидный раствор. Такая схема отверждения жидкого стекла имеет ряд недостатков. Среди них высокое водопоглощение ввиду появления поверхностной пленки за счет действия углекислоты, а также низкая скорость твердения [28–31].

Сформировавшийся после физико-химических воздействий фазовый состав содержит в себе свободные катионы натриевого жидкого стекла, которые, не связываясь, образуют растворимые соединения [32, 33].

Таким образом, необходим подбор оптимальной модифицирующей добавки, способствующей ускоренному и объемному твердению жидкого стекла.

Рассматривалось понижение водопоглощения материала путем уменьшения поверхности его взаимодействия с капельной влагой за счет гидрофобизации. Критерием сравнения являлся краевой угол смачивания.

3. Формирование характеристики сорбционной активности материала на основе вспененного жидкого стекла

Сорбционные характеристики теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла определялись экспериментальным и расчетно-экспериментальным методом. Экспериментальное определение сорбционной влажности проводили по ГОСТ 24816-2014. В каждый эксикатор с относительной влажностью 40, 60, 80 и 97%, содержащий водный раствор серной кислоты с концентрацией 47,13; 36,88; 25,23 и 5,93%, соответственно, помещали по 3 бюкса.

По мере поглощения материалом паров воды из окружающего воздуха (процесс сорбции) проводились периодические взвешивания бюксов с образцами.

Значение сорбционной влажности в процентах было рассчитано по следующей формуле (1):

$$W_c = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_1 – масса бюкса с образцом материала после окончания процесса сорбции, г.; m_2 – масса бюкса с образцом материала после высушивания образца до постоянной массы, г.; m_3 – масса высушенного до постоянной массы бюкса, г.

На основе полученных показателей сорбционной активности был проведен расчет площади удельной поверхности материала на основе емкости монослоя. Расчет основан на предположении, что сорбция водяного пара образцами вспененного жидкого стекла протекает исключительно по механизму поверхностной адсорбции, то есть на их поверхности образуется только монослой адсорбированной воды.

4. Формирование акустических характеристик

Процесс звукопоглощения можно представить в виде двух составляющих – поверхностные слои самого акустического материала и звуковые волны в виде фронта продольных колебаний с определенной кинетической энергией, падающие на эту поверхность.

При падении звуковой волны на пористый материал в воздухе, находящийся в порах, инициируется колебательный процесс вплоть до совпадения частоты колебаний, то есть до состояния резонанса. Благодаря сопротивлению трения и вязкости воздуха часть звуковой энергии превращается в тепло и за счет теплопроводности стенок пор происходит рассеивание тепловой энергии [24, 35].

Создание эффективных пористых звукопоглощающих материалов основывается на некоторых теоретических закономерностях:

- распространении звуковых волн в воздухе;
- переходе энергии волны из воздуха в поглощающий материал;
- оценке условий поглощения волн в толще материала и релаксации возникающих в результате этого тепловых потоков в материале.

При низкой плотности материала, имеющем полностью или частично открытую сообщающуюся пористость, аналогичную исследуемому материалу на основе вспененного жидкого стекла, образование избыточного давления за слоем материала не происходит. Это явление обеспечивает снижение резонансного характера звукопоглощения. Резонансное поглощение звука характерно для низких частот. При повышении частоты звука имеет место переходной участок, после которого определяющим фактором звукопоглощения становится развитая пористость.

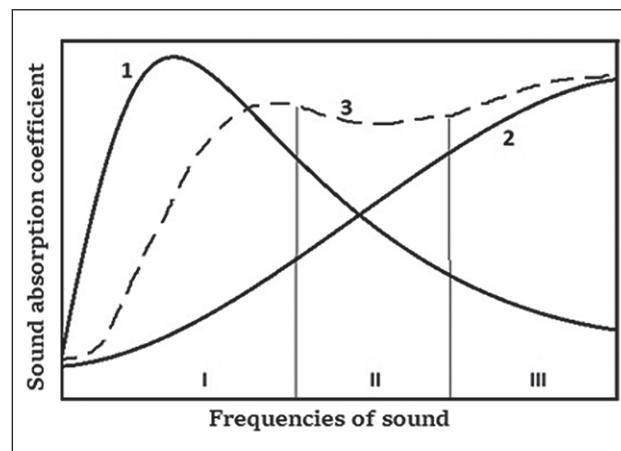


Рис. 1. Механизм поглощения звука: I – резонансное звукопоглощение; II – смешанное звукопоглощение (переходное); III – поглощение звука за счет потерь на трение; 1 – поглощение звука в материале, обусловленное характеристиками матрицы; 2 – поглощение звука в материале, обусловленное параметрами его пористости; 3 – интегральная кривая поглощения звука

На рис. 1 схематично приведен механизм поглощения звука в зависимости от его частоты.

На участке III механизм звукопоглощения заключается в следующем. Наиболее эффективное звукопоглощение возможно в случае совпадения размеров длины волны падающего воздушного фронта и размеров пор и поровых каналов. Фронт давления звуковой волны, возникающий на поверхности материала, передается внутрь, постепенно ослабевая за счет потерь на трение. Оптимальной пористостью в этом случае будет такая, при которой давление элементарной волны будет обеспечивать передачу сжатого воздуха в более удаленную пору или поры. В процессе перемещения волнового фронта внутри материала изменение давления будет переходить от пульсирующего у его поверхности в среднее избыточное у тыльной стороны. Гашение звуковой энергии происходит за счет двух факторов: во-первых, за счет деформации объема воздуха, находящегося в материале, и, во-вторых, в результате потерь на трение при прохождении сужений, каналов и внутренних пор.

Поглощение звуковых волн более высоких частот обеспечивается наличием более мелкой пористости. Такая пористость характерна для пористых материалов на основе силикатных композиций, в частности, для материала на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения. Это обусловлено тем, что энергия звуковой волны должна быть соизмерена с массой объема воздуха, находящегося в поре, которая должна быть достаточной для обеспечения

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

возникновения избыточного давления, достаточного для перемещения воздуха в следующую пору.

Пористость звукопоглощающих материалов

Значения звукопоглощающих характеристик пористых материалов напрямую зависят от их параметров пористости: наличия закрытых или открытых пор, распределения пор по размерам, а также от их преимущественной формы [36–38]. Теоретические основы, связанные с выявлением закономерностей формирования поровых структур, предполагают наличие в материалах следующих видов пористости: макропористости, капиллярной пористости, а также контракционной и гелевой.

Звукопоглощающие свойства высокопористых ячеистых материалов зависят, прежде всего, от вида пор в поверхностном слое материала и характера пористости его внутренних слоев. Для высокопористых и особенно особо легких материалов характерно наличие открытых и закрытых пор, а также сообщающейся и замкнутой пористости.

По проявлению акустических свойств поры подразделяют на акустически активные, акустически пассивные и полупассивные.

Открытые поры, размеры которых соизмеримы с длиной звуковой волны, относят к акустически активным. Такой тип пор преобладает в материале на основе вспененного жидкого стекла. Закрытые поры, не имеющие непосредственного выхода на поверхность материала, относят к акустически пассивным. Сквозную пористость с тупиковыми порами, а также с открытыми несобщающимися порами относят к категории полупассивных. Такой закрытый или смешанный тип пор присущ пористым материалам на основе пеностекла (рис. 2).

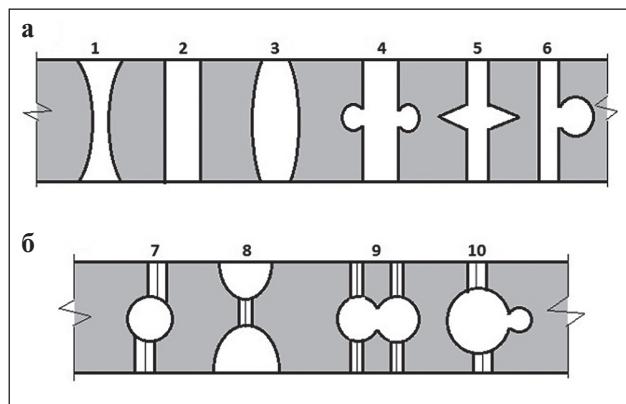


Рис. 2. Виды пор: А – открытые поры; Б – закрытые поры; 1, 2, 3 – виды акустически активных пор; 4, 5, 6, 8 – виды акустически полупассивных пор; 7, 9, 10 – пассивная пористость

Среди открытых пор выделяются гидравлически правильные поры, характеризующиеся низкими значениями входного сопротивления воздушным потокам и фронту звуковой волны. Такая пористость является характерной для материалов с зернистой структурой, а также для материалов со специальными приемами формирования направленной пористости. Для классических высокопористых материалов с ячеистой структурой она не является характерной. Поры с постоянным сопротивлением фронту звуковой волны характерны для материалов с волокнистой структурой. Для материалов с ячеистой структурой характерна гидравлически нестабильная (неправильная) пористость, имеющая высокое входное сопротивление. Это объясняет то, что материалы с традиционной ячеистой структурой имеют заведомо более низкие показатели звукопоглощения, чем зернистые или волокнистые.

Для оценки возможности получения эффективных акустических материалов были рассмотрены пористые материалы различной структуры. Для исследования были выбраны пеностекло и материал на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения. Как следует из изложенных в статье теоретических основ звукопоглощения, размер пор тесно связан с частотой звука. Увеличение звукопоглощения на низких частотах может быть достигнуто за счет относительно больших пор, а на высоких — за счет мелких пор. Поглощение звука в широком диапазоне частот предполагает сочетание в акустическом материале крупных и мелких пор.

Исследование пористости акустических материалов с высокими звукопоглощающими свойствами показало, что для этих материалов характерна мелкозернистая, полифракционная пористость с размерами пор 100–250 мкм. Величина сквозной пористости этих материалов находится в пределах 70–90%. Большой процент сообщающейся пористости обуславливает уменьшение вязкого трения воздуха в материале, и, как следствие, происходит снижение эффективности звукопоглощения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Материалы на основе пеностекла и вспененного жидкого стекла имеют следующие параметры пористости.

Общую пористость, под которой понимается весь объем пор в материале, определяли экспериментально-расчетным методом по формуле (2):

$$T_{\text{total}} = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho}\right), \quad (2)$$

где ρ_m – средняя плотность материала, кг/м³; ρ – истинная плотность материала, кг/м³.

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Истинная плотность пеностекла и вспененного жидкого стекла холодного отверждения определялась пикнометрическим методом.

Под открытой пористостью понимаются поры, которые имеют сообщение с внешней средой. Объем этих пор был получен путем водонасыщения материала и рассчитан по формуле (3):

$$P_{op} = \left(\frac{m_2 - m_1}{V} \right) \left(\frac{1}{\rho_w} \right) 100, \quad (3)$$

где m_2 и m_1 — масса образца, соответственно, в насыщенном водой и сухом состоянии, г.; V — объем материала, см³; ρ_w — плотность воды, г/см³.

Закрытую пористость рассчитывали как разность общей и открытой пористости по формуле (4):

$$P_{cl} = P_{tot} - P_{op}. \quad (4)$$

Результаты определения параметров пористости материалов на основе вспененных силикатных композиций приведены в табл. 2.

Таким образом, пеностекло имеет преимущественно закрытопористое строение, в то время как материал на основе вспененного жидкого стекла имеет преимущественно открытопористое строение.

Благодаря плотным гладким стенкам пор теплоизоляционных материалов на основе вспененных стекольных композиций они обладают высокими прочностными характеристиками.

В исследуемом материале на основе вспененного жидкого стекла за прочность каркаса (внутреннюю поверхность пор) отвечает химическая природа самих сырьевых компонентов — аморфный кремнезем, создающий прочную кристаллическую структуру композита. Структура пористых материалов, отходя от идеализированной модели, характеризуется наличием дефектов ячеистой структуры, нарушающих замкнутость пор, — это трещины в перегородках и разветвленные микропоры, что повышает гигроскопичность и водопоглощение материала. Это является одним из аргументов в объяснению высокого водопоглоще-

ния материала на основе вспененного жидкого стекла; непрореагировавшие частицы натриевого стекла образуют неравномерности в перегородках.

Таким образом, оптимальная пористость ячеистого материала состоит в комбинировании открытых и замкнутых пор, деформированных в многогранники, с максимально тонкими и плотными межпоровыми перегородками. В этом случае пористость ячеистого материала может достигать ≈ 98% [23, 39, 40].

Для анализа влияния модифицирующих добавок на жидкое стекло с целью понижения водопоглощения материалов на его основе исследовали три состава. Поиск добавок направлен на замену распространенного модификатора-отвердителя жидкого стекла Na_2SiF_6 , поскольку он является токсичным.

Для исследования использовалось жидкое стекло с плотностью 1,44 г/см³ и силикатным модулем 2,7.

Выбранные для исследования добавки можно условно разделить на две категории:

1. Жидкая водорастворимая добавка на кремнийорганической основе (этилсиликонат натрия ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$)).

2. Сухие минеральные добавки (гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашеная известь) и портландцемент (основная реакционно-активная фаза $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) (алит))

Исследованные составы представлены в табл. 3.

Полученные композиции представляли собой неорганические полимеры с развитой капиллярно-пористой структурой. Такая структура характерна для всех пористых материалов на силикатной основе. На рис. 3 приведены различные виды пористой структуры силикатных композиций, отличающихся формой, размером и распределением пор по объему материала в зависимости от особенностей технологии получения и сырьевого состава.

Состав № 1.

Взаимодействие жидкого стекла с кремнийорганическим водорастворимым гидрофобизатором обуславливает возникновение гидрофобной корки. Добавка не препятствует процессу вспенивания,

Таблица 2
Пористость материалов на основе вспененных силикатных композиций

Материалы	Общая пористость, %	Открытая пористость, %	Закрытая пористость, %
Пеностекло, $\rho_m = 130 \text{ кг}/\text{м}^3$	92	1,62	90,38
Пеностекло, $\rho_m = 160 \text{ кг}/\text{м}^3$	87	1,17	85,83
Вспененное жидкое стекло, $\rho_m = 150 \text{ кг}/\text{м}^3$	91	56	35
Вспененное жидкое стекло, $\rho_m = 195 \text{ кг}/\text{м}^3$	84	61,6	22,4

Таблица 3

Составы пористого материала на основе жидкого стекла с разными модифицирующими добавками

№ состава	Компоненты	Содержание, % масс.
1	Жидкое стекло натриевое $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$	85
	Кремнийорганический гидрофобизатор этилсиликонат натрия ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$)	15
2	Жидкое стекло натриевое $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$	87
	Гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$	13
3	Жидкое стекло натриевое $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,7\text{SiO}_2$	90
	Портландцемент (основная реакционно-активная фаза – алит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_3\text{S})$)	10

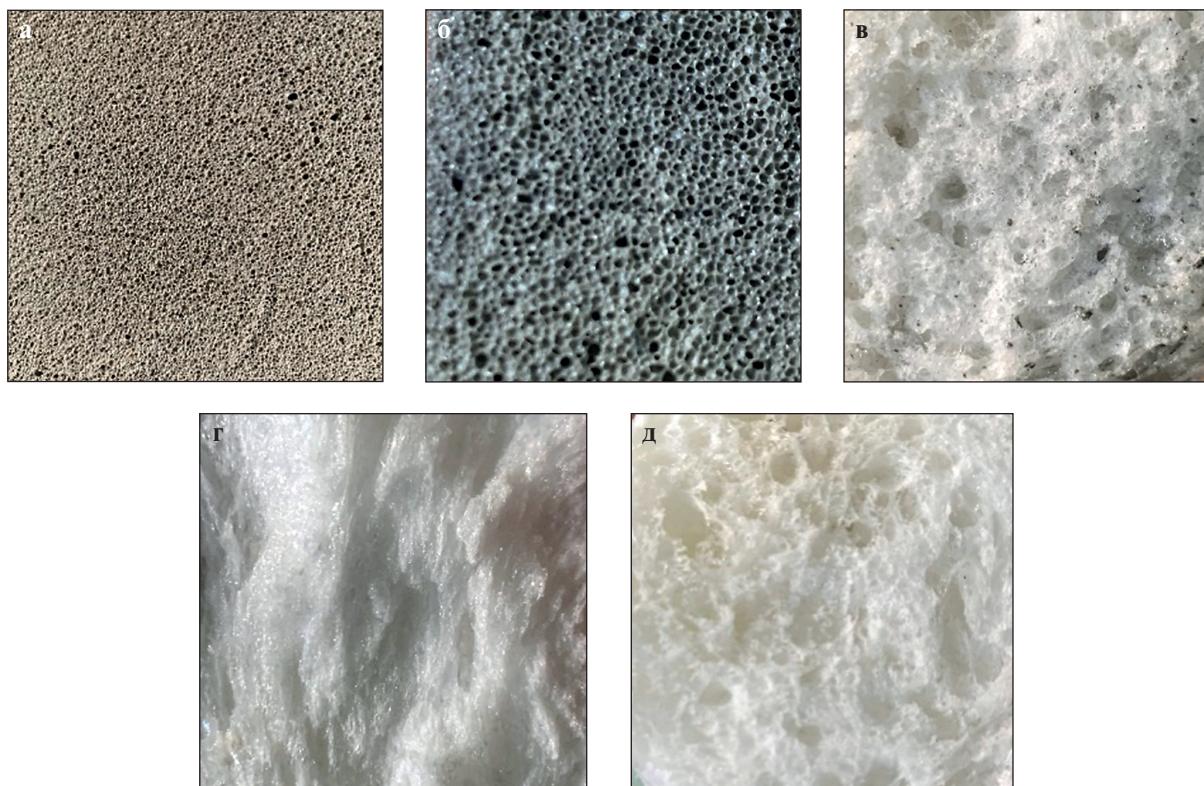


Рис. 3. Структура различных силикатных композиций пористых материалов: а – пеностекло; б – пеностекольный щебень; в – материал на основе жидкого стекла с добавкой портландцемента; г – материал на основе жидкого стекла и кремнийорганической добавки; д – материал, на основе жидкого стекла и добавки – гидроксида кальция

в результате получается волокнистая структура материала (рис. 3г). При определении краевого угла смачивания капля на поверхности материала образуется угол больше 110° , но при этом такой эффект достигается только на образовавшейся гидрофобной корке, а при нанесении капли на поверхность среза образца материала капля моментально впитывается.

Состав № 2.

Отверждение жидкостекольной композиции гидроксидом кальция (гашеной известью) привело

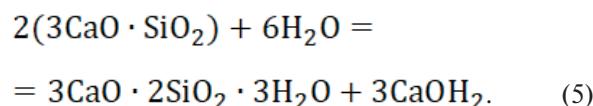
к замедлению вспенивания, неравномерному диспергированию частиц по объему в процессе обработки электромагнитными волнами, и, как следствие, получена меньшая кратность увеличения вспениваемой массы по сравнению с остальными добавками (рис. 3д). В результате первичной проверки методом краевого угла смачивания на понижение водопоглощения материала методом краевого угла смачивания выявлено, что капля проникает в толщу материала через 5–7 с. после нанесения.

Состав № 3.

Наилучшим вариантом модифицирующей добавки для отверждения системы оказался портландцемент. Портландцемент в указанном процентном соотношении при реакции с жидким стеклом проявляет себя как отвердитель жидкостекольной матрицы, понижая ее показатели по водопоглощению (рис. 3в). Краевой угол смачивания на поверхности данной композиции оказался более 120°.

На основе экспериментальных данных выяснилось, что процентное содержание добавки портландцемента, указанное в табл. 3, позволяет получить оптимальные показатели по краевому углу смачивания в сравнении с другими составами.

Причину понижения водопоглощения в системе «жидкое стекло – портландцемент» можно описать так: при взаимодействии компонентов (свободная вода в жидком стекле связывается с портландцементом) образуются низкоосновные гидросиликаты кальция, а также гидроксид кальция, который впоследствии связывает свободные катионы натриевого жидкого стекла в нерастворимые соединения. Реакцию взаимодействия трехкальциевого силиката портландцемента и свободной воды в жидком стекле можно представить следующим образом (5):



В данном случае портландцемент не просто играет роль активатора твердения силикатной композиции, но и участвует в формировании пониженной характеристики водопоглощения материала за счет образования сетки нерастворимых натрий-кальциевых соединений.

Таблица 4

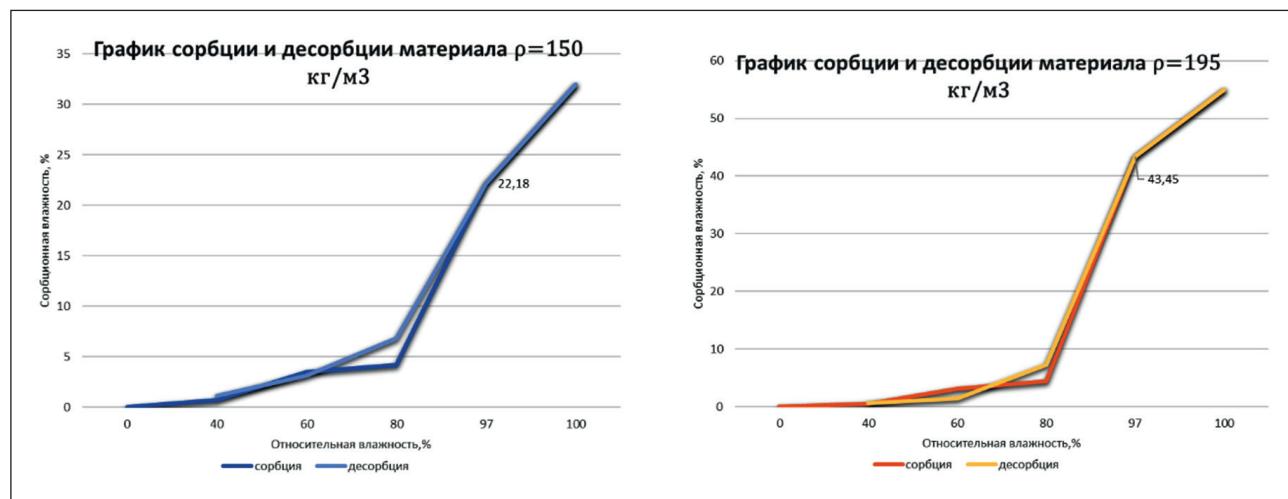
Показатели сорбционной влажности материала на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения при заданной относительной влажности

Относительная влажность (φ), %	Сорбционная влажность (w_c), % масс.
40	1,96
60	2,6
80	4
97	25

Сорбционная активность материала на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения приведена в табл. 4.

Начало графика сорбционной влажности сопровождается заполнением первого монослоя и началом образования полимолекулярных пленок. Точка отрыва изотермы от прямолинейного участка полимолекулярного слоя соответствует началу капиллярной конденсации (рис. 4).

Различный механизм сорбционного и десорбционного процесса образования монослоя происходит из-за различного давления пара при его заполнении. Начало капиллярной конденсации сорбции и десорбции также отличаются как по величине влагосодержания, так и по давлению пара. При этом образование монослоя происходит при давлении пара сорбции меньшего давления пара десорбции, а начало капиллярной конденсации происходит при значениях большего давления пара сорбции. Это объясняется также различным механизмом заполнения поверхностных слоев при сорбции и десорбции, который и является причиной сорбционного гистерезиса.

**Рис. 4. Графики сорбционной и десорбционной активности материала на основе вспененного жидкого стекла**

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

По виду гистерезиса, основываясь на типах изотерм адсорбции–десорбции по классификации ИЮПАК, которая составлена на основе классической классификации изотерм адсорбции–десорбции Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (классификация БДДТ), можно отнести такой тип сорбции материала на основе вспененного жидкого стекла к четвертому типу. Данный тип имеет петлю гистерезиса, которая отражает протекание процесса капиллярной конденсации в мезопорах. Выгнутый и вогнутый характер начального участка указывает, соответственно, на сильное и слабое взаимодействие адсорбат–адсорбент.

На рис. 5 представлены различные виды петель капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Каждый тип петли связан с определенным типом пористой структуры вещества. Петли типа H1 характерны для агломератов, однородно упакованных и близких по размеру. Для некоторых глобуллярных систем, например, силикагелей, характерен тип H2, однако в этом случае распределение и форма пор неоднозначны. Петли типов H3 и H4 получены для адсорбентов, имеющих щелевидные поры или, как в случае H3, состоящих из плоскопараллельных частиц.

Изотермы типа I с гистерезисом типа H4 указывают на наличие микропористости. Изотерма типа IV обычно наблюдается для веществ, содержащих мезопоры или небольшие макропоры.

Для расчета некоторых параметров структуры пористого материала на основе вспененного жидкого стекла введем предположение, что сорбция во-

дяного пара на поверхности вспененного жидкого стекла протекает исключительно по механизму поверхностной адсорбции, то есть заполняется только монослоем. Следовательно изотерму сорбции можно описать уравнением (6):

$$w(\varphi) = w_m [-3.13/\ln(\varphi/100)]^{1/2.55}, \quad (6)$$

где w_m – параметр уравнения, являющийся емкостью монослоя, %, который можно приближенно вычислить по формуле (7):

$$w_m = \frac{w(40)}{1.615} = \frac{1.96}{1.615} = 1.21\%. \quad (7)$$

Приближенный расчет позволил определить $w_m = 1,21\%$. Полученное значение w_m , в свою очередь, позволило оценить удельную поверхность материала на основе вспененного стекла по уравнению (8):

$$A = 35.5w_m \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg} = 35.5w_m \text{ m}^2/\text{g}. \quad (8)$$

Получили $A = 42,9 \text{ m}^2/\text{г}$. Такое значение удельной поверхности дает возможность сделать предположение о преобладании малых пор в материале.

Для вычисления площади удельной поверхности рассчитывалась емкость монослоя по формуле (9):

$$w_m = \frac{w_0}{n_0} = 1.35, \quad (9)$$

где w_0 – сорбционная влажность при относительной влажности воздуха $\varphi_0 = 40\%$; n_0 – определялась по формуле (10):

$$n_0 = \frac{c\varphi_0}{1+(c-1)\varphi_0} N_0 = 1.45. \quad (10)$$

Здесь c' определялась по формуле (11):

$$c' = 6 + (1 + 5\varphi_0)/\varphi_0 = 13.5, \quad (11)$$

а N_0 соответствует значению N при $\varphi = \varphi_0$, где N рассчитывалась по формуле (12):

$$N = [-3.13/\ln(\varphi)]^{0.39} = 1.615. \quad (12)$$

Площадь удельной поверхности вычислялась по формуле (13):

$$A = \frac{w_m N}{M} A_m = 5 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{g}. \quad (13)$$

Высокие значения площади удельной поверхности, вычисленные расчетно-аналитическим методом, дают объяснение полученным экспериментальным данным по сорбционной активности.

Исследования коэффициента звукопоглощения материалов на основе вспененного жидкого стекла

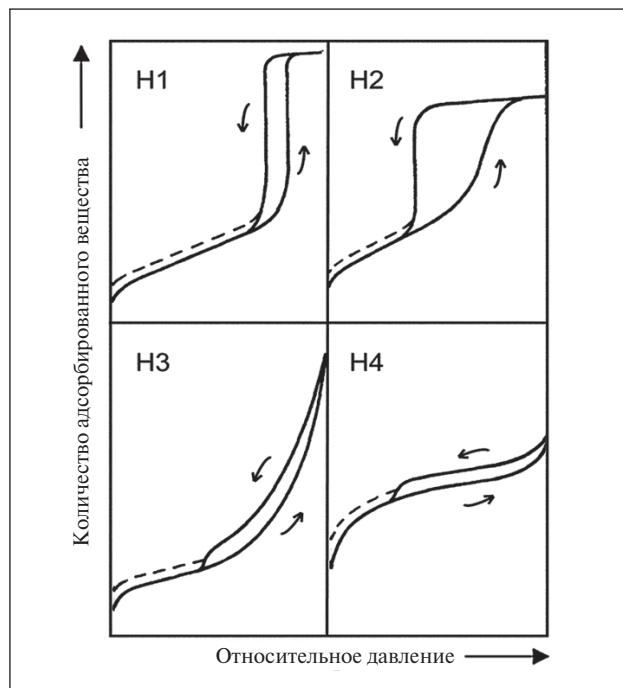


Рис. 5. Типы петель гистерезиса

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

холодного отверждения и пеностекла проводилось по методике ГОСТ 16297-80. «Материалы звукоизоляционные и звукопоглощающие. Методы испытаний» на интерферометре (трубе Кунта). Оборудование для проведения испытаний состоит из низкочастотного измерительного генератора, электронного вольтметра средних квадратических значений, измерительного микрофона, микрофонного усилителя, громкоговорителя, акустических фильтров и электронно-счетного частотометра (рис. 6).

Этапы проведения испытания:

- постановка образца вспененного жидкого стекла и пеностекла в обойму интерферометра так, чтобы не лицевая сторона была прижата жестким поршнем, а лицевая — на краю обоймы, закрепленная в трубе;
- определение величины напряжений на выходе микрофонного усилителя, регистрируемой электронным вольтметром, соответствующей первым максимуму и минимуму уровню звукового давления в трубе интерферометра;
- проведение испытания на диапазоне частот от 100 до 2000 Гц;
- определение нормального коэффициента звукопоглощения.

По итогам испытаний усредненные значения коэффициентов звукопоглощения (КЗП) α_w при частоте 2000 Гц приведены в табл. 5, а результаты проведенных испытаний представлены на рис. 7.

Результаты испытаний подтвердили выдвиннутое предположение о том, что материалы одинаковой плотности, но отличающиеся разной степенью, типом пористости и распределением пор по размерам имеют отличные коэффициенты звукопоглощения. Так, материал на основе вспененного жидкого стекла показал несколько большие значения коэффициента звукопоглощения по сравнению с пеностеклом, в особенности на более высоких частотах, за счет преобладания открытого типа пористости и наличия мелких пор (табл. 5 и 6, рис. 7).

Сравнение технических характеристик различных пористых силикатных композиций приведено в табл. 7.

Экологический фактор проектирования теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения.

Основные преимущества/недостатки:

- на стадии выбора сырья:
- возобновляемое / невозобновляемое (преимущественно сырьевые компоненты исследуемого материала невозобновляемые или сложно возобновляемые);
- наличие химически вредных для человека компонентов (материал не содержит в себе вредные для человека вещества);

- использование отходов (в качестве наполнителя для пеностекольной смеси возможно использование отходов сорных растений, в т.ч. высущенный диспергированный борщевик Сосновского);
 - технологический процесс:
- затраченная энергия на весь технологический процесс (наиболее энергозатратный технологический узел — смеситель и вспомогательные устройства);

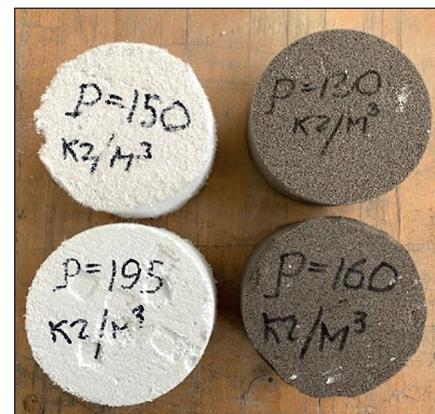


Рис. 6. Прибор для проведения испытания по определению звукопоглощения и образцы испытуемых материалов

Таблица 5

Результаты испытаний для определения коэффициентов звукопоглощения

Материалы	Вспененное жидкое стекло		Пеностекло	
Средняя плотность ρ_m , кг/м ³	150	195	130	160
КЗП (α_w)	0,9	0,7	0,8	0,73



Рис. 7. Результаты испытаний для определения коэффициентов звукопоглощения пеностекла и материалов на основе вспененного жидкого стекла

Таблица 6

Соотношение значений параметров пористости и коэффициентов звукопоглощения образцов материалов

Материалы	Средняя плотность, кг/м ³	Пористость, %			Коэффициент звукопоглощения
		Открытая	Закрытая	Общая	
Вспененное жидкое стекло	150	56	35	91	0,9
	195	61,6	22,4	84	0,7
Пеностекло	130	1,62	90,38	92	0,8
	160	1,17	85,83	87	0,73

- высокотемпературные и высокочастотные воздействия (для производства не требуются высокотемпературные режимы, для обработки материала в режиме холодного отверждения достаточно температуры 40°C);
 - на стадии эксплуатации:
- выделение вредных веществ или способность к их сорбированию (благодаря высоким показателям сорбционной активности материал имеет способность сорбирования вредных веществ из воздуха).

Основываясь на результатах проведенного анализа полученных экспериментальных испытаний, можно сделать вывод, что разработанный теплоизоляционный материал на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения является экологичным, с показателем углеродного следа, близким к нулю. Рекомендуемый температурный диапазон применения теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения – от минус 70°C до плюс 200°C.

Таблица 7

Свободная таблица сравнения технических характеристик различных пористых силикатных композиций

Материалы	Структура	Состав	Основные технологические различия	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°C)	Средняя плотность, кг/м ³	Коэффициент звукоизменения	Паропроницаемость, мг/(м·ч·Па)	Сорбция при относительной влажности 97%, % масс.
Пено-стекло	Преобладает закрытая пористость ≈ 98%	Стеклобой, глицерин, газообразователь	Структурообразование происходит за счет процесса газообразования, проходящего в печах при высоких температурах (порядка 1200°C)	0,043–0,062	130–160	0,7–09	0,0019–0,0023	1,62–1,79
Вспененное жидкое стекло холодного отверждения	Преобладает открытая пористость ≈ 67%	Жидкое стекло, пенообразователь, отвердитель, наполнитель	Структурообразование происходит за счет процесса пенообразования, обработка происходит в низкотемпературных печах (порядка 40°C)	0,0556–0,068	150–195	0,73–0,8	0,1763–0,1788	19–25

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксплуатационные характеристики теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения формируются за счет химического и фазового состава использованных сырьевых материалов, параметров их структуры, а также особенностей технологического процесса, формирующих структуру материала. Было исследовано формирование следующих эксплуатационных характеристик: теплопроводности, водопоглощения, сорбционной влажности и звукоизменения. На основании полученных экспериментальных результатов сделаны следующие выводы:

1. При сопоставимой средней плотности вспененное жидкое стекло имеет отличные от пеностекла значения краевых точек диапазона теплопроводности, но не в значительной степени, за счет преобладания открытого типа пористости и меньшего размера пор в пеностекольной композиции. Так, пеностекло имеет преимущественно закрытую пористость (≈ 98% закрытой пористости), в то время как материал на основе вспененного жидкого стекла имеет преимущественно открытую пористую структуру (≈ 67% открытой пористости).

2. Проблема высокого водопоглощения материала на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения была решена путем введения добав-

ки-отвердителя в виде портландцемента, который не просто играет роль активатора твердения силикатной композиции, но и способствует снижению водопоглощения материала за счет образования сетки нерастворимых натрий-кальциевых соединений.

3. Высокие значения площади удельной поверхности, вычисленные расчетно-аналитическим методом, дают объяснение полученным экспериментальным данным по сорбционной активности (19–25 масс. %) разработанного теплоизоляционного материала.

4. Результаты испытаний по определению коэффициента звукоизменения подтвердили выдвиннутое предположение, что материалы одинаковой плотности, но отличающиеся разной степенью, типом пористости и распределением пор по размерам имеют отличные коэффициенты звукоизменения. Так, материал на основе вспененного жидкого стекла показал несколько большие значения коэффициента звукоизменения по сравнению с пеностеклом, в особенности на более высоких частотах, за счет преобладания открытого типа пористости и наличия мелких пор.

Анализ экологического фактора показал, что разработанный теплоизоляционный материал на основе вспененного жидкого стекла холодного отверждения можно характеризовать как всесторонне экологичный материал, с показателем углеродного следа, близким к нулю.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Н.И. Минько, О.В. Пучка, М.Н. Степанова, С.С. Вайсера. Термоизоляционные стекломатериалы. Пеностекло: монография / 2-е изд., испр. Белгород: Изд-во БГТУ, 2016. 263 с.
2. Мирюк О.А. Ячеистые материалы на основе жидкого стекла // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2015. № 4-5 (17). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/2162>
3. Душкина М.А. Разработка составов и технологии получения пеностеклокристаллических материалов на основе кремнеземистого сырья. Дис... канд. техн. наук. Томск. 2015. 196 с.
4. Зин Мин Хтет, Тихомирова И.Н. Термоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. XXXI. № 3. С. 34–36.
5. Заболотская А.В. Технология и физико-химические свойства пористых композиционных материалов на основе жидкого стекла и природных силикатов. Дис... канд. техн. наук. Томск. 2003. 6.
6. Филиппов В.А., Филиппов Б.В. Перспективные технологии обработки материалов сверхвысокочастотными электромагнитными колебаниями // Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. 2012. № 4 (76). С. 181–184.
7. Калганова С.Г., Лаврентьев В.А., Архангельский Ю. С., Васинкина Е.Ю., Белоглазов А.П. СВЧ-энергия в производстве композиционных материалов // Решетневские чтения. 2017. С. 369–371.
8. Хабибулин Ш.А. Разработка составов и технологии получения модифицированного жидкостекольного связующего и композиционных материалов на его основе. Дис... канд. техн. наук. Томск. 2015. 136 с.
9. Зин Мин Хтет. Композиционные материалы на основе жидкостекольного связующего для теплоизоляции. Дис. ... канд. техн. наук. Москва. 2020. 136 с.
10. Mustafa W.S., Szendey J., Nagy B. Thermal Performance of Foam Glass Aggregate at Different Compaction Ratios. *Buildings*. 2023;13(7):1844. <https://doi.org/10.3390/buildings13071844>
11. Li X., Cao Z., Xu L., Liu B. Sound Absorption of the Absorber Composed of a Shunt Loudspeaker and Porous Materials in Tandem. *Polymers*. 2023;15(14):3051. <https://doi.org/10.3390/polym15143051>
12. Silva A., Gaspar F., Bakatovich A. Composite Materials of Rice Husk and Reed Fibers for Thermal Insulation Plates Using Sodium Silicate as a Binder. *Sustainability* 2023;15(14):11273. <https://doi.org/10.3390/su151411273>
13. Бессонов И.В., Сапелин А.Н. Коэффициенты структуры как критерий оценки теплотехнического качества строительных материалов // Строительные материалы. 2012. № 6. С. 1–2.
14. Сапелин Н.А., Сапелин А.Н. Влияние структуры пустот на прочность теплоизоляционных материалов // Строительные материалы. 2011. № 5. С. 1–5.
15. Жуков А.Д., Бессонов И.В., Сапелин А.Н., Мустафаев Р.М. Композиционные материалы с регулируемой пористостью // Промышленное и гражданское строительство. 2014. № 6. С. 76–79.
16. Лесовик В.С., Алексеев С.В., Бессонов И.В., Вайсера С.С. Управление структурой и свойствами акустических материалов на основе пеностеклополимеров // Строительные материалы. 2018. № 6. С. 41–44.
17. Вайсера С.С. Коэффициент воздухопроницаемости как параметр оценки структуры пеностекла // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 3. С. 70–74.
18. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Исследование золь-гель перехода реологическими методами. Часть 1. Методы проведения экспериментов // Нанотехнологии в строительстве. 2017. Т. 9. № 4. С. 75–92.
19. Пучка О.В., Вайсера С.С., Лесовик В.С., Сергеев С.В. Управление процессом структурообразования как фактор формирования стеклополимеров функционального назначения // Строительство и архитектура. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 9. С. 6–14.
20. Shen L., Tan H., Ye Y., He W. Using Fumed Silica to Develop Thermal Insulation Cement for Medium–Low Temperature Geothermal Wells. *Materials*. 2022;15(14):5087. <https://doi.org/10.3390/ma15145087>
21. Gomes M.d.G., Bogas J.A., Real S., Moret Rodrigues A., Machete R. Thermal Performance Assessment of Lightweight Aggregate Concrete by Different Test Methods. *Sustainability*. 2023;15(14):11105. <https://doi.org/10.3390/su15141105>
22. Wang D., Zhuang Q., Li K., Wang Y. Study on Correlation of Mechanical and Thermal Properties of Coal-Based Carbon Foam with the Weight Loss Rate after Oxidation. *Materials*. 2022;15(14):4887. <https://doi.org/10.3390/ma15144887>
23. Hong S., Yoon M., Hwang H. Fabrication of Spherical Silica Aerogel Granules from Water Glass by Ambient Pressure Drying. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(10):3198–3201. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04765.x>
24. Inoue S., Morita K., Asai K., Okamoto H. Preparation and properties of elastic polyimide-silica composites using silanol sol from water glass. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;92(4):2211–2219. <https://doi.org/10.1002/app.20239>
25. Kantro D., Brunauer S., Weise C. Development of surface in the hydration of calcium silicates. *The Journal of physical chemistry*. 1962;66(10):1804–1809.
26. Kmita A., Hutter B. The influence of physical and chemical parameters of modified water glass on the strength of loose self-setting sands with water-glass. *Metallurgy and foundry engineering*. 2012;38:(1):67–71. <https://doi.org/10.7494/mafe.2012.38.1.67>
27. Zellmann H., Kaps Ch. Chemically modified water-glass binders for acid-resistant mortars. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;89(4):1369–1372. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00887.x>
28. Малявский Н.И., Журавлева О.И. О возможности замены фторосиликатных отвердителей жидкого стекла на кальций-силикатные в технологии получения щелочносиликатных утеплителей // Вестник Евразийской науки. 2018. № 5. <https://esj.today/PDF/04SAVN518.pdf>

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

29. Малявский Н. И., Зверева В. В. Кальций-силикатные отвердители жидкого стекла для получения водостойких щелочносиликатных утеплителей // Интернет-вестник ВолгГАСУ. 2015. Вып. 2(38). Ст. 5. <http://www.vestnik.vgasu.ru/>
30. Лотов В.А., Хабибулин Ш.А. Применение модифицированного жидкостекольного, вяжущего в производстве строительных материалов // Строительные материалы. 2015. № 1. С. 72–75.
31. Усова Н.Т., Лотов В.А., Лукашевич О.Д. Водостойкие безавтоклавные силикатные строительные материалы на основе песка, жидкостекольных композиций и шламов водоочистки // Вестник ТГАСУ. 2013. № 2. С. 276–284.
32. Борило Л.П., Лютова Е.С. Влияние добавки оксида титана на биосвойства силикатных материалов // Вестник ТГУ. Химия. 2015. № 2. С. 101–110.
33. Лукашевич О.Д., Лотов В.А., Усова Н.Т., Лукашевич В.Н. Получение водостойких, прочных силикатных материалов на основе природного и техногенного материала // Вестник ТГАСУ. 2017. № 6. С. 151–160.
34. Вайсера С.С., Пучка О.В., Лесовик В.С., Алексеевцев С.В. Влияние влагосодержания, воздухопроницаемости и плотности материала на его звукопоглощающие характеристики // Строительные материалы. 2017. № 6. С. 24–27.
35. Zhang Z., Wang J., Li Z., Zhang X. Broadband Sound Insulation and Dual Equivalent Negative Properties of Acoustic Metamaterial with Distributed Piezoelectric Resonators. *Materials*. 2022;15(14):4907. <https://doi.org/10.3390/ma15144907>
36. Kerch H. M., Cosandey F., Gerhard R. A. Imaging of fine porosity in colloidal silica: potassium silicate gel by defocus contrast microscopy. *J. Non-Cryst. Solids*. 1991;136:119–125.
37. Gajanan Deshmukh, Preeti Birwal, Rupesh Datir and Saurabh Patel. Thermal Insulation Materials: A Tool for Energy Conservation. *J Food Process Technol*. 2017;8 (4):1–4. <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000670>
38. Yun T.S., Jeong Y.J., Han T.S., Youm K.S. Evaluation of thermal conductivity for thermally insulated concretes. *Energy Build*. 2013; 61:125–132. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.01.043>
39. Papadopoulos A.M. State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments. *Energy Build*. 2005;37:77–86. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2004.05.006>
40. Al-Homoud M.S. Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials. *Build. Environ.* 2005;40:353–366. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.05.013>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бессонов Игорь Вячеславович – кандидат технических наук, главный научный сотрудник, Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук, Москва, Россия, bessonov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9234-4075>

Булгаков Борис Игоревич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Строительное материаловедение», Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, fakultetst@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4737-8524>

Александрова Ольга Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Технологии и организация строительного производства», Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, aleks_olvl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1791-8515>

Горбунова Элина Александровна – инженер, Научно-исследовательский институт строительной физики Российской академии архитектуры и строительных наук, Москва, Россия, бакалавр в области строительства, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, eg15082000@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7241-4136>

ВКЛАД АВТОРОВ

Бессонов И.В. – концепция исследования, валидация, формальный анализ, ресурсы, надзор, администрирование проекта, привлечение финансирования.

Булгаков Б.И. – методология, проверка, обработка данных, обзор и редактирование, администрирование проекта.

Александрова О.В. – методология, валидация, визуализация, администрирование проекта.

Горбунова Э.А. – концепция исследования, программное обеспечение, исследование, написание исходного текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 21.08.2023; одобрена после рецензирования 25.09.2023; принята к публикации 29.09.2023.



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 amount 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 recent

10 years, 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 academician of the Chinese Academy of Sciences, is the Chair of the laboratory's academic committee, and Professor Fu ZhengYi, an academician 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 innova-

tions. 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 academician of the Chinese Academy of Sciences, two academicians of the Chinese Academy of Engineering, one academician of the Royal Academies for Science and the Arts of Belgium, two academicians of the European Academy of Sciences and Arts, one academician of the Australian Academy of Technology and Engineering, one academician 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 visit-

ing 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 Interdisciplinary Materials

The new scientific journal *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) has been launched by Wuhan University of Technology and John Wiley & Sons, Inc in Dec, 2021. The first issue will be published in Jan, 2022 and the journal is free for publication in the first 3 years.

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 will include physicists, chemists, mathematicians, mechanics, biologists, and energy, environment, materials scientists, engineers from academia and industry as well as policymakers.

Interdisciplinary Materials invites you to submit high-quality, innovative full-length research articles, rapid communications, reviews, perspectives, comments, and other editorial content of general interest to the field of interdisciplinary materials.

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 внесен 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 «Top 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-

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

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 Тинхуа и Бейхан) в 4-ом раунде оценки, организованном Министерством образования в 2017 году, а также входит в топ 1% в международной 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 большой потребностью 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 предприятий, 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 ведущими мировыми разработчиками 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 докторанттуры, 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 удостаивается 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 наход-

ится в непосредственном ведении Министерства науки и технологий. 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 А+ 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 компаундинга 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.

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

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», нанокомпозитную 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, нанокомпозитных 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, нанокомпозитная 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 «Иновации 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 журналом *Interdisciplinary Materials*

Новый научный журнал *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) был запущен Уханьским технологическим университетом совместно с John Wiley & Sons, Inc в декабре 2021 года. Первый выпуск журнала вышел в свет в январе 2022 года, публикация в журнале бесплатная в течение первых трех лет его существования.

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.

Журнал *Interdisciplinary Materials* приглашает вас представить высококачественные, инновационные полноформатные исследовательские статьи, обзоры, точки зрения, комментарии и другой редакционный контент, представляющий общий интерес в области междисциплинарных исследований.

Контактная информация

Уханьский технологический университет

430070, Китай, провинция Хубэй, г. Ухань,
район Хунгшан, 122 Луоши Роуд,
Тел: 86-27-87884448; Факс: 86-27-87879466
E-mail: sklwut@whut.edu.cn

Контактные лица: Джо Сянг, Джоу Лихуа

R

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-443-452>

CC BY 4.0

Composite building materials based on nanomodified cement systems

Natalia O. Kopanitsa¹ , Olga V. Demyanenko¹ , Anzhelika A. Kulikova^{1*} , Alexander F. Buryanov² , Nadezhda A. Lukyanova² , Vadim G. Soloviev² 

¹ Tomsk State University of Architecture and building, Tomsk, Russia

² National Research Moscow State Civil Engineering University, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: lika.panda.19@gmail.com

ABSTRACT: **Introduction.** This research work investigates the combined influence of nano-sized silicon dioxide (nano-SiO₂), carbon nanotubes and surfactants on the structural and technological characteristics of cement compositions. **Materials and research methods.** The paper reveals the findings of a study on the effects of various dispersion techniques of carbon nanotubes (CNT) in surfactants, such as mechanical dispersion, ultrasonic treatment, and a combined method. It considers the uniformity of CNT distribution within the plasticizer and within the cement system, along with their impacts on the physical and mechanical properties of cement stone and concrete. Differential thermal and electron microscopic analysis of aqueous dispersions of carbon nanotubes and hardened activated nanomodified cement stone was carried out. **Results and discussion.** It has been experimentally proven that mixing nanotubes in dry cement does not allow them to be evenly distributed throughout the volume of the mixture. When using carbon nanotubes, the maximum effect is achieved when they are introduced into aqueous dispersions of plasticizers. The percentage of plasticizer was 1%, CNT 0,1% per 1 liter of water. The most effective method of dispersing carbon nanotubes in a plasticizer is a combined one. The results obtained were used in the preparation of cement stone and concrete compositions. **Conclusion.** The results show that complex additives consisting of nano-SiO₂ and aqueous dispersions of carbon nanotubes have a positive effect on the physical-mechanical and structural-technological properties of cement stone and concrete. Graphic dependencies are shown indicating the effectiveness of using complex additives in the production of cement composites.

KEYWORDS: cement systems, nanomodifiers, silicon dioxide, carbon nanotubes, composite materials.

ACKNOWLEDGMENTS: The study was financially supported by NRU MGSU as part of the 2023 competition for fundamental and applied research (R&D) by research teams of organizations that are members of the Industry Consortium "Construction and Architecture" in order to implement the Program development of NRU MGSU for 2021-2030 as part of the implementation of the Strategic Academic Leadership Program "Priority 2030".

FOR CITATION: Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Buryanov A.F., Lukyanova N.A., Soloviev V.G. Composite building materials based on nanomodified cement systems. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(5): 443–452. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-443-452>. – EDN: ZYDHKR.

INTRODUCTION

Russian and foreign scientists are actively conducting research in the field of production and use of ultrafine materials in the composition of concrete and mortar mixtures for various purposes. The use of nanotechnologies in the production of composite materials based on cement binders is relevant, since the introduction of primary nano-sized components into them will ensure the specified characteristics and significantly expand the functionality of composite materials through targeted control of the structure formation of the material [1–6].

From the literature, various types of nanomodifying additives are known (fullerenes, carbon nanotubes, oxide nanotubes and fibers, etc.), which can be used to regulate the properties of concrete, mortars, and dry construction mixtures. Analysis of the works of E.V. Korolev, V.I. Kalandzhnikov, G.P. Sakharov. and others [7–9], including our research [10–13], showed the promise of using nanoadditives similar in composition to cement hydration products such as: nano-SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, which have excess internal energy and high chemical activity, which makes it possible to obtain binders and composite materials based on them with high physical and mechanical characteristics

© Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Buryanov A.F., Lukyanova N.A., Soloviev V.G., 2023

[14]. A less studied nanomodifier for regulating the properties of cement systems is nanosized silicon dioxide [15]. Various methods for its preparation are known. S.P. Bar-dakhanov at the Institute of Theoretical and Applied Mechanics and the Institute of Nuclear Physics (Novosibirsk), a method for producing nanosilicon dioxide was tested [16]. Nano-sized silicon dioxide “Ts” was obtained by evaporating the substance under the action of an electron beam created by an electron accelerator. The second method of producing nano-silicon dioxide by the plasma-arc method, developed at TSUAB [17], was tested using diatomite (overburden rock) as a raw material.

Many scientists note the advantage of nanoparticles, which consists in the fact that their presence in composite building materials significantly improves their performance characteristics, or gives the materials new properties, but it is noted that the mechanism of their interaction with other components in cement and concrete requires careful study [8, 18, 19]. A promising modifier for concrete and mortars is carbon nanotubes (CNT). In works [1, 2, 20], the authors showed the possibility of using CNT as additional crystallization centers for cement hydration products. As well as activators of mixing water in the concrete mixture. It is noted that the efficiency of using CNT in composite materials can be increased by choosing the optimal technology for mixing CNT with binders in various states of aggregation (in solution, melt, emulsion, suspension, aerosol).

Despite the increased interest of Russian and foreign researchers in nanomodification technology, many experts express skepticism regarding the hypotheses that describe the mechanism of formation of the structure of cement stone in the presence of carbon nano-sized particles. One of the main reasons for conflicting data on the effect of carbon nanotubes on the structure and properties of the cement matrix is the heterogeneity of their distribution in the carrier medium. Due to their high surface energy, CNT during synthesis form globules, the sizes of which range from 400–900 microns. At the same time, nanotubes are difficult to distribute in an aqueous environment and require special techniques for their dispersion.

In this regard, the development of technology for dispersing carbon nanotubes in water and an aqueous solution of surfactants, in particular superplasticizer and other particles, for their subsequent modification of the cement matrix in order to improve the physical and technical characteristics of concrete is an urgent task.

MATERIALS AND RESEARCH METHODS

To prepare the samples, Portland cement CEM I 42,5N (Topkinsky Cement) was used.

Single-walled carbon nanotubes (CNT) were used as a nanomodifying additive. The characteristics of nanotubes are presented in Table 1.

Table 1
Characteristics of CNT

Parameter name	Unit	Result
Average outer diameter	nm	1.97
Mass fraction of inorganic impurities	%, m.p.	11.102
Specific surface area	m ² /g	546
G/D ratio	—	48
CNT content	%, m.p	83.347

Also, nano-sized silicon dioxide (nano-SiO₂), developed at TSUAB, based on the use of the plasma-arc method, was used as a nanomodifier in concrete mixtures. Nanoparticles of the resulting powder have a size distribution in the range from 10 to 300 nm, but the largest number of them (82%) is in the range up to 100 nm. The peak of the distribution falls on particles with sizes of 11–20 nm (13%) [17]. The characteristics of nano-SiO₂ are presented in Table 2.

Table 2
Characteristics of the nanomodifier

Modifier	Specific surface, m ² /kg	The average size particles, nm
nano-SiO ₂	38 000	37.12

The following plasticizers were used:

- Superplasticizer “Steinberg F-10 Build” – a product based on the condensation of naphthalene sulfonic acid and formaldehyde;
- Superplasticizer “Steinberg GROS-63 MR” – a product based on polycarboxylate esters;
- HyperPlast 60 is a superplasticizing and superwater-reducing additive for concrete.

The paper presents the results of a study of the influence of various methods of dispersing carbon nanotubes in surfactants (mechanical dispersion, ultrasonic treatment, combined method) on the uniformity of distribution of carbon nanotubes in the plasticizer, as well as the introduction of carbon nanotubes in a dry state into a cement composition, on the physicomechanical characteristics of cement stone.

The features of phase transformations in the cement system and the change in the mass of chemically bound water were determined by derivatographic analysis using an STA 449 F3 Jupiter device.

Electron microscopic analysis was carried out using a JEOL JSM 6000 scanning electron microscope.

RESULTS AND DISCUSSION

It has been experimentally proven that mixing nanotubes in dry cement does not allow carbon nanotubes to be evenly distributed throughout the volume of the mixture.

When using carbon nanotubes, the maximum effect is achieved when they are introduced into aqueous dispersions of plasticizers. The percentage of plasticizer was 1%, CNT 0,1% per 1 liter of water. Water was added to the mixture of carbon nanotubes and plasticizer, then the resulting solution was mixed in three ways:

- ultrasonic treatment, using an ultrasonic dispersant, type UZDN-2T, for 2 hours;
- mixing in a high-speed bead mill for 2 hours;

— combined, including high-speed mixing in a bead mill for 2 hours, followed by ultrasonic treatment (UZDN-2T) for 2 hours.

It has been established that the first two methods do not allow carbon nanotubes to be evenly distributed in the volume of an aqueous suspension. Figures 1–3 show micrographs of suspensions obtained using the combined method.

Studies of the microstructure of samples of aqueous suspensions with CNT using a scanning electron microscope showed the presence of areas with a relatively uniform distribution of nanotubes throughout the volume (Fig. 2–3), areas without them, and agglomerates with a diameter of about 10 μm . The micrographs (Fig. 1) clearly show agglomerates, which represent a significant



Fig. 1. Distribution of CNT in an aqueous dispersion of hyperplasticizer GP-60 (x5000)



Fig. 2. Distribution of CNT in an aqueous dispersion of plasticizer Steinberg GROS-63 MR (x5000)



Fig. 3. Distribution of CNT in an aqueous dispersion of plasticizer Steinberg F-10 Build (x5000)

number of interconnected nanotubes, which may be characteristic of flexible single-walled nanotubes with the largest length-to-diameter ratio. The GP-60 plasticizer contains modified polycarboxylates, which do not allow nanotubes to mix and be evenly distributed throughout the mixture. Thus, the proposed method of mixing nanotubes in an aqueous suspension of a plasticizer is promising and two types of plasticizer were used for further research: Steinberg F-10 Build, Steinberg GROS-63 MR.

To study the effect of aqueous dispersions of carbon nanotubes on the physical and mechanical properties of cement systems, samples of cement stone were pre-

pared with an additive content of 0.3; 0.4; 0.5; 0.6% by weight of cement. The addition of an aqueous dispersion was introduced into the cement system before the mixing water and mixed intensively. Cube samples measuring 20×20×20 mm were prepared from dough of normal density, which were stored in air-humid conditions. The compressive strength of the samples was assessed at 3, 7, 28 days of hardening. The test results are presented in Figures 4–5.

The research results obtained allow us to conclude that aqueous dispersions of carbon nanotubes increase the strength of cement stone at all stages of hardening.

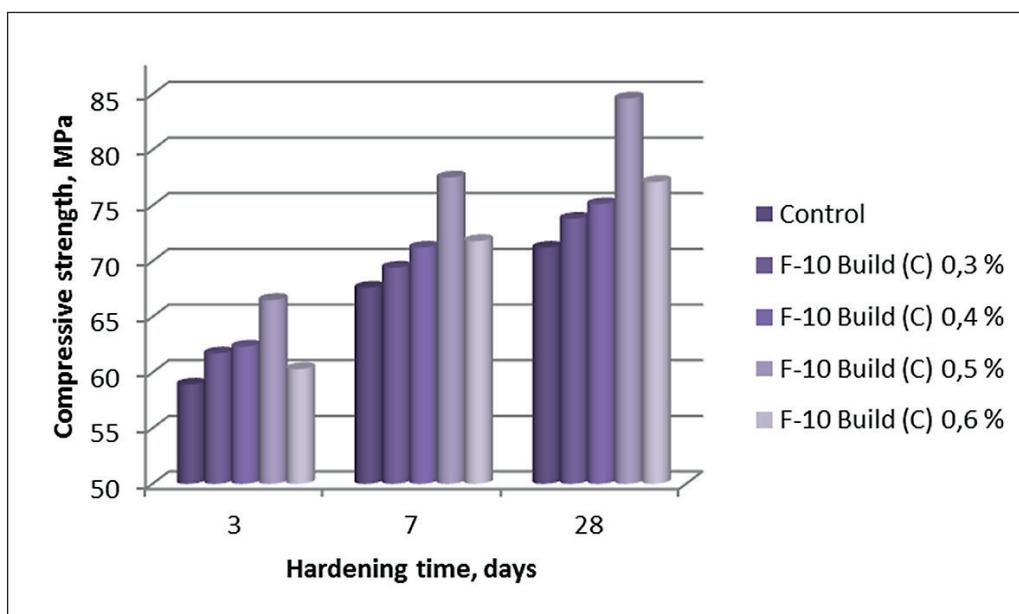


Fig. 4. Compressive strength of cement stone with the addition of aqueous dispersion F-10 Build (C)

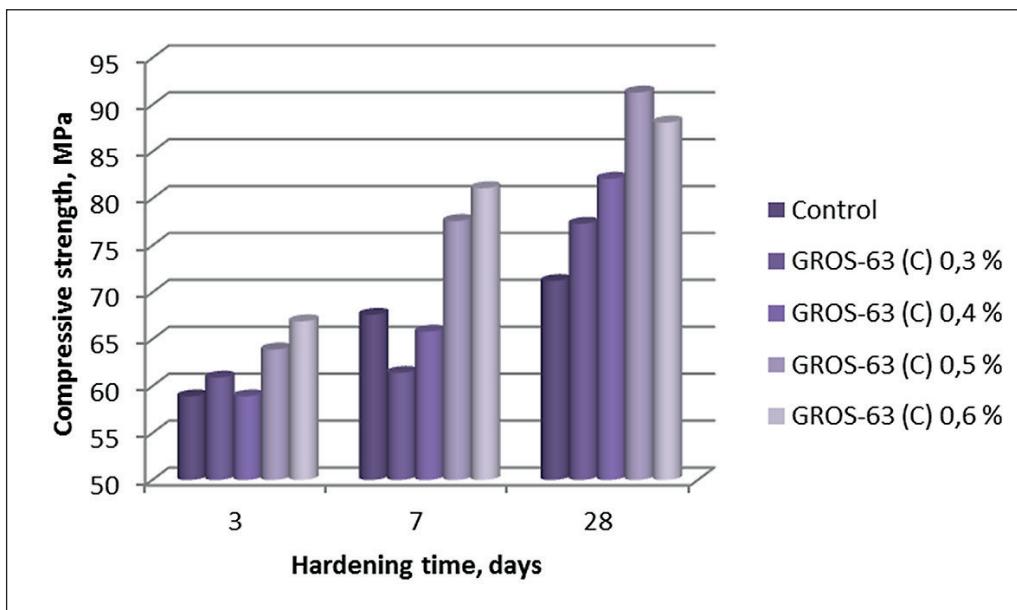


Fig. 5. Compressive strength of cement stone with the addition of aqueous dispersion GROS-63 MR (C)

The maximum increase in the strength of cement stone with the addition of aqueous CNT dispersions with the introduction of 0.5% for GROS-63 MR is 28%, for F-10 Build – 18%. The introduction of a dispersion of carbon nanotubes leads to structural changes in cement stone associated with the formation of a dense shell over the surface of solid phases, including cement particles. In this case, spatial frame cells are formed in a modified cement matrix with dense layers of crystalline hydrates, which leads to a general strengthening of the matrix. Further studies were carried out with an additive percentage of 0.5%.

During the research, it was found that when adding an aqueous dispersion of carbon nanotubes to the cement system, the rheological characteristics of the cement mortar change. The tests were carried out using the “Spreadability Cone KR-1”. The test results are presented in Table 3.

Table 3
Results of determining the spreadability of cement mortar with aqueous dispersions of carbon nanotubes

No.	Composition	W/C	Spreadability (mm)
1	Control	0.295	180
2	C+F-10 Build	0.275	195
3	C+GROS-63 MR	0.27	200
4	C+F-10 Build (C)	0.27	205
5	C+GROS-63 MR (C)	0.26	220

Analysis of the results obtained allows us to draw a conclusion about the effectiveness of plasticizing complex additives. Composition 5 has greater spread with lower water demand, which also confirms the rational composition of the resulting modifying additive.

Experience in the use of multifunctional modifying additives in concrete mixtures shows that complex additives are more effective than single-component additives, which, along with improving any properties of concrete or concrete mixture, can significantly reduce other technological indicators. The use of such additives makes it possible to more effectively influence the processes of cement hydration, specifically regulating the structure of cement stone and concrete, slow down its aging and increase durability, which will ensure high performance qualities of concrete products and structures. Previous studies have proven the effectiveness of using oxide nanoparticles in concrete mixtures. Analysis of the results of assessing the influence of the characteristics of nano-SiO₂, methods of their preparation and introduction into cement paste, as well as the content of additives on the properties of the binder made it possible to determine a rational ratio of nano-sized additives in the cement matrix, equal to 0.03% by weight of cement (strength increase is 32%). The results obtained are consistent with the data of other researchers [14], in the works of which it was noted that an excessively high dosage, for example, of nano-sized silica particles can lead to “poisoning” of the system, a significant slowdown in the processes of hydration and hardening. This can be explained by the high reactivity of their surface area, high chemical activity, which creates conditions for the chemical binding of mixing water with silica into poorly soluble crystalline hydrates, and,

Table 4
Determination of physical and mechanical properties of cement stone

No.	Composition	Setting time, min		Compressive strength (28 days), MPa
		Start	End	
1	Control	180	240	68.1
2	C+F-10 Build (C)	180	225	79.6
3	C+GROS-63 MR (C)	170	225	89.2
4	C+F-10 Build+ nano-SiO ₂ (C)	170	225	86.5
5	C+GROS-63 MR+ nano-SiO₂ (C)	160	210	107.2

accordingly, a water deficiency may occur for the hydration processes of cement minerals. This paper presents the results of a study of the combined effect of nano-SiO₂ with aqueous dispersions of carbon nanotubes on the physical, mechanical and rheological properties of concrete.

To assess the joint effect of a complex modifying additive on the physical and mechanical properties of cement stone, cube samples were made with a ratio of additives nano-SiO₂ 0.03%, GROS-63 MR, F-10 Build 0.5% by weight of cement. The test results are shown in Table 4.

Analysis of the data given in the table made it possible to select a rational composition of cement stone (№ 5), the increase in strength of which is 57.4%. This may be due to processes occurring at the nanoscale in the combined presence of CNT and nano-SiO₂ components in the cement composition. Polycarboxylates, which are the basis for the uniform distribution of nanotubes, serve as both a plasticizer and the basis for the effective interaction of nano-SiO₂ and nanotubes, the formation of frame cells in a modified cement matrix with dense layers of crystalline hydrates. According to the table, the beginning of setting of the control sample is 1 hour 40 minutes, and the end is 3 hours 20 minutes. For modified cement paste samples, setting times are accelerated by 10 minutes (beginning of setting) and 15 minutes (end of setting) using an aqueous dispersion of carbon nanotubes F-10 Build (C), by 20 minutes (beginning of setting) and 30 minutes (end of setting). setting) with an aqueous dispersion of carbon nanotubes GROS-63 MR (C).

To explain the results obtained and establish the patterns of formation of the composition, structure and properties of cement stone, a derivatographic analysis of cement stone composition (№ 5) was carried out. The features of phase transformations in the cement system and the change in the mass of chemically bound water are determined in the temperature range from 20 to 1000°C. Figure 6 shows comparative thermograms of the control and modified cement stone samples.

It was found that in the thermograms of the control cement stone and with the complex additive, the endo-effects corresponding to the dissociation of calcite

formed as a result of partial carbonization of Ca(OH)₂ differ significantly in area. In the thermogram of cement stone with a complex additive, the peak area is twice as large, which may be due to the superposition of thermal effects of dehydration of additionally formed hydrosilicates. To confirm the obtained results of the influence of the additive on the formation of the structure of cement stone, an electron microscopic analysis of the samples was carried out (Fig. 7).

Analysis of the data presented in the photographs shows that the introduction of a complex additive into the cement matrix ensures the formation of low-basic calcium hydrosilicates, stable high-basic calcium hydro-sulfoaluminates with an overgrown needle-like structure that tightens the pores.

It is known that one of the properties inherent in composite materials is multi-scale. This property allows us to conditionally consider any composite building material as a multilayer formation at the micro-, meso- and macro levels of interaction. Processes occurring at each large-scale level can be characterized by both a high degree of autonomy and interconnectedness, subordinate to one goal – to ensure the required operational characteristics. Modern synergistics also includes other principles, the application of which in construction materials science has not been sufficiently studied. To study the influence of complex additives with CNT and nanos, studies were carried out to assess their influence on the properties of concrete mixtures.

The composition of concrete was calculated by the intergranular voids method [21, 22]. Ratio Cement:Sand (crushed stone) – 1:3.63. All additives were introduced as a percentage of the cement mass. The optimal percentages of additives were previously determined. The nano-SiO₂ additive was pre-mixed with Portland cement and introduced with the dry components of the mixture. Aqueous dispersions of carbon nanotubes were introduced into a concrete mixture with mixing water. The tests were carried out in accordance with GOST 26633-2015 "Heavy and fine-grained concrete. Technical conditions". Frost resistance was determined in accordance with GOST

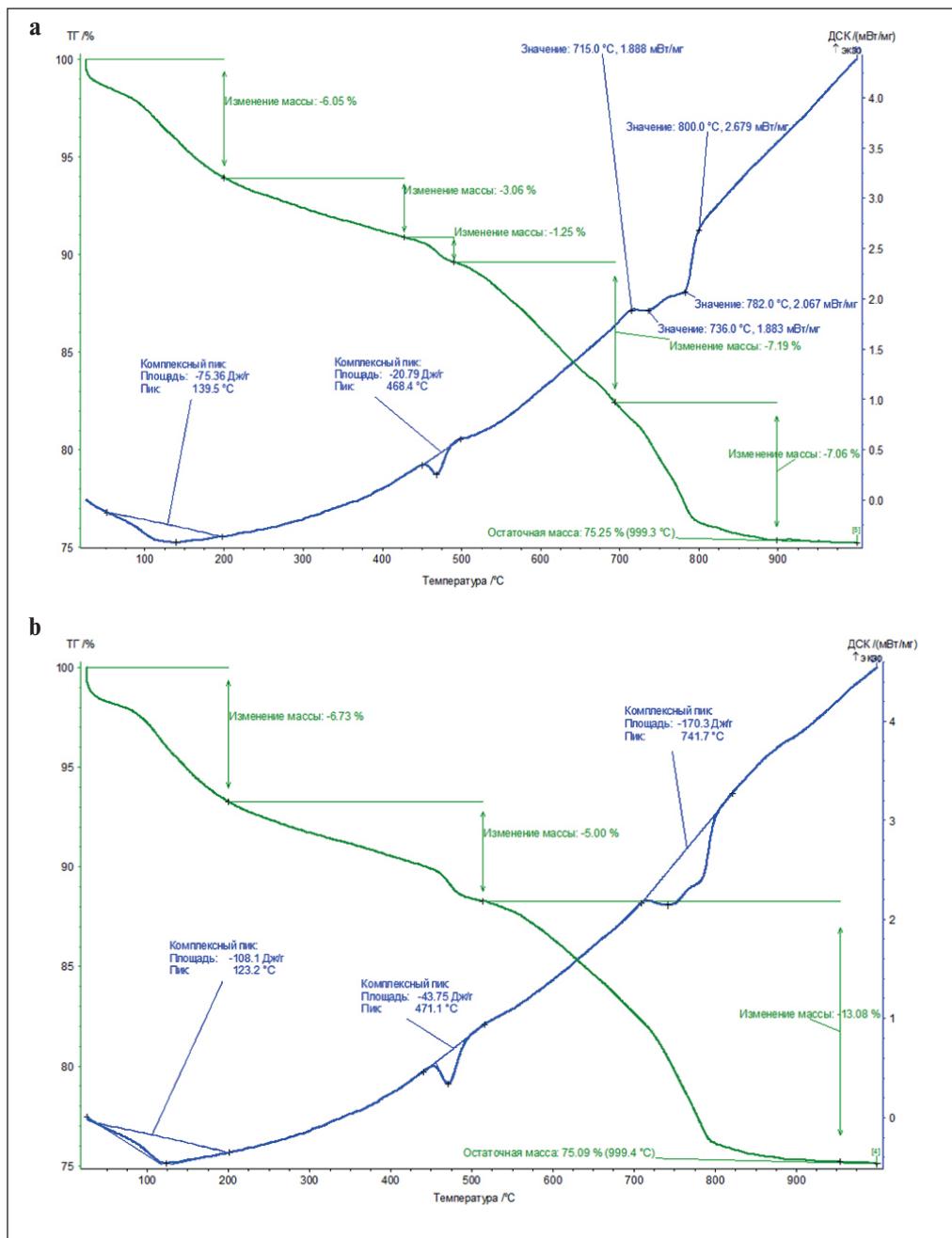


Fig. 6. Thermograms of control (a) and modified (b) with an aqueous dispersion of carbon nanotubes GROS-63 MR (C) + nano-SiO₂ cement stone samples

10060-2012 “Concrete. Methods for determining frost resistance. General requirements. Heavy, fine-grained, light and dense silicate concrete.” Water tightness and open porosity according to GOST 12730.5 on the device for determining air tightness – AGAMA-2R.

The physical and mechanical characteristics of the control fine-grained concrete and that modified with additives were determined at the design age of hardening. The table 5 shows the physical and mechanical characteristics of concrete.

Analysis of the data given in the table showed that all additives used in the work increase the rheological and performance properties of concrete mixtures. Compositions 2 and 4 significantly increase the grade's frost resistance to 600 and 800, respectively, which is explained by the composition of the plasticizing additive F-10. The strength of concrete at the design age of hardening increases by 19% (composition 2) and by 44% (composition 4) in comparison with the control composition. Compressive strength for compositions 3 and 5 increases to 47 and 69%, compared

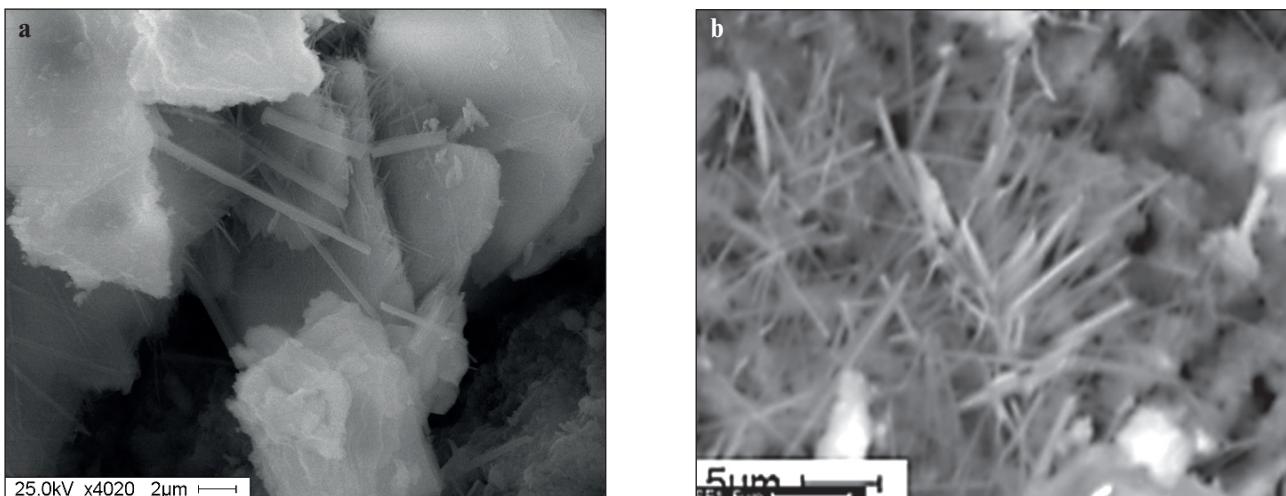


Fig. 7. Electron microscopic image of a control sample of cement stone (a) (x4020) and a modified sample with the addition of GROS-63 MR (C) + nano-SiO₂ (b) (x4000)

Table 5
Determination of physical and mechanical properties of concrete

No.	Composition	W/C	Compressive strength (28 days), MPa	Waterproof, W	Frost resistance, F	Cone draft, cm
1	Control	0.42	36	W8	200	9
2	C+F-10 Build (C)	0.4	43	W8	600	13
3	C+GROS-63 MR (C)	0.37	53	W8	400	15
4	C+F-10 Build (C) + nano-SiO ₂	0.37	52	W10	800	16
5	C+GROS-63 MR (C) + nano-SiO ₂	0.36	61	W12	600	18

to the control sample. The mobility of concrete mixtures increases with the introduction of all additives used. The presence of a complex additive in the concrete mixture plays the role of micro-reinforcement, reduces water demand, and increases mobility; carbon nanotubes and nano-SiO₂ begin to work at the nanolevel and, when interacting with cement particles, the formation of low-basic calcium hydrosilicates occurs, increasing the physical and mechanical characteristics of hardened concrete.

CONCLUSION

The research outcomes delineated in this study demonstrate the feasibility of creating multi-functional additives, which incorporate nanocomponents of varied composition and production methods. Nevertheless, these disparate elements exhibit a synergistic effect.

The most effective method for distributing CNT nanoparticles in an aqueous environment and a cement

matrix has been experimentally established, which consists of high-speed mixing of nanotubes with an aqueous solution of a plasticizer in a bead mill for 2 hours, followed by ultrasonic treatment (UZDN-2T) for 2 hours.

It has been shown that the efficiency of interaction between carbon nanotubes, aqueous dispersions of plasticizers and nano-SiO₂ depends on the composition of surfactants. Plasticizers based on polycarboxylate esters interact better with nanotubes and nano-SiO₂. Their effectiveness is confirmed by the results of physical and chemical studies, improvement of the rheological characteristics of concrete mixtures with complex additives and increase in the performance characteristics of hardened concrete. The introduction of complex additives makes it possible to specifically activate hydration processes, influence the structure of cement stone and concrete, phase composition and its porosity by increasing the degree of hydration of the main clinker minerals and the formation of more stable hydrate phases.

REFERENCES

1. Beregovoi V.A., Snadin E.V., Inozemtsev A.S., Pilipenko A.S. Vysokofunktional'nye betony dlya stankostroeniya s primenением nano- i mikromasshtabnykh syr'evykh komponentov. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. 2023;15(3):200–10. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-200-210>. – EDN: HGNZWR. (In Russ)
2. Il'ina V.N., Il'in S.V., Gafarova V.A., Kuzeev I.R. Vliyanie nanouglerodnykh napolnitelei na svoistva kompozitsionnykh materialov. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. 2023;15(3):228–37. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-228-237>. – EDN: DMAYTS. (In Russ)
3. Drexler K.E., Peterson C., Pergamit G. *Unbounding the future: the nanotechnology revolution*. New York: William Morrow; 1991.
4. Scrivener K.L. Nanotechnology and cementitious materials. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Prague: Czech Republic; 2009: 37–42.
5. Chong K.P., Garboczi E.J. Smart and designer structural material systems. *Prog Struct Mat Eng*. 2002;4:417–30.
6. Garboczi E.J., Bentz D.P. Modelling of the microstructure and transport properties of concrete. *Construct Build Mater*. 1996;10(5):293–300.
7. Sakharov G.P. O kratkosrochnoi perspektive nanotekhnologii v proizvodstve stroitel'nykh materialov i izdelii. *Tekhnologii betonov*. 2009;4(1):65–67.
8. Bazhenov Y.M., Korolev E.V. Nanotekhnologiya i nanomodifitsirovanie v stroitel'nom materialovedenii. Zarubezhnyi i otechestvennyi opyt. *Vestnik BGTU im. V. G. Shukhova*. 2007;2:16–19.
9. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Moroz M.N., [et al.]. Nanogidrosilikatnye tekhnologii v proizvodstve betonov. *Stroitel'nye materialy*. 2014;5:88–91.
10. Kosmachev P.V., Vlasov V.A., Kopanitsa N.O., Skripnikova N.K., Dem'yanenko O.V. Kompozitsionnye materialy na osnove tsementa s nanodispersnym dioksidom kremniya. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2017;4:139–146.
11. Kopanitsa N.O., Sarkisov Y.S., Dem'yanenko O.V., Gorshkova A.V. Tsementnye kompozitsii, modifitsirovannye kombinirovannymi nanodispersnymi dobavkami. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2017;4:101–106.
12. Abzaev Y.A., Kopanitsa N.O., Klimenov V.A., [et al.]. Modelirovanie strukturnogo sostoyaniya amorfного tarkosila. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2015;3(50):121–133.
13. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Samchenko S.V., Kozlova I.V., Lukyanova N.A. Influence of Activation Methods on the Structural and Technological Characteristics of Nanomodified Cement Compositions. *Nanotechnologies in Construction*. 2022;14(6):481–492. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492>. – EDN: PFYSQZ.
14. Urukhanova LA, Lkhasaranov SA, Bardakhanov SP. *Build Mater*. 2014:852–55.
15. Scrivener KL, Kirkpatrick RJ. Innovation in use and research on cementitious material. *Cem Concr Res*. 2008;38(2):128–36.
16. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., [et al.]. Poluchenie nanoporoshkov ispareniem iskhodnykh veshchestv na uskoritele elektronov pri atmosfernom davlenii. *Doklady Akademii Nauk*. 2006;409(3):320–323.
17. Kosmachev P.V. *Poluchenie nanorazmernogo dioksida kremniya plazmenno-dugovym metodom iz vysokokremnezemistogo prirodnogo syr'ya*: dissertatsiya kand. tekhn. nauk: 01.04.07. Tomsk; 2018.
18. Kim H., Lee S., Moon H. Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean metakaolin. *Construction and Building Materials Journal*. 2007;1:128 p.
19. Ji T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cem Concr Res*. 2005;35:1943–1947.
20. Sanchez F., Zhang L., Ince C. *Multi-scale performance and durability of carbon nanofiber/cement composites*. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Prague: Czech Republic; 2009.
21. Kudyakov A.I., Smirnov A.G., Petrov G.G., Dushenin N.P. Proektirovanie i ispol'zovanie zapolnitelya s optimal'noi mezhzernovoi pustotnost'yu v betone. Izv vuzov. *Stroitel'stvo i arkhitektura*. 1987; 7:135–138.
22. Kudyakov A.I., Simakova A.S., Kondratenko V.A., Steshenko A.B., Latypov A.D. Vliyanie organicheskikh dobavok na svoistva tsementnogo testa i kamnya. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2018;20(6):138–147.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Natal'ya O. Kopanitsa – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, Faculty of Civil Engineering, Department of Building Materials and Technologies, Tomsk, Russia, kopanitsa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0991-8550>

Olga V. Dem'yankenko – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, Faculty of Civil Engineering, Department of Metal and Wooden Structures, Tomsk, Russia, demyanenko.olga.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0391-808X>

Anzhelika A. Kulikova – Post-graduate Student, Tomsk State University of Architecture and Building, Faculty of Civil Engineering, Department of Building Materials and Technologies, Tomsk, Russia, lika.panda.19@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6723-0084>

Alexander F. Buryanov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, National Research Moscow State Civil Engineering University, Institute of Industrial and Civil Engineering, Department of Building Materials, Moscow, Russia, rga-service@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3331-9443>

Nadezhda A. Lukyanova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, National Research Moscow State Civil Engineering University, Institute of Industrial and Civil Engineering, Department of Building Materials, Moscow, Russia, galcevanadezda@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2014-6739>

Vadim G. Soloviev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, National Research Moscow State Civil Engineering University, Institute of Industrial and Civil Engineering, Department of Building Materials, Moscow, Russia, s_vadim_g@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9446-0689>

AUTHORS' CONTRIBUTION

Natal'ya O. Kopanitsa – scientific leadership; setting goals and objectives of the study; development of research methodology; analysis of research results.

Olga V. Demyanenko – literature review; conducting the experimental part of the study; processing results; writing original text.

Anzhelika A. Kulikova – conducting the experimental part of the study; processing results; graphical and tabular presentation of the results.

Alexander F. Buryanov – development of research methodology; analysis of research results; formation of final conclusions.

Nadezhda A. Lukyanova – literature review; processing and interpretation of research results; text revision.

Vadim G. Soloviev – conducting the experimental part of the study; processing and interpretation of research results.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 01.09.2023; approved after reviewing 03.10.2023; accepted for publication 06.10.2023.

Научная статья

УДК 691.542

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-443-452>

CC BY 4.0

Композиционные строительные материалы на основе наномодифицированных цементных систем

Наталья Олеговна Копаница¹ , Ольга Викторовна Демьяненко¹ , Анжелика Андреевна Куликова^{1*} ,
Александр Фёдорович Бурьянов² , Надежда Алексеевна Лукьянова² , Вадим Геннадьевич Соловьев² 

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: lika.panda.19@gmail.com

АННОТАЦИЯ: **Введение.** В работе исследовалось совместное влияние наноразмерного диоксида кремния (nano-SiO₂), углеродных нанотрубок и поверхностно-активных веществ на структурно-технологические характеристики цементных композиций. **Материалы и методы исследования.** В работе представлены результаты исследования влияния различных методов диспергирования углеродных нанотрубок (УНТ) в поверхностно-активных веществах (механическое диспергирование, обработка ультразвуком, комбинированный метод) на равномерность распределения УНТ в пластификаторе и в цементной системе, а также на физико-механические характеристики цементного камня и бетона. Проведены дифференциально термический и электронно-микроскопический анализ водных дисперсий УНТ и затвердевшего активированного наномодифицированного цементного камня. **Результаты и обсуждение.** Экспериментально доказано, что перемешивание нанотрубок в цементе в сухом виде не позволяет равномерно распределять УНТ по объему смеси. При использовании углеродных нанотрубок максимальный эффект достигается при введении их в водные дисперсии пластификаторов. Процентное соотношение пластификатора составляло 1%, УНТ 0,1% на 1 литр воды. Наиболее эффективный способ диспергирования УНТ в пластификаторе – комбинированный. Полученные результаты были использованы при приготовлении составов цементного камня и бетона. **Заключение.** Результаты показывают, что комплексные добавки, состоящие из nano-SiO₂ и водных дисперсий УНТ, положительно влияют на физико-механические и структурно-технологические свойства цементного камня и бетона. Показаны графические зависимости, свидетельствующие об эффективности использования комплексных добавок в производстве цементных композитов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементные системы, наномодификаторы, диоксид кремния, углеродные нанотрубки, композиционные материалы.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2023 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций-членов Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» в целях исполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Бурьянов А.Ф., Лукьянова Н.А., Соловьев В.Г. Композиционные строительные материалы на основе наномодифицированных цементных систем // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 443–452. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-443-452>. – EDN: ZYDHKR.

ВВЕДЕНИЕ

Российскими и зарубежными учеными активно проводятся исследования в области получения и применения ультрадисперсных материалов в составах бетонных и растворных смесей различного назначения. Применение нанотехнологий в производстве композиционных материалов на основе цементных вяжущих актуально, так как введение в них

первичных наноразмерных компонентов позволит обеспечить заданные характеристики и существенно расширить функциональные возможности композиционных материалов посредством направленного управления структурообразованием материала [1–6].

Из литературных данных известны различные виды наномодифицирующих добавок (фуллерены, углеродные нанотрубки, оксидные нанотрубки и волокна и др.), которые могут быть использованы для

© Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Бурьянов А.Ф., Лукьянова Н.А., Соловьев В.Г., 2023

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

регулирования свойств бетонов, растворов, сухих строительных смесей. Анализ работ Королева Е.В., Калашникова В.И., Сахарова Г.П. и др. [7–9], в том числе и наших исследований [10–13], показал перспективность применения нанодобавок, близких по составу к продуктам гидратации цемента, таких как нано SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , обладающих избыточной внутренней энергией и высокой химической активностью, что позволяет получить вяжущие и композиционные материалы на их основе с высокими физико-механическими характеристиками [14]. Менее исследованным наномодификатором для регулирования свойств цементных систем является наноразмерный диоксид кремния [15]. Известны различные способы его получения. С.П. Бардахановым в институте теоретической и прикладной механики СО РАН и Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) апробирован способ получения нанодиоксида кремния [16]. Наноразмерный диоксид кремния «Ts» получен способом испарения вещества под действием электронного пучка, создаваемого электронным ускорителем. Второй способ получения нанодиоксида кремния плазменно-дуговым методом, разработанным в ТГАСУ [17], апробирован с использованием в качестве сырья диатомита (вскрышная порода).

Многие ученые отмечают преимущество наночастиц, состоящее в том, что их присутствие в композиционных строительных материалах существенно улучшает их эксплуатационные характеристики или придает материалам новые свойства, но при этом отмечается, что механизм их взаимодействия с другими компонентами в цементе и бетоне требует тщательного изучения [8, 18, 19]. Перспективным модификатором для бетонов и растворов являются углеродные нанотрубки (УНТ). В работах [1, 2, 20] авторы показали возможность применения УНТ в качестве дополнительных центров кристаллизации для продуктов гидратации цементов, а также активаторов воды затворения в бетонной смеси. Отмечается, что повысить эффективность использования УНТ в составе композиционных материалов можно выбором оптимальной технологии смешивания УНТ со связующими в различных агрегатных состояниях (в растворе, расплаве, эмульсии, суспензии, аэрозоле).

Несмотря на повышенный интерес российских и зарубежных исследователей к технологии наномодификации, многие эксперты выражают скептицизм в отношении выдвинутых гипотез, описывающих механизм формирования структуры цементного камня в присутствии углеродных наноразмерных частиц. Одной из основных причин противоречивых данных о влиянии углеродных нанотрубок на структуру и свойства цементной матрицы является неоднородность их распределения в среде-носителе.

Из-за высокой поверхностной энергии УНТ при синтезе образуют глобулы, размеры которых колеблются в пределах 400–900 мкм. При этом нанотрубки трудно распределяются в водной среде и требуют специальных приемов для их диспергирования.

В связи с этим разработка технологии диспергирования углеродных нанотрубок в воде и водном растворе поверхностно-активных веществ, в частности суперпластификатора и других частиц, для последующей модификации ими цементной матрицы с целью повышения физико-технических характеристик бетонов является актуальной задачей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для приготовления образцов использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (ООО «Топкинский цемент»).

В качестве наномодифицирующей добавки использовались одностенные углеродные нанотрубки (УНТ). Характеристики нанотрубок представлены в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика УНТ

Наименование параметра	Ед. изм.	Результат испытаний
Средний внешний диаметр	нм	1,97
Массовая доля неорганических примесей	%, м.ч.	11,102
Удельная поверхность	$\text{m}^2/\text{г}$	546
Коэффициент G/D	—	48
Содержание УНТ	%, м.ч	83,347

Также в качестве наномодификатора в бетонные смеси в работе применялся наноразмерный диоксид кремния (нано- SiO_2), разработанный в ТГАСУ, основанный на применении плазменно-дугового метода. Наночастицы полученного порошка имеют распределение по размерам в диапазоне от 10 до 300 нм, но наибольшее их количество (82% об.) находится в интервале до 100 нм. Пик распределения приходится на частицы размерами 11–20 нм (13% об.) [17]. Характеристики нано- SiO_2 представлены в табл. 2.

В качестве пластификаторов использовали:

- Суперпластификатор «Штайнберг F-10 Build» – продукт на основе конденсации нафталин сульфокислоты и формальдегида;
- Суперпластификатор «Штайнберг GROS-63 MR» – продукт на основе эфиров поликарбоксилатов;

Таблица 2
Характеристики наномодификатора

Модификатор	Удельная поверхность, м ² /кг	Средний размер частиц, нм
нано-SiO ₂	38000	37,12

- ГиперПласт 60 – суперпластифицирующая и суперводоредуцирующая добавка для бетонов.

В работе представлены результаты исследования влияния различных методов диспергирования УНТ в ПАВ (механическое диспергирование, обработка ультразвуком, комбинированный метод) на равномерность распределения УНТ в пластификаторе, а также введение УНТ в сухом состоянии в цементную композицию – на физико-механические характеристики цементного камня.

Особенности фазовых превращений в цементной системе и изменение массы химически связанной воды определены дериватографическим анализом с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter.

Электронно-микроскопический анализ осуществлялся с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально доказано, что перемешивание нанотрубок в цементе, в сухом виде, не позволяет равномерно распределить УНТ по объему смеси.

При использовании углеродных нанотрубок максимальный эффект достигается при введении их в водные дисперсии пластификаторов. Процентное соотношение пластификатора составляло 1%, УНТ

0,1% на 1 литр воды. Вода добавлялась в смесь УНТ и пластификатора, затем полученный раствор перемешивался тремя способами:

- ультразвуковая обработка с помощью ультразвукового диспергатора типа УЗДН-2Т в течение 2 часов;
- перемешивание в высокоскоростной бисерной мельнице в течение 2 часов;
- комбинированный, включающий высокоскоростное перемешивание в бисерной мельнице в течение 2 часов с последующей ультразвуковой обработкой (УЗДН-2Т) в течение 2 часов.

Установлено, что первые два способа не позволяют УНТ равномерно распределиться в объеме водной суспензии. На рис. 1–3 представлены микрофотографии суспензий, полученных с помощью комбинированного метода.

Исследования микроструктуры образцов водных суспензий с УНТ с помощью растрового электронного микроскопа показали наличие областей с относительно равномерным распределением нанотрубок по объему (рис. 2–3), областей без них и агломератов диаметром порядка 10 мкм. На микрофотографиях (рис. 1) отчетливо видны агломераты, представляющие собой значительное количество соединенных между собой нанотрубок, что может быть характерно именно для гибких одностенных нанотрубок с наибольшим отношением длины к диаметру. В составе пластификатора ГП-60 присутствуют модифицированные поликарбоксилаты, которые не позволяют УНТ смешиваться и равномерно распределяться в объеме смеси. Таким образом, предложенный способ перемешивания УНТ в водной суспензии пластификатора является перспективным и для дальнейших исследований использовались два вида пластификатора: Штайнберг F-10 Build, Штайнберг GROS-63 MR.



Рис. 1. Распределение УНТ в водной дисперсии гиперпластификатора ГП-60 (x5000)



Рис. 2. Распределение УНТ в водной дисперсии пластификатора Штайнберг GROS-63 MR (x5000)



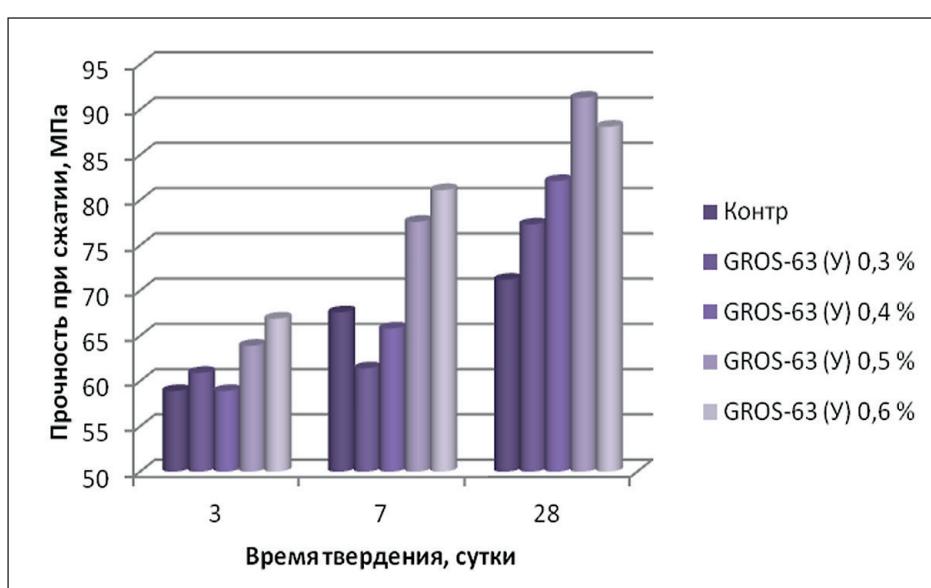
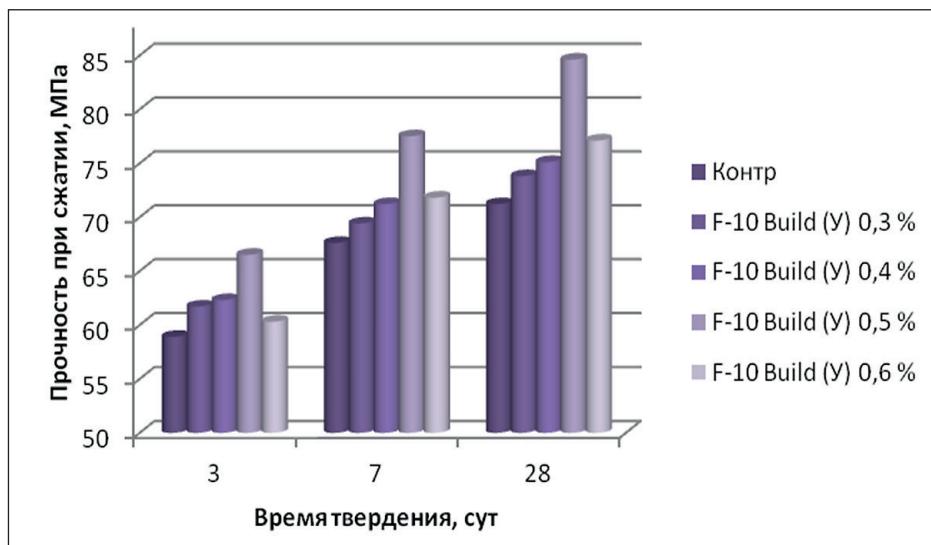
Рис. 3. Распределение УНТ в водной дисперсии пластификатора Штайнберг F-10 Build (x5000)

Для изучения влияния водных дисперсий УНТ на физико-механические свойства цементных систем были изготовлены образцы цементного камня с содержанием добавок 0,3; 0,4; 0,5; 0,6% от массы цемента. Добавка водной дисперсии вводилась в цементную систему перед водой затворения и интенсивно перемешивалась. Готовились образцы-кубики размерами 20×20×20 мм из теста нормальной густоты, которые хранились в воздушно-влажных условиях. Прочность при сжатии образцов оценивалась в 3, 7, 28 суток твердения. Результаты испытаний представлены на рис. 4–5.

Полученные результаты исследований позволяют сделать вывод, что водные дисперсии УНТ повышают прочность цементного камня на всех сроках

твердения. Максимальный прирост прочности цементного камня с добавкой водных дисперсий УНТ при введении 0,5% для GROS-63 MR – 28%, для F-10 Build – 18%. Введение дисперсии УНТ приводит к структурным изменениям цементного камня, связанным с образованием плотной оболочки по поверхности твердых фаз, включая частицы цемента. При этом формируются пространственные каркасные ячейки в модифицированной цементной матрице с плотными слоями кристаллогидратов, что ведет к общему упрочнению матрицы. Дальнейшие исследования проводились с процентным соотношением добавки 0,5%.

В ходе исследований было установлено, что при введении добавки водной дисперсии УНТ в цемент-



ную систему изменяются реологические характеристики цементного раствора. Испытания были проведены с помощью «Конуса растекаемости КР-1». Результаты испытания представлены в табл. 3.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод об эффективности пластифицирующих комплексных добавок. Состав 5 имеет больший расплыв при меньшей водопотребности, что также подтверждает рациональный состав полученной модифицирующей добавки.

Опыт применения полифункциональных модифицирующих добавок в бетонные смеси показывает, что комплексные добавки более эффективны, чем однокомпонентные добавки, которые наряду с улучшением каких-либо свойств бетона или бетонной смеси могут существенно снизить другие технологические показатели. Применение таких добавок позволяет более эффективно влиять на про-

цессы гидратации цемента, направленно регулируя структуру цементного камня и бетона, замедлять его старение и повышать долговечность, что обеспечит высокие эксплуатационные качества бетонных изделий и конструкций. Ранее в работах была доказана эффективность применения оксидных наночастиц в бетонных смесях. Анализ результатов по оценке влияния характеристик нано SiO_2 , способов их получения и введения в цементное тесто, а также содержания добавок на свойства вяжущего позволил определить рациональное соотношение наноразмерных добавок в цементной матрице, равное 0,03% от массы цемента (прирост прочности составляет 32%). Полученные результаты согласуются с данными других исследователей в работах [14], в которых отмечено, что чрезмерно высокая дозировка, например, наноразмерных частиц кремнезема, может привести к «отравлению» системы, значительному

Таблица 3**Результаты определения растекаемости цементного раствора с водными дисперсиями УНТ**

№	Состав	В/Ц	Растекаемость (мм)
1	Контрольный	0,295	180
2	Ц+F-10 Build	0,275	195
3	Ц+GROS-63 MR	0,27	200
4	Ц+F-10 Build (У)	0,27	205
5	Ц+GROS-63 MR (У)	0,26	220

замедлению процессов гидратации и твердения. Это может объясняться большой реакционной способностью площади их поверхности, высокой химической активностью, что создает условия для химического связывания воды затворения кремнеземом в мало-растворимые кристаллогидраты, и, соответственно, возможно возникновение дефицита воды для процессов гидратации минералов цемента. В данной работе приведены результаты исследования совместного влияния нано-SiO₂ с водными дисперсиями УНТ на физико-механические и реологические свойства бетонов.

Для оценки совместного влияния комплексной модифицирующей добавки на физико-механические свойства цементного камня были изготовлены образцы-кубики при соотношении добавок нано-SiO₂ 0,03%, GROS-63 MR, F-10 Build 0,5% от массы цемента. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Анализ данных, приведенных в табл., позволил выбрать рациональный состав цементного камня (№ 5), прирост прочности которого составляет 57,4%. Это может быть связано с процессами, происходящими наnanoуровне в совместном присутствии в составе цемента компонентов УНТ и наноSiO₂. Поликарбоксилаты, являющиеся основой для равномерного распределения УНТ, служат как пластификатором, так и основой для эффективного взаимодействия нано-SiO₂ и УНТ, формирования каркасных ячеек в модифицированной цементной матрице с плотными слоями кристаллогидратов. Согласно данным

табл., начало схватывания контрольного образца составляет 1 час 40 минут, а конец – 3 часа 20 минут. У модифицированных образцов цементного теста ускоряются сроки схватывания на 10 минут (начало схватывания) и на 15 минут (конец схватывания) с использованием водной дисперсии УНТ F-10 Build (У), на 20 минут (начало схватывания) и на 30 минут (конец схватывания) с водной дисперсией УНТ GROS-63 MR (У).

Для объяснения полученных результатов и установления закономерностей формирования состава, структуры и свойств цементного камня был проведен дериватографический анализ (ДТА) цементного камня состава (№ 5). Особенности фазовых превращений в цементной системе и изменение массы химически связанный воды определены в интервале температур от 20 до 1000°C. На рис. 6 представлены сравнительные термограммы контрольного и модифицированного образцов цементного камня с криками ТГ и ДСК.

Методом ТГ и ДСК установлено, что на термограммах цементного камня контрольного и с комплексной добавкой эндоэффекты, соответствующие диссоциации кальцита, образовавшегося в результате частичной карбонизации Ca(OH)₂ существенно различаются по площади. На термограмме цементного камня с комплексной добавкой площадь пика в два раза больше, что может быть связано с наложением термоэффектов дегидратации дополнительного образовавшихся гидросиликатов. Для подтверждения

Таблица 4**Определение физико-механических свойств цементного камня**

№	Состав	Сроки схватывания, мин		Прочность при сжатии (28 сут.), МПа
		Начало	Конец	
1	Контрольный	180	240	68,1
2	Ц+F-10 Build (У)	180	225	79,6
3	Ц+GROS-63 MR (У)	170	225	89,2
4	Ц+F-10 Build+ нано-SiO ₂ (У)	170	225	86,5
5	Ц+GROS-63 MR+ нано-SiO ₂ (У)	160	210	107,2

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

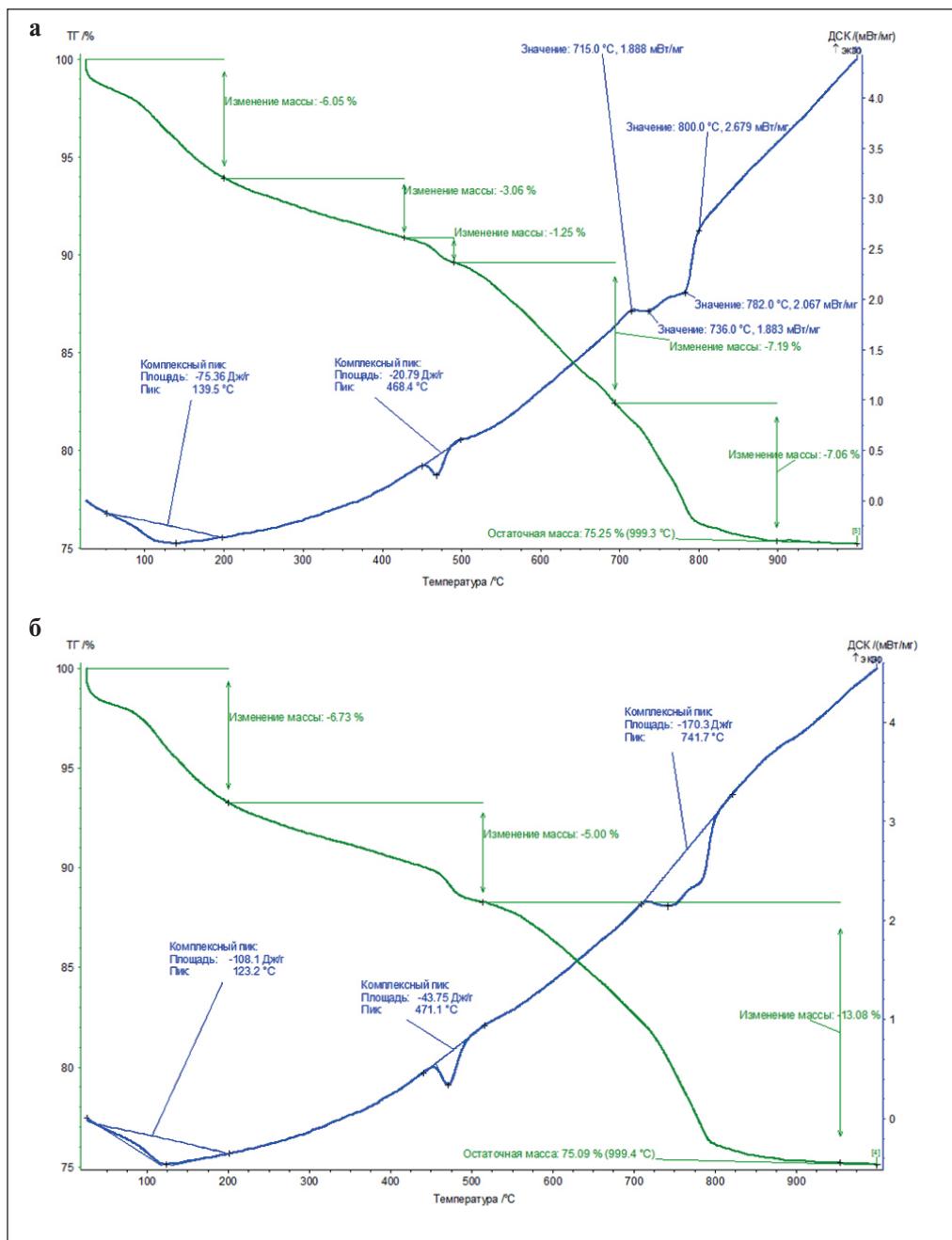


Рис. 6. Термограммы контрольного (а) и модифицированного (б) водной дисперсией УНТ GROS-63 MR (У)+нано-SiO₂ образцов цементного камня

полученных результатов влияния добавки на формирование структуры цементного камня проведен электронно-микроскопический анализ образцов (рис. 7).

Анализ данных, представленных на снимках, показывает, что введение комплексной добавки в цементную матрицу обеспечивает образование низкоосновных гидросиликатов кальция, стабильных высокоосновных гидросульфоалюминатов кальция с разросшейся игольчатой структурой, затягивающей поры.

Известно, что одним из свойств, присущих композиционным материалам, является полимасштабность. Это свойство позволяет условно рассматривать любой композиционный строительный материал как многослойное образование на микро-, мезо- и макроуровнях взаимодействия. Процессы, протекающие на каждом масштабном уровне, могут характеризоваться как высокой степенью автономности, так и взаимосвязанностью, подчиняясь одной цели – обеспечению требуемых эксплуатационных

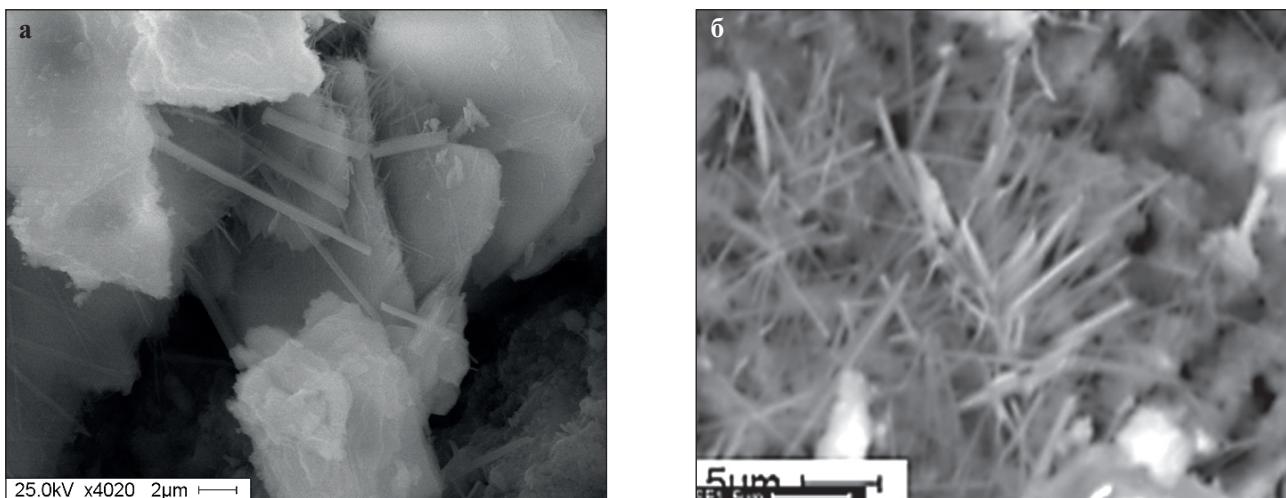


Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок контрольного образца цементного камня (а) (x4020) и модифицированного образца с добавкой GROS-63 MR (Y) + нано-SiO₂ (б) (x4000)

характеристик. Современная синергетика включает и другие принципы, применение которых в строительном материаловедении изучено недостаточно. Для изучения влияния комплексных добавок с УНТ и нано проводились исследования по оценке их влияния на свойства бетонных смесей.

Состав бетона был рассчитан методом межзерновой пустотности [21, 22]. Соотношение Ц:П (Щ) – 1:3,63. Все добавки вводились в процентах от массы цемента. Оптимальные процентные соотношения добавок были определены ранее. Добавка нано-SiO₂ предварительно перемешивалась с портландцементом и вводилась с сухими составляющими смеси. Водные дисперсии углеродных нанотрубок вводились в бетонную смесь с водой затворения. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 26633-2015 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия». Морозостойкость определялась в соответствии с ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости. Общие требования. Тяжелые, мелкозернистые,

легкие и плотные силикатные бетоны». Водонепроницаемость и открытая пористость по ГОСТ 12730.5 на приборе для определения воздухонепроницаемости – АГАМА-2Р.

Физико-механические характеристики контрольного мелкозернистого бетона и модифицированного добавками определялись в проектном возрасте твердения. В табл. 5 представлены физико-механические характеристики бетона.

Анализ данных, приведенных в табл., показал, что все используемые в работе добавки повышают реологические и эксплуатационные свойства бетонных смесей. Составы 2 и 4 существенно повышают марку по морозостойкости до 600 и 800 соответственно, что объясняется составом пластифицирующей добавки F-10. Прочность бетона в проектном возрасте твердения повышается на 19% (состав 2) и на 44% (состав 4) в сравнении с контрольным составом. Прочность при сжатии для составов 3 и 5 возрастает до 47 и 69% в сравнении с контрольным образцом. Подвижность бетонных смесей повышается

Таблица 5
Определение физико-механических свойств бетона

№	Состав	В/Ц	Прочность при сжатии (28 сут.), МПа	Водонепроницаемость, W	Морозостойкость, F	OK, см
1	Контрольный	0,42	36	W8	200	9
2	Ц+F-10 Build (Y)	0,4	43	W8	600	13
3	Ц+GROS-63 MR (Y)	0,37	53	W8	400	15
4	Ц+F-10 Build (Y) + наноSiO ₂	0,37	52	W10	800	16
5	Ц+GROS-63 MR (Y) + наноSiO ₂	0,36	61	W12	600	18

при введении всех используемых добавок. Наличие в бетонной смеси комплексной добавки играет роль микроярмирования, снижает водопотребность, и увеличивает подвижность, углеродные нанотрубки и нано-SiO₂ начинают работать наnanoуровне, и при взаимодействии с частицами цемента происходит образование низкоосновных гидросиликатов кальция, повышающих физико-механические характеристики затвердевшего бетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе результаты исследований показали возможность получения полифункциональных добавок, включающих разные по составу и способу производства нанокомпоненты, но проявляющих синергетический эффект.

Экспериментально установлен наиболее эффективный способ распределения наночастиц УНТ в водной среде и цементной матрице, заключающийся

в высокоскоростном перемешивании в бисерной мельнице УНТ с водным раствором пластификатора в течение 2 часов с последующей ультразвуковой обработкой (УЗДН-2Т) в течение 2 часов.

Показано, что эффективность взаимодействия УНТ, водных дисперсий пластификаторов и нано-SiO₂ зависит от состава ПАВ. Пластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов лучше взаимодействуют с УНТ и нано-SiO₂. Их эффективность подтверждается результатами физико-химических исследований, улучшением реологических характеристик бетонных смесей с комплексными добавками и повышением эксплуатационных характеристик затвердевшего бетона. Введение комплексных добавок позволяет направленно активизировать гидратационные процессы, влиять на структуру цементного камня и бетона, фазовый состав и его пористость за счет увеличения степени гидратации основных клинкерных минералов и формирования более стабильных гидратных фаз.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Береговой В.А., Снадин Е.В., Иноземцев А.С., Пилипенко А.С. Высокофункциональные бетоны для станкостроения с применением nano- и микромасштабных сырьевых компонентов // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 3. С. 200–210. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-200-210>. – EDN: HGNZWR.
2. Ильина В.Н., Ильин С.В., Гафарова В.А., Кузеев И.Р. Влияние наноуглеродных наполнителей на свойства композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 3. С. 228–237. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-3-228-237>. – EDN: DMAYTS.
3. Drexler K.E., Peterson C., Pergamit G. *Unbounding the future: the nanotechnology revolution*. New York: William Morrow; 1991.
4. Scrivener K.L. Nanotechnology and cementitious materials. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Prague: Czech Republic; 2009: 37–42.
5. Chong K.P., Garboczi E.J. Smart and designer structural material systems. *Prog Struct Mat Eng*. 2002;4:417–30.
6. Garboczi E.J., Bentz D.P. Modelling of the microstructure and transport properties of concrete. *Construct Build Mater*. 1996;10(5):293–300.
7. Сахаров Г.П. О краткосрочной перспективе нанотехнологий в производстве строительных материалов и изделий // Технологии бетонов. 2009. № 4. Ч.1. С. 65–67.
8. Баженов Ю.М., Королев Е.В. Нанотехнология и наномодифицирование в строительном материаловедении. Зарубежный и отечественный опыт // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2007. № 2. С. 16–19.
9. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Мороз М.Н. [и др.] Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов // Строительные материалы. 2014. № 5. С. 88–91.
10. Космачев П.В., Власов В.А., Копаница Н.О., Скрипникова Н.К., Демьяненко О.В. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 4. С. 139–146.
11. Копаница Н.О., Саркисов Ю.С., Демьяненко О.В., Горшкова А.В. Цементные композиции, модифицированные комбинированными нанодисперсными добавками // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 4. С. 101–106
12. Моделирование структурного состояния аморфного таркосила / Ю.А. Абзаев, Н.О. Копаница, В.А. Клименов, Ю.С. Саркисов, Н.П. Горленко, О.В. Демьяненко, А.П. Завьялов // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. № 3 (50). С. 121–133.
13. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Samchenko S.V., Kozlova I.V., Lukyanova N.A. Influence of Activation Methods on the Structural and Technological Characteristics of Nanomodified Cement Compositions. *Nanotechnologies in Construction*. 2022;14(6):481–492. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492>. – EDN: PFYSQZ.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

14. Urushanova LA, Lkhasaranov SA, Bardakhanov SP. *Build Mater.* 2014;852–55.
15. Scrivener KL, Kirkpatrick RJ. Innovation in use and research on cementitious material. *Cem Concr Res.* 2008;38(2):128–36.
16. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении / С.П. Бардаханов, А.И. Корчагин, Н.К. Куксанов, А.В. Лаврухин, Р.А. Салимов, С.Н. Фадеев, В.В. Черепков // Доклады Академии Наук. 2006. Т. 409. № 3. С. 320–323.
17. Космачев П.В. Получение наноразмерного диоксида кремния плазменно-дуговым методом из высококремнеземистого природного сырья: диссертация канд. техн. наук: 01.04.07. Томск, 2018. 141 с.
18. Kim H., Lee S., Moon H. Strength properties and durability aspects of high strength concrete using Korean metakaolin. *Construction and Building Materials Journal.* 2007;1:128 p.
19. Ji T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cem Concr Res.* 2005;35:1943–1947.
20. Sanchez F., Zhang L., Ince C. *Multi-scale performance and durability of carbon nanofiber/cement composites.* In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague: Czech Republic; 2009.
21. Кудяков А.И., Смирнов А.Г., Петров Г.Г., Душенин Н.П. Проектирование и использование заполнителя с оптимальной межзерновой пустотностью в бетоне // Изв. вузов. Строительство и архитектура. 1987. № 7. С. 135–138.
22. Кудяков А.И., Симакова А.С., Кондратенко В.А., Стешенко 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.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Копаница Наталья Олеговна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, koranitsa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0991-8550>

Демьяненко Ольга Викторовна – кандидат технических наук, доцент кафедры металлических и деревянных конструкций, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, demyanenko.olga.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0391-808X>

Куликова Анжелика Андреевна – аспирант кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, lika.panda.19@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6723-0084>

Бурянов Александр Фёдорович – доктор технических наук, доцент, консультант кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, rga-service@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3331-9443>

Лукьянова Надежда Алексеевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, galcevanadezda@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2014-6739>

Соловьев Вадим Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, s_vadim_g@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9446-0689>

ВКЛАД АВТОРОВ

Копаница Н.О. – научное руководство; постановка целей и задач исследования; разработка методологии исследований; анализ результатов исследований.

Демьяненко О.В. – литературный обзор; проведение экспериментальной части исследования; обработка результатов; написание исходного текста.

Куликова А.А. – проведение экспериментальной части исследования; обработка результатов; графическое и табличное оформление результатов.

Бурянов А.Ф. – разработка методологии исследований; анализ результатов исследований; формирование итоговых выводов.

Лукьянова Н.А. – литературный обзор; обработка и интерпретация результатов исследований; доработка текста.

Соловьев В.Г. – проведение экспериментальной части исследования; обработка и интерпретация результатов исследований.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 01.09.2023; одобрена после рецензирования 03.10.2023; принята к публикации 06.10.2023.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-453-464>

CC BY 4.0

Complementary improvement of technological characteristics of asphalt concrete road surfaces using macromolecular nanocomposites

Anton O. Glazachev , Olga V. Ivanova* , Dmitry A. Sinitzin , Ranis M. Akhmetshin 

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

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

ABSTRACT: **Introduction.** The issue of enhancing the long-term performance of asphalt concrete pavement on highways is not entirely addressed by conventional solutions, such as improving the choice of material composition and refining the production process for bitumen binders and mineral filler compounds. One of the most promising ways to improve the performance and durability of asphalt concrete is the complementary modification of bitumen and road-concrete nanocompositions with thermoplastic and elastic polymers. **Methods and materials.** Bitumen binders are assessed employing suitable methodologies to determine the following technological parameters: extensibility, softening temperature, brittleness, elasticity, and so forth. Asphaltenes of bitumen binders are the most important structure-forming component and form associated nanoclusters with sizes of 15–200 nm. Thermoplastic block copolymers are introduced into the composition of bitumen binders in granular form (chips) or melted form. Additionally, compatibilizers are used to improve the compatibility of complementary copolymers in bitumen binders. The quality of the finished asphalt concrete composition is significantly affected by the characteristics of the main components: mineral powder, sand, crushed stone, bitumen binder and macromolecular nano-additives, as well as by optimal process modes: mixing temperature, etc. **Results.** The complementary interaction of supramolecular associations of asphaltenes and fragments of macromolecules of polymer nanocomposites ensures the formation of Van der Waals bonds due to spatial mutual correspondence. The introduction of polymer nanomodifiers leads to an increase in the softening temperature and a decrease in the brittleness temperature of bitumen binders due to the formation of sufficiently stable supramolecular complexes. **Discussion.** Synergistic nanoadditives of complementary macromolecules into the bitumen binder provides a fewfold increase in the adhesion of the bitumen composition and the mineral components, as well as a noticeable increase of the temperature range for plasticity and deformability. Asphalt concrete coatings with polymer-bitumen binders increase the operability of the roadway and resistance to the formation of plastic flow deformations (shifts, ruts) at high and low temperatures. **Conclusion.** Bitumen binders of asphalt road concrete, which have been modified with polymer nanocomposites, have higher adhesion, an extended range of thermoplasticity and water resistance.

KEYWORDS: asphalt concrete coating, polymer nanocomposite, complementary interaction, quality management, polymer-bitumen binder, nanostructural modifier.

ACKNOWLEDGEMENTS: The work was carried out as part of the academic strategic leadership program "Priority 2030".

FOR CITATION: Glazachev A.O., Ivanova O.V., Sinitzin D.A., Akhmetshin R.M. Complementary improvement of technological characteristics of asphalt concrete road surfaces using macromolecular nanocomposites. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(5): 453–464. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-453-464>. – EDN: YXAYKH.

INTRODUCTION

An increase in the intensity and load of automobile traffic on the main highways of Russia and Bashkortostan leads to rapid deformative destruction of asphalt concrete pavements. One of the significant reasons for the premature destruction of the upper layers of asphalt concrete road surfaces with sharp temperature fluctuations

is the formation of microcracks with subsequent erosive peeling and the increasing formation of defects (potholes with a depth of more than 3 cm, etc.) [1–4]. A decrease in the water and frost resistance of asphalt concrete and, as a result, a reduction in the operating time is also due to a lessening in the adhesion of bitumen binders to the surface of mineral aggregates. The elaboration of new technological solutions for the multi-tonnage production

of bitumen nano-binding materials and the increase in their operational life are an urgent direction of the implementation of the national project “Safe and high-quality roads” of the Russian Federation.

To increase the service life of asphalt concrete road coverings, bitumen composite binders have been improvement, among which polymer-bitumen compositions should be especially distinguished [5, 6]. Asphalt concrete mixtures with polymer-bitumen binders increase the performance of roadway coatings and resistance to the formation of plastic deformations (shifts, ruts) at high and low temperatures. The optimal choice of asphalt concrete composition and the ability to effectively resist real operational loads without breaking the continuity of the coating depend on the category of the highway and the climatic conditions of the region.

The purpose of this article is to study the use of polymer nanocomposites for technologically enhancing the parameters of the operational resistance of asphalt concrete road surfaces.

METHODS AND MATERIALS

Asphalt concrete is an optimally selected and mixed in a heated state mixture of mineral materials and bitumen – road surfaces is classified according to a certain list of technological parameters, each of which affects the physical and mechanical characteristics, functional condition and durability [7]. Asphalt concrete road surfaces are

divided according to the following main parameters: type of aggregate (multicomponent composition); temperature of manufacture and laying; porosity; brand, etc.

Petroleum bitumen is the most widely used binder in road construction, as it prevails over analogues in terms of availability, cost, and efficiency. The technological durability of bitumen binders in asphalt concrete is directly related to the nanodisperse microstructure, due to the quantitative ratio of the main components: oils (aromatic, naphthenic and paraffin hydrocarbons with a molar mass of ≈ 500 – 1500 g/mol), oligomeric resins and macrocyclic asphaltenes [8–10]. The chemical composition and ratio of oils, resins and asphaltenes in road bitumen varies quite a lot depending on the initial petroleum raw materials and the technology of vacuum oxidative processing of tar at petroleum refinery.

At temperatures of 120°C and above, asphaltenes are in a molecular dispersion state, and at lower temperatures they form associated supramolecular complexes (Fig. 1). Bituminous asphaltenes have an increased tendency to association due to intermolecular stacking π - π interactions and the formation of supramolecular liquid crystal nanostructures: aggregate fractal nanoclusters with sizes of 15–200 nm [11].

Asphaltenes of bitumen nano-binders due to their susceptibility to supramolecular complementary associations are the most important structure-forming component of asphalt concrete. Heterocyclic bitumen asphaltenes form supramolecular fractal nanostructures, which are a dis-

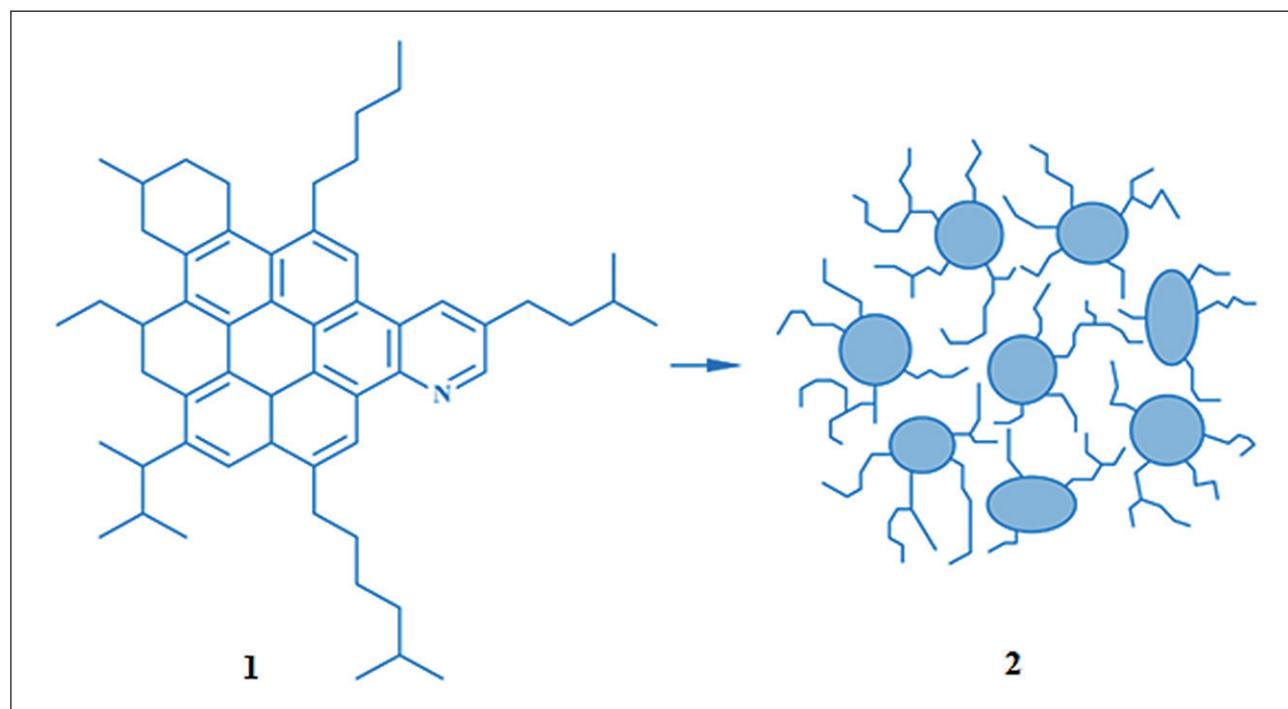


Fig. 1. Scheme of formation of associated complementary supramolecular complexes of bitumen asphaltenes:
1 – asphaltene; 2 – nanoaggregate cluster

shaped non-planar stack of polycyclic macromolecules with an interplane distance of ≈ 0.4 nm [12–15].

In building materials science, it is traditionally believed that the nanostructure of bitumen materials is a colloidal system in which fractal asphaltenes are dispersed, and the dispersion medium is oligomeric resins and hydrocarbon oils. Supramolecular bitumen asphaltenes are dispersed in the form of microparticles ranging in size from 18 to 20 microns, which are surrounded by molecular shells of heavy resins and oils with decreasing density.

Asphalt concrete road covering is a compacted composite material made by mixing mineral components (sand, crushed stone) of optimal dimensions, aggregated with bitumen (no more than 10–15% by mass). With an optimal ratio of bitumen and aggregates, the bitumen binder – complementary matrix is in an adsorbed state on the rough surface of the particles of finely ground mineral powders. Weak adhesion of bitumen binders to the surface of mineral fillers leads to premature destruction of asphalt concrete road covering.

The mineral frame of asphalt concrete forms a mixture of mineral powder (a material obtained by grinding carbonate – limestones and dolomites or non-carbonate rocks, or from solid industrial waste), sand and crushed stone with an appropriate granulometric composition according to GOST 32761-2014 “Public roads. Mineral powder. Technical requirements” and GOST 33029-2014 “Public roads. Crushed stone and gravel from rocks. Determination of granulometric composition”.

The basic requirements for mineral powder are normalized according to the following indicators: grain composition (smaller than 2 mm; 0.125 mm and 0.063 mm), porosity, etc. The grain (granulometric) composition of the mineral part of asphalt-concrete crushed stone-mastic mixtures is determined on sieves with nominal cell sizes: 0.063; 0.125; 0.25; 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 5.6; 8.0; 11.2; 16.0; 22.4; 31.5 mm. Mineral powder is made most often in the production of activated (with additives of surfactants) to enhance the complementary effect; activated mineral powders are predominantly hydrophobic. One of the methods of activation of mineral powders during technological grinding is the physico-chemical treatment of their surface, carried out by anion-active surfactants from fat processing waste [16].

The calculation of the optimal ratio of mineral components: crushed stone (gravel), sand, mineral powder should provide the established grain content of large and small fractions in the total composition of aggregates, which ensures durability (at the same time strength, efficiency) of the road surface. The structure of the granulometric (grain) part is limited by the limiting curves (Fig. 2) of the permissible amount of the projected grain fraction; as a result, the performance indicators of the main characteristics of asphalt concrete of the corresponding brand will meet technical standards.

Asphalt concrete mixtures, depending on the filler, are divided into crushed stone, gravel, sand; by density – into high-density (residual porosity from 1.0% to 2.5%), dense (residual porosity over 2.5% to 5.0%), porous, highly porous. The main component of fine-grained asphalt concrete for the device of the upper layer of the road surface is crushed stone with a fraction of up to 20 mm. Crushed stone (gravel) dense asphalt concrete, depending on the content of crushed stone (gravel) in them, are divided into several types, for example, type B (crushed stone content from 40% to 50%). For mixtures of type B, the content of crushed stone grains of plate and needle shape should be no more than 25% by weight.

In accordance with GOST R 58406.1-2020 “Public roads. Mixtures of crushed stone-mastic asphalt concrete and asphalt concrete. Technical conditions” requirements for asphalt concrete are presented according to indicators characterizing the parameters of the structure (residual porosity, porosity of the mineral part, water saturation), physical and mechanical properties in terms of strength parameters (compression at temperatures of 20°C and 50°C and tensile strength when split at a temperature of 0°C) and shear stability (coefficient of internal friction and coupling during shear deformation).

Tests of asphalt concrete road covering include a number of methods that control the technological properties of bitumen-mineral compositions. The physical and mechanical characteristics of bitumen binders are evaluated using the following indicators: extensibility, softening temperature and brittleness, elasticity, as they determine most of the technological parameters of asphalt road concrete. The study of the rheological properties of bitumen (in particular, the dynamic viscosity at 60°C) with polymer nanoadditives allows us to evaluate their effect on the structure of the asphalt concrete mixture, choose the optimal combination and dosage, obtain asphalt concrete mixtures with the required characteristics: resistance of asphalt concrete road surfaces to rutting, increased compaction at low temperatures.

To expand the range of plasticity and temperature range of the use of bitumen binders, enhance adhesion and roughness in asphalt concrete, their modification is used, which consists in the introduction of various nano-additives. Block copolymer styrene-butadiene-styrene, atactic polypropylene, isotactic polypropylene, etc. can be used as macromolecular improvers of technological characteristics of asphalt concrete road covering [17–20].

The operative addition of modifying polymer nanocomposites to the composition of bitumen compositions is an effective method of complementary improvement of the physical and mechanical characteristics of bitumen and increasing the durability of road surfaces. Complementary (mutually corresponding) interaction of fragments of macromolecules of polymer nanocomposites and supramolecular associations of asphaltenes ensures

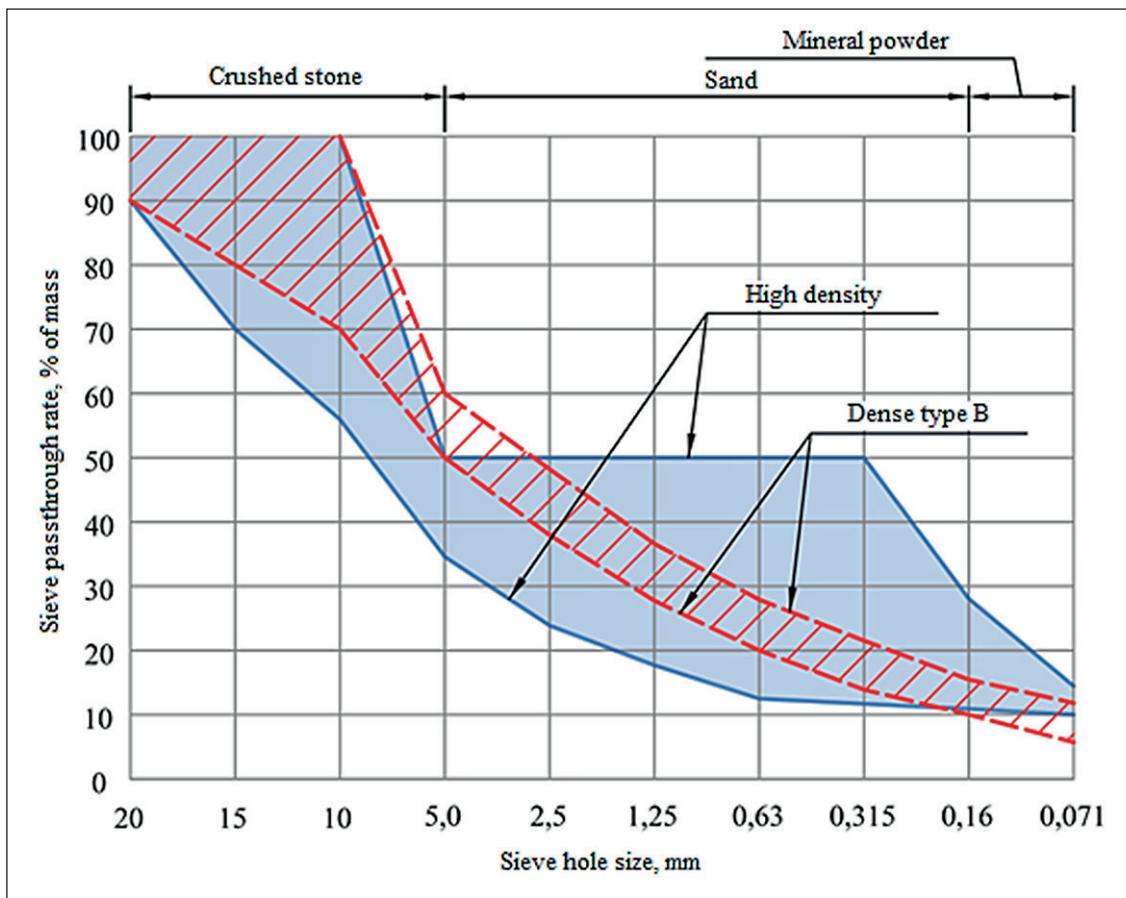


Fig. 2. Design of the granulometric composition of the mineral components of the upper layer of the road surface based on the limit curves of fine-grained asphalt concrete

the formation of Van der Waals bonds due to spatial mutual arrangement.

The scheme of the method of preparation of bitumen modified nano-binder: petroleum road bitumen (PRB) of the 70/100 brand was heated to 170–180°C while stirring in hydrodynamic mixers at a speed of 140–150 rotations/min. Next, a styrene-butadiene copolymer of 4% (by weight) was added; then the speed was increased to 700–800 rotations/min and mixed for 50–60 minutes until a homogeneous polymer-bitumen nanocomposition was obtained. The elasticity index of macromolecular-bitumen nanocompositions was determined using a ductilometer by finding the extensibility of a modified nano-binder at a temperature of +25°C and 0°C; elasticity at +25°C characterizes the technological characteristics of a three-dimensional nanoset, and at 0°C performance at low temperatures.

As macromolecular nanocomposites, often used to improve the frost resistance of thermoelastic characteristics of bitumen, it should be noted the use of complementary compatible styrene-butadiene rubber copolymers of a dendrimer branched structure [21]. Elastic butadiene and rigid styrene blocks can polymerize in the form

of various copolymers, and rigid polystyrene domains with dimensions of 350–700 nm perform the function of vulcanization nanoset nodes in the macromolecule and enhance the synergistic effect.

Styrene-butadiene nanocomposite copolymers with a molar mass of $\approx 10^5$ combine well enough with bitumen road binders due to the swelling of bitumen binder in naphthenic aromatic hydrocarbons and partial dissolution at a temperature of 175°C [22]. Thermoplastic block copolymers are introduced into the composition of bitumen binders in granular form (crumbs) or melt, and plasticizers are used to improve the compatibility of modifying copolymers and bitumen binders: industrial oils, oil tar, interfacial compatibilizers, etc. Optimal selection of the group chemical composition of compounded road bitumen ensures the formation of a nanodisperse structure of bitumen of the “sol-gel” type [23].

During the preparation of asphalt concrete improved with polymer nanomodifiers, the technological process is constantly monitored and samples of asphalt concrete coatings are tested. Effective digital control of parameters in the automated control system for the production of asphalt concrete mixture [24] allows us to develop the

optimal possibility for the operation of the technological line. The characteristics of the main components: sand, crushed stone, mineral powder, complementary bitumen binder and macromolecular nano-additives, as well as the parameters of the technological process are taken into account as criteria for managing the quality of the finished asphalt concrete mixture. Various types of asphalt concrete for the creation of road surfaces differ in the composition of complementary raw materials, manufacturing technology and physical and mechanical characteristics.

Vectors of complementary improvement of road asphalt concrete compositions with various additives are aimed at providing self-healing of microcracks of the pavement, self-cleaning of winter snow and ice deposits [25]. Temperature stability is characterized by the ability of asphalt concrete to withstand temperature changes: thermoplastic asphalt concrete transforms thermomechanical properties more smoothly from plastic (at high temperatures) to brittle (at low temperatures) and stability to shear deformations and cracking.

The most easily reproducible indicators of temperature stability are the values of the compressive strength of asphalt concrete at temperatures of +50°C, +20°C and 0°C. In accordance with the requirements of GOST 9128-2009 "Mixtures of asphalt road, airfield and asphalt concrete. Technical conditions" the minimum value of this indicator at +50°C not less than 0.9 MPa (characterizes the ability of asphalt concrete to withstand shear deformations), and the maximum is not more than 12 MPa at 0°C.

The bitumen binder is tested for adhesion to the surface of crushed stone – a complementary mineral component, with the adhesion of the bitumen binder below four points, an adhesive thermostable additive in the amount of 0.3–0.5% is additionally used. Granulated or non-granulated cellulose fiber is used as stabilizing nanoadditives and modifiers of crushed stone-mastic asphalt concrete.

RESULTS

The complementary supramolecular spatial grid formed in bitumen with the participation of styrene-butadiene nanocomposite copolymers gives sufficiently high strength, heat resistance and the ability to highly elastic deformations [26] to asphalt concrete road surfaces in the temperature range from –80°C to +90°C; this is especially noticeable in conditions of increasing traffic intensity of heavy-duty vehicles. It should be noted that for the production of modified polymer-bitumen binders, it is necessary to increase the adhesion characteristics to the surface of complementary mineral fillers. High adhesion rates indicate the ability of modified bitumen to remain on the surface of filling materials under the destructive effect of water molecules on them.

In the dispersion medium of bitumen binders, macromolecular nanomodifiers form a three-dimensional nanoset and significantly dramatically increase elasticity, which characterizes the ability of the binder to reversible, elastic deformations; also, at the same time, the brittleness temperature decreases and the softening temperature increases. Road bitumen must have the necessary adhesion to the surface of fillers to ensure the required coefficient of long-term water resistance and long-term operation of asphalt concrete pavement without erosion [27]. The activation of the mineral powder of the asphalt concrete mixture affects the complementary factors of the structure formation of the road composition. When the bitumen binder is mixed with microparticles of mineral powder, fractal chemisorption of asphaltene nanoclusters occurs on the rough surface of the mineral component under the action of complementary intermolecular interactions.

Complementary, spatially complementary macromolecules containing functional groups due to Van der Waals, hydrogen, hydrophobic, ion-dipole and electrostatic interactions leads to the emergence of a sufficiently large number of intermolecular bonds that determine the dynamism of supramolecular structure formation [28] of asphalt concrete coatings. For the technological production of the required bitumen-polymer nano-binder, 3–5% styrene-butadiene nanocomposite, 0.5–1% adhesive nano-additive – interfacial compatibilizer and 4–5% plasticizing component are introduced into bitumen (Fig. 3).

The crack resistance of asphalt concrete roadway significantly depends on the ability of bitumen nanobinders to be operated in the zone of reversible deformations. The most dominant factor in the appearance and growth of microcracks in the asphalt concrete coating under the combined action of mechanical loads, temperature fluctuations and aggressive media is the diffusion of destructive agents into the contact zone between the mineral filler and the film of the bitumen nanobinder.

As a result of the complementary modification of petroleum road bitumen by macromolecules, asphalt polymer concretes capable of resisting rutting, fatigue failure, crack resistance and thermal oxidation are produced. It should also be noted that glass fibers, polymer fibers and modified divinyl-styrene thermoplastics of tree-like structure are used as fillers to ensure increased resistance to shear and cracking of asphalt concrete coatings [29]. Adhesive polymer additives facilitate the formation of strong complementary bonds between bitumen binder and mechano-activated mineral fillers, reduce erosive peeling and enhance waterproofing characteristics.

The main disadvantages of bitumen are atmospheric thermooxidative aging and, more importantly, low deformation stability in the operating temperature range: glass formation and embrittlement in the autumn-winter period and flow (melting, rutting, etc.) in the summer season. The physico-chemical reasons for the technologi-

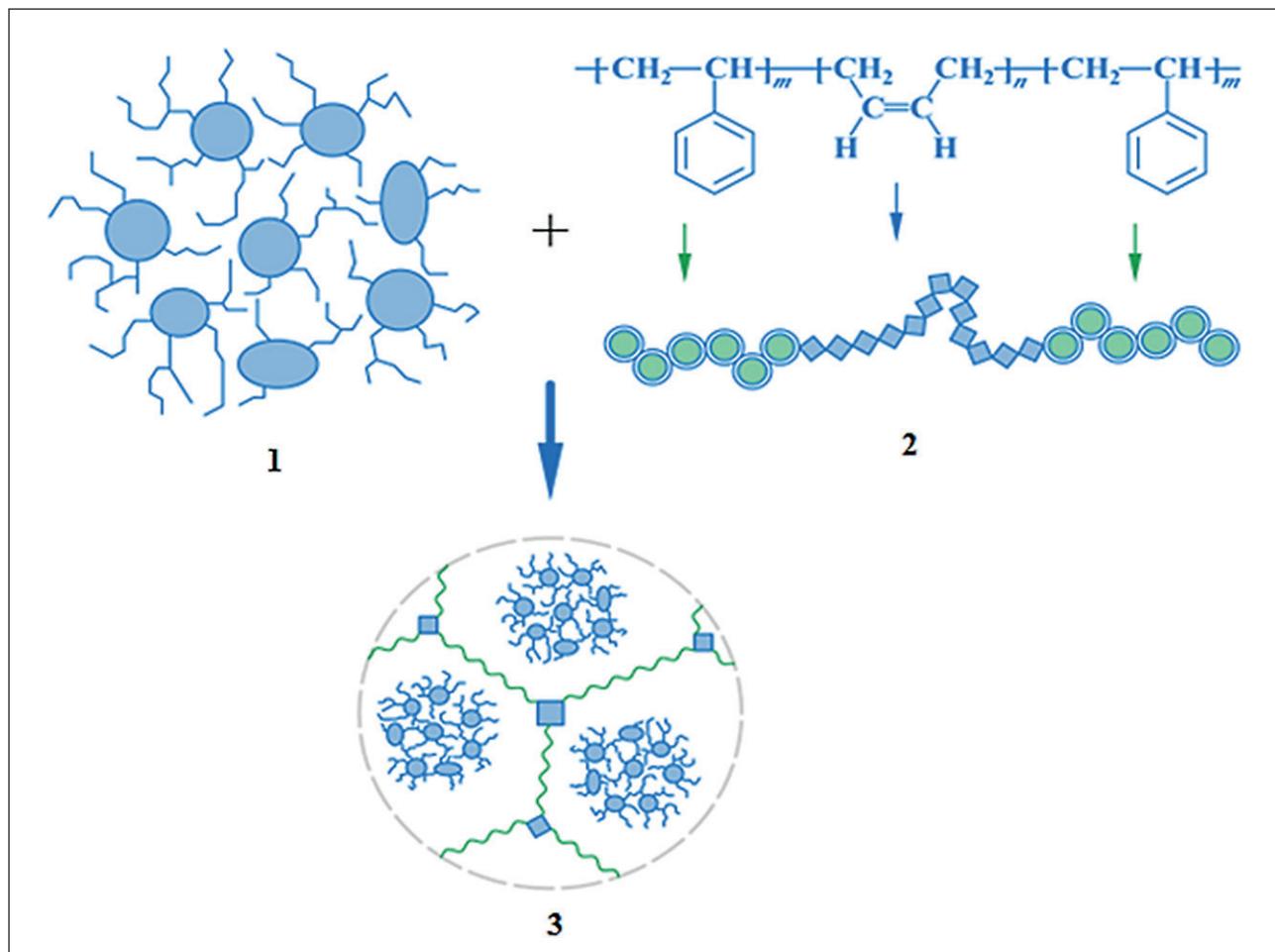


Fig. 3. Microstructure diagram of bitumen binders modified with styrene-butadiene copolymers: 1 – bitumen nanoaggregate cluster; 2 – macromolecule of styrene-butadiene copolymer; 3 – polymer-bitumen nano-binder

cal defects of asphalt concrete coatings are the dispersed structure of bitumen: the practical absence of macro-molecular compounds: asphaltenes are polycyclic solid products, and maltenes (resins and oils) are oligomers with a molecular weight of more than 2500–3000, which only predetermine the viscous deformations of bitumen nanobinders in a narrow temperature range. Widely used bitumen modifiers – butadiene-styrene block copolymers when introduced into a bitumen binder [30] do not completely solve the problem of its susceptibility to atmospheric aging due to the large number of double bonds in the macromolecule; a common disadvantage of such compositions is their delamination under the action of different densities of bitumen and polymers.

The initial petroleum bitumen of the PRB 60/90 brand does not fully meet the requirements of GOST: needle penetration depth (penetration), 0.1 mm (at 25°C) – 61 (requirement 61–90); softening temperature along the ring and ball, °C – 43 (requirement not lower than 47); extensibility, cm (at 25°C) – 124 (requirement at least 55); brittleness temperature, °C – minus 17 (the

requirement is not higher than minus 15). Bitumen of the PRB 60/90 brand was modified by adding 1% crushed PET and 0.4% complementary nanoadditive, which made it possible to obtain a high-quality analogue of the PRB 130/200 brand that meets regulatory requirements: needle penetration depth, 0.1 mm (at 25°C) – 152 (when required. 131–200); softening temperature for the ring and ball, °C – 41.2 (when required. not lower than 40); extensibility, cm (at 25°C) – 94.7 (when required. at least 70); brittleness temperature, °C – minus 28 (if required. not higher than minus 18).

Another promising approach to complementary improvement of macromolecular nanocomposites technological characteristics of asphalt concrete road surfaces is the modification of bitumen with reactive additives: such modifiers can be introduced in smaller quantities, and the resulting compositions do not delaminate. For example, “Elvaloy” (produced by Du Pont) is a thermosetting copolymer of ethylene with butylacrylate and difunctional glycidyl methacrylate. As a result of the modifying use of “Elvaloy”, a physicochemical reaction occurs between

the epoxy group of glycidyl methacrylate and the carboxyl groups of asphaltenes [31]. The addition of a small amount of 1–1.5% “Elvaloy” to the bitumen binder PRB 90/130 increases elasticity from 60% to 90%, and also leads to an increase in the softening temperature of the bitumen binder, as well as significantly increases cohesion and increases adhesion with mineral components of asphalt concrete.

DISCUSSION

Asphalt concrete is a nanocomposite based on mineral particles of different sizes aggregated with bitumen (not exceeding 10% of the mass of the material), the properties of which determine the majority of physical and mechanical indicators of the road surface. Bitumen binders manifest themselves as typical petroleum nanodisperse systems, the adhesive characteristics of which are determined by nanostructured particles – asphaltenes of the dispersed phase. The content of the components of the asphalt concrete mixture is strictly regulated by the requirements of GOST, depending on the working conditions of the road surface.

The main binder component of road surfaces – bitumen has a number of significant disadvantages: too narrow plasticity interval and a low set of technological

parameters necessary to create high-quality roads, especially at temperatures below zero [32]. Macromolecular complementary nanomodifiers of asphalt concrete compositions should also have a sufficiently high temperature resistance (above the flow temperature of bitumen) up to 180–200°C. Bitumen binders at all stages of the life cycle: in the process of manufacturing, storage, transportation and as part of asphalt concrete road surfaces are exposed to significant physico-chemical, mechanical and thermal oxidative effects [33].

Therefore, there is an urgent need to improve the properties of road bitumen by introducing modifying nano-additives, inhibitors of thermo-oxidative aging into it. Polymer-bituminous nano-binders (styrene-butadiene-styrene 2–3% by weight) simultaneously with a coagulation “frame” of supramacrocyclic asphaltenes contain an elastic nanoset of macromolecular block copolymers.

It should be noted that the adhesive interphase processes occurring on the surface of mineral powder grains during its interaction with bitumen have a decisive influence on the technological characteristics of asphalt concrete coatings (Fig. 4). Deformative destruction along the contact interphase zone often occurs due to the low cohesive strength of the macromolecular bitumen microfilm and insufficient adhesion of the bitumen material to the surface of the mineral components of asphalt con-

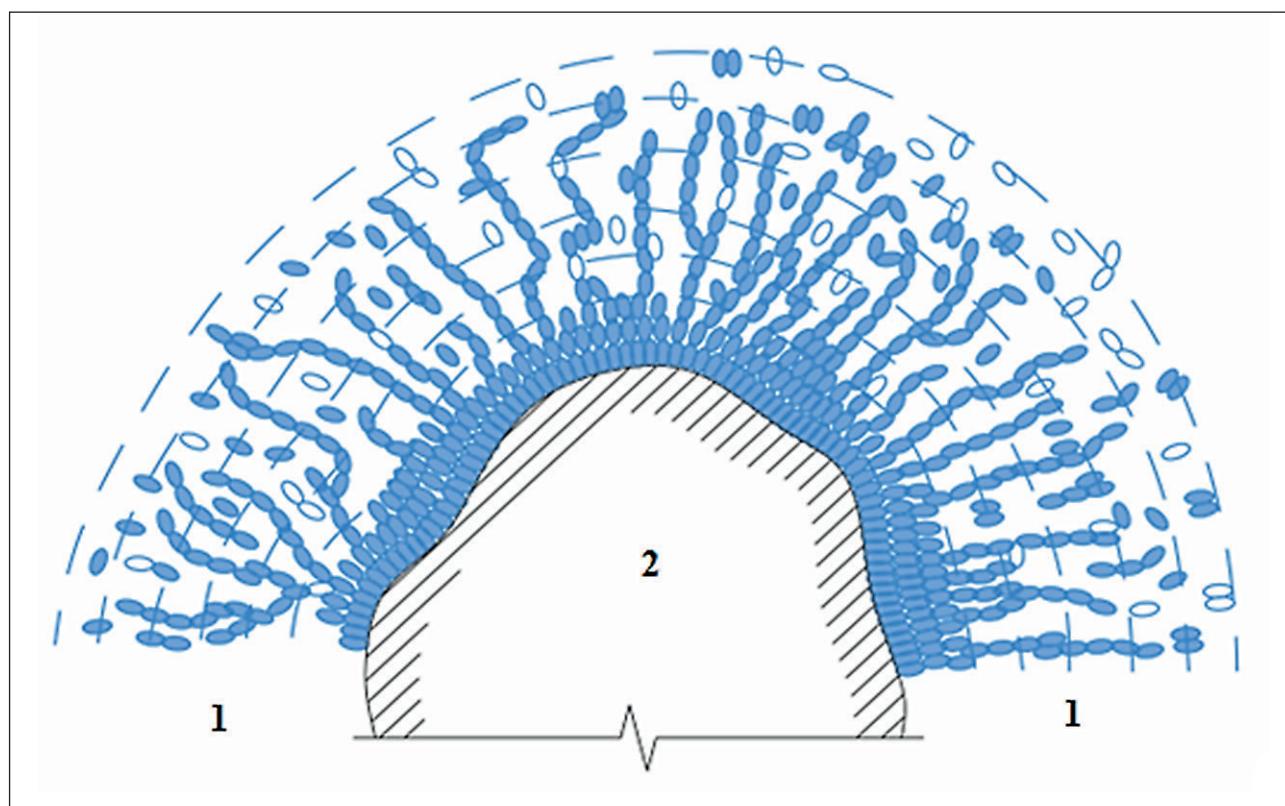


Fig. 4. Diagram of the interphase complementary interaction of the bitumen-polymer binder (1) with the surface of the mineral filler (2)

crete. The introduction of modifiers into bitumen should provide an increase in the complementary adhesion of the bitumen binder to the mineral components by several times, as well as a noticeable increase in the temperature range of plasticity and deformability.

A number of technical and economic requirements are imposed on polymer components used for the modification improvement of road bitumen: good compatibility with bitumen; a wide temperature range of high elasticity from -60°C to $+100^{\circ}\text{C}$; low cost. Physico-mechanical and rheological characteristics of asphalt concrete road surfaces largely depend on the quality and ratio of bitumen and mineral components. During the preparation and transportation of asphalt concrete mixtures, in addition to the effect of elevated temperature ($170\text{--}200^{\circ}\text{C}$), they are influenced by interphase surface phenomena in the boundary layers of the contact of the binder and mineral filler, and in the asphalt concrete of the modern roadbed, various climatic and physico-mechanical influences.

In case of violations of the manufacturing technology of asphalt concrete compositions, water molecules penetrate the interfacial surface between bitumen and mineral material and destroy the adhesive bonds in the laid road surfaces. The result of the action of encapsulated nanomodifiers [34] is a demanded increase in the technical and operational characteristics of asphalt concrete; the same effect is achieved when structuring a bitumen nanofacial at the interface. In this case, the complementary effect is achieved by reducing the bitumen content in the asphalt concrete mixture with an ordered arrangement of mineral powder particles. Unlike the modification of asphalt concrete, where the nanostructure self-organizes due to the introduction of modifiers, when structuring the asphalt binder, the ordering of the structure is realized by mechanical action on the particles of the filling material during the rolling of mineral granules.

The optimized mode of movement of ground vehicles and the technical category are the criteria for choosing a complementary type of asphalt concrete that provides shear stability and roughness of the road surface. The recommended applications of various asphalt concretes are the main factors in the use of permissible types and grades of asphalt concrete; the grade of asphalt concrete mixture rises with an increase in the road category and deterioration of road and climatic conditions. So, for sections of the highway with regular braking and stopping of vehicles, asphalt concrete mixtures with a high content of crushed stone and the use of crushed sand are chosen.

It should be noted that in the process of asphalt concrete roadway construction and during its formation, complementary quality management of road construction is very important: careful control of the alignment and density of the soil base; the correctness of the installation of side stones (curbs), lattices and manholes of wells of engineering and underground networks; uniformity

of the thickness of the asphalt concrete layer taking into account the compaction coefficient; compliance of transverse and longitudinal slopes with the highway project, etc. So, for effective control of the assessment of the quality of asphalt concrete pavement, samples are taken: cuttings and cores are no closer than 1.5 m from the side stone; it should be noted that laboratory samples are taken no earlier than 3 days after the end of compaction and before the start of vehicle traffic at the rate of one sample per 3000 m^2 [35]. The normative thickness of the laid layer of asphalt concrete roadway is instrumentally controlled during the laying process with a metal probe with divisions; the required uniformity of the distribution of the layer to be laid and the quality of the finishing of the joints of adjacent strips are carefully checked with special devices (Fig. 5).

It should also be noted that road bitumen according to the complex of technological, operational, technical and economic indicators, until the last 20 years, generally satisfied consumers, and low durability was compensated by low cost, justifying the repair of asphalt concrete pavements. However, with the increase in petroleum and energy prices, on the one hand, and with the increase in the intensity of impacts on road surfaces, on the other (an increase in the axial load of cars and an increase in the intensity of their movement on highways), the economically feasible service life of asphalt-ton coatings began to exceed their actual durability.

In comparison with asphalt concrete on traditional petroleum bitumen, complementary polymersfalt concrete is characterized by less sensitivity to temperature changes, increased dynamic stability, shear resistance and track resistance, deformability at low temperatures, higher frost resistance. The service life of road surfaces using polymersfalt concrete exceeds the service life of asphalt concrete coatings using bitumen by 2–3 times according to a specially developed scale, including requirements for heavy transport loads. In 2021, more than 1 million tons of polymer-modified bitumen binders were used throughout Russia in the construction of new expressways.



Fig. 5. Control of asphalt concrete roadway laying using polymer-bitumen nanocompositions

Currently, the demanded advance of optimized formulations of bitumen nanoassemblers, adapted to the climatic conditions of the regions of the middle zone of Russia and the increasing intensity of motor traffic, is in demand. The uniform density of asphalt concrete mixtures, which is a complementary factor in enhancing the durability and stability of road surfaces, is achieved by continuously laying the composition in such a way that asphalt concrete does not segregate fractionally, and then is uniformly compacted by rollers [36].

Statistical analysis shows that in the Russian Federation, the volume of production of bitumen materials in 2022 amounted to about 7.7 million tons; at the same time, the technological capacities of Russian manufacturers already allow increasing production to 14.5 million tons. Traditional exporting partners and friendly countries of the Eurasian Economic Union continue to be interested in Russian bitumen. Within the framework of the Technical Regulations of the Customs Union (TR CU 014/2011), the construction of highways is carried out using innovative nanomaterials and technological control of road machinery and equipment [37, 38].

Digital nanotechnologies through the analysis of large databases make it possible to select the optimal composition of asphalt-concrete mixtures, artificial intelligence becomes a full-fledged participant in the creation of new formulations of bitumen nano-binders, the use of static sensing in 3D design of the construction of regional and federal highways, the management of road-building machines [39–41]. To solve the problem of abrasive wear and complementary improvement of macromolecular nanocomposites technological characteristics of asphalt concrete road surfaces, it is necessary to design compositions with large crushed stone (up to 60%) and the most dense microstructure. Innovative directions in the production of bitumen binders for complementary improvement of macromolecular nanocomposites technological characteristics of asphalt concrete drainage road surfaces is the transition to more voluminous and more dynamic tests.

In the ongoing projects of construction, reconstruction and maintenance of highways, it is necessary to work out the mechanism of import substitution of bitumen materials and the achievement of technological sovereignty in the renewal of road vehicles: graders, pavers, etc. It is planned in 2024 to put into effect GOST R “Public roads Petroleum bitumen binders. Brand selection rules”; the introduced standard will apply to the structural layers of asphalt concrete road surfaces, as well as establish a methodology for selecting bitumen binders acceptable for use in layers, taking into account the temperature conditions of asphalt concrete roadway operation and increasing transport loads.

In 2022, Russian enterprises produced more than 65 million tons of asphalt concrete mixtures; the Central

Federal District with a share of more than 28% became the leader in the production of asphalt concrete road and airfield mixtures in Russia in 2022; the Volga Federal District (over 18%) took the second place. The construction of domestic bitumen terminals in the Russian Federation for the complementary and stable functioning of asphalt concrete plants remains relevant. In the future, 2024–2030, the bitumen terminal should not only store and ship high-quality bitumen, but also produce it, i.e. transform into a production and logistics complex [42].

Road construction is one of the key sectors of the Russian economy designed to stabilize the country's forward movement in the face of aggressive sanctions and geopolitical turbulence. Sanctions restrictions that affected oil refining, supplies abroad to unfriendly countries, also affected the production of oil road bitumen. Vertically integrated companies “Rosneft”, “Gazprom” and others have technological capabilities to optimize the production technology of high-demand bitumen materials. In general, the implementation of the infrastructure transport strategy of Russia, within the framework of which the construction of trunk highways, for example, the M-12 Moscow-Nizhny Novgorod-Kazan with a subsequent extension to Yekaterinburg, will require an increase in the capacity of the domestic bitumen market: by 2033, according to an optimistic scenario, it will reach 8.5 million tons.

A general trend in the conditions of geopolitical retarding sanctions is the use of man-made waste in the production of asphalt concrete: slag, fly ash; various waste from the petroleum refining industry; artificial stone materials (expanded clay, and so on); used asphalt concrete, etc. [43, 44]. The recuperative use of bitumen-polymer recycled waste of soft roofs in the construction of highways is the optimal approach to solving environmental problems of our time [45]. Rubber-polymer-bitumen binders based on the use of rubber used tires are promising for nanostructural modification of bitumen and the construction of a draining asphalt concrete mixture [46, 47].

CONCLUSION

The addition of modifying polymer nanocomposites to bitumen compositions is an effective method of complementary synergistic improvement of the physical and mechanical characteristics of asphalt concrete. Bitumen with modifying macromolecular nanoadditives increase the durability of asphalt concrete coatings, the service life of roads increases by 2–3 times. Bitumen road asphalt concrete binders modified with polymer nanocomposites have higher adhesion and cohesion in the elastic-plastic state, a wide range of thermoplasticity, high elasticity from –60°C to +100°C.

REFERENCES

1. Kalgin Yu.I. *Road bitumen mineral materials based on modified bitumen*. Voronezh: VSU Publishing House; 2006.
2. Rudenskaya I.M., Rudensky A.V. *Organic binders for road construction*. Moscow: INFRA-M; 2010.
3. Tyukilina P.M., Gureev A.A., Tyshchenko V.A. *Production of petroleum road binders*. Moscow: Nedra; 2021.
4. Passek V.V., Velichko V.P., Andreev V.S. Prevention of longitudinal cracks in the asphalt concrete pavement of the roadway. *Science and technology in the road industry*. 2020; 1(91): 25–27.
5. Kotenko N.P., Shcherba Yu.S., Evforitsky A.S. Effect of polymer and functional additives on the properties of bitumen and asphalt-concrete. *Plastic masses*. 2019; 11–12: 47–49. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-11-12-47-49>
6. Porto M., Caputo P., Loise V., Rossi C.O., Eskandarsefat S, Teltayev B. Bitumen and bitumen modification: a review on latest advances. *Applied Sciences*. 2019; 9(4): 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>
7. Kirillov A.M., Zavyalov M.A. Interpretation of asphalt concrete properties in the road surface. *Construction materials*. 2015; 4: 87–92.
8. Grudnikov I.B. *Petroleum bitumen. Processes and production technologies*. Ufa: Publishing house SUE INHP RB; 2015.
9. Yartsev V.P., Erofeev A.V. *Operational properties and durability of bitumen-polymer composites*. Tambov: Publishing house of TSTU, 2014.
10. Usov B.A., Gorbunova T.N. Properties and modification of bitumen binders. *System technologies*. 2017; 22: 72–88.
11. Hortal A.R., Martínez-Haya B., Lobato M.D., Pedrosa J.M., Lago S. On the determination of molecular weight distributions of asphaltenes and their aggregates in laser desorption ionization experiments. *Journal of Mass Spectrometry*. 2006; 41(7): 960–968. <https://doi.org/10.1002/jms.1056>
12. Shutkova, S.A., Dolomatov, M.Y. Study of a supramolecular structure of continental type petroleum asphaltenes. *J. Struct. Chem.* 2017; 58(7): 1270–1274. <https://doi.org/10.1134/S0022476617070022>
13. Hassanzadeh M., Abdouss M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). *Heliyon*. 2022; 8(12): e12170. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12170>
14. Shutkova S.A., Dolmatov M.Yu. Investigation of the electronic and supramolecular structure of petroleum asphaltenes // *Russian electronic scientific journal*. 2021; 2(40): 106–120. <https://doi.org/10.31563/2308-9644-2021-40-2-106-120>
15. Khalikov R.M., Ivanova O.V., Glazachev A.O. Supramolecular improvement of technological parameters of asphalt concrete road surfaces by polymer nanocomposites. *Actual problems of engineering, natural sciences. and human sciences: Materials of the international conf*. Ufa: USPTU; 2022.
16. Bochkov N.N., Algebraistova N.K., Shepelev I.I., Zhizhaev A.M. Investigation of hydrophobicity of activated mineral powder using foam flotation. *Bulletin of Tomsk State University of Architecture and Civil Engineering*. 2015; 2(49): 194–203.
17. Haver S.V., Urcheva Yu.V., Syroezhko A.M., Vasiliev V.V. Influence of compatibility of petroleum bitumen and styrene-butadiene-styrene polymers on dispersion and performance characteristics of polymer-bitumen compositions // *Bulletin SPbGTI (TU)*. 2016; 36: 68–71.
18. Evdokimova N.G., Luneva N.N., Egorova N.A., Makhmutova A.R., Bayguzina Yu.A., Imangulova E.A. The selection of production technology of polymer-bitumen binders as an innovative nanobinders used in asphaltic concrete pavement. *Nanotechnologies in Construction*. 2018; 10(5): 20–37. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-20-37>
19. Rusakov M.N., Ismailov A. Styrene-butadiene-styrene polymers for road construction in the Russian Federation. *Construction of Unique Buildings and Structures*. 2020; 2(87): 23–40. <https://doi.org/10.18720/CUBS.87.3>
20. Khasanov M.F., Latypova Z.B., Khalikov R.M. Influence of thermodynamic factors on self-assembly of nanostructures of macromolecules. *In the world of scientific discoveries*. 2010; 4–10(10): 8–9.
21. Polyakov I.V., Barannikov M.V., Polyakov V.S. Modification of road bitumen with additives based on degraded polymers. *Chemical industry today*. 2021; 2: 46–49.
22. Nebratenko D.Yu., Lushnikov N.A. Polymer bitumen modifiers: styrene-butadiene thermoplastics and syndiotactic polybutadiene. *Bulletin of VSGUT*. 2022; 2(85): 78–86. https://doi.org/10.53980/24131997_2022_2_78
23. Evdokimova N.G., Egorova N.A., Sultanova D.P., Kunakkulova E.M., Serezhkina N.G. The formation of the sol-gel nanostructures of road bitumen by selecting chemical group composition. *Nanotechnologies in Construction*. 2019; 11(5): 512–525. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-5-512-525>
24. Pudovkin A.N., Khalikov R.M., Bulatov B.G., Sokolova V.V., Nedoseko I.V. Digital control of parameters in the automated control system for the production of asphalt concrete mixture. *Electrical and information complexes and systems*. 2021; 17(3–4): 103–113. <https://doi.org/10.17122/1999-5458-2021-17-3-4-103-113>

25. Ignatiev A.A. Additives in asphalt concrete. Literature review. *Bulletin of KGASU*. 2023; 1(63): 14–30. https://doi.org/10.52409/20731523_2023_1_14
26. Dong F., Yang P., Yu X., Jiang M., Wang S., Zu Y., Chen B., Wang J. Morphology, chemical reaction mechanism, and cross-linking degree of asphalt binder modified by SBS block co-polymer. *Construction and Building Materials*. 2023; 378: 131204. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131204>
27. Crucho J., Picado-Santos L., Neves J., Capitão S. A review of nanomaterials' effect on mechanical performance and aging of asphalt mixtures. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2019; 9(18): 3657. <https://doi.org/10.3390/app9183657>
28. Khalikov R.M., Vedernikova T.G., Sharipov R.A., Rashidova S.T., Borisov I.M. Synergetic dynamism of the formation of supramolecular structures of polymers. *Bulletin of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*. 2008; 51(11): 92–94.
29. Kalgin Yu.I., Komarov E.V. Modified styrene-butadiene thermoplastic and polymer additives for road construction. *News of universities. Construction*. 2020; 9(741): 58–67.
30. Kremenetskaya E.V., Goryachev M.V., Igoshin Yu.G., Korobitsyn A.Yu. Polymer-bitumen binder and method of its preparation. RU Patent No. 2412223. Publ. 20.02.2011.
31. Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimullin Yu.N., Khozin V.G. Modified bitumen binders for construction purposes. *Construction materials*. 2009; 8: 50–51.
32. Gorbatova V.N., Gordeeva I.V., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skii V.G., Egorov V. M. Effect of the active powder of discretely devulcanized rubber on bitumen properties at low temperatures. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15(1): 72–83. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-72-83>
33. Mamulat S.L., Mamulat Y.S. Actual problems of modification of bitumen binders to increase the service life of road surfaces. *Roads. Innovations in construction*. 2019; 80: 70–74.
34. Inozemtsev S.S., Korolev E.V. Including Self-healing of asphalt concrete using encapsulated modifier. *Construction materials*. 2022; 11: 58–69. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-808-11-58-69>
35. Grinevich N.A. *Designing the composition of road asphalt concrete*. Yekaterinburg: UGLTU; 2016.
36. Krupin N.V. Modern trends in asphalt concrete coating technologies. *Roads. Innovations in construction*. 2022; 100: 12–15.
37. Stefan Yu.V., Bondarev B.A., Yankovsky L.V. The use of cuboid cast slag rubble for the construction and repair of trunk forest roads. *Repair. Recovery. Modernization*. 2016; 10: 11–16.
38. Ivanova O.V., Khalikov R.M., Salov A.S., Nizamutdinov M.Kh., Zinnatullin V.V. Technological equipment management for 3D additive printing of building nanocomposites. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(2): 117–123. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-2-117-123>
39. Borisenko Yu.G., Rudak S.V. Influence of the content and grain composition of light porous aggregates on the performance characteristics of bitumen mineral compositions. *Construction and technogenic safety*. 2019; 15(67): 101–110.
40. Glazachev A.O., Sherstobitova T.M., Akhmetshin R.M. Advantages of using static sensing in construction. *New science: theoretical and practical view: materials of the International conf.* Neftekamsk: SIC "World of Science", 2020. P. 58–66.
41. Bobrova T.V. Updating parameters of an information model for road construction flow in work development project. *The Russian Automobile and Highway Industry Journal*. 2022; 19(6): 916–927. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2022-19-6-916-927>
42. Gureev A.A., Tyukilina P.M., Nguyen T.T.I. On the problems of production and consumption of petroleum road binders in the Russian Federation. *Proceedings of the Gubkin Russian State University of Petroleum and Gas*. 2018; 1(290): 110–128.
43. Polyakov I.V., Barannikov M.V., Polyakov V.S. Using polymer-containing waste from the production of thermoplastics for the modification of petroleum bitumen. *Industrial production and use of elastomers*. 2020; 2: 28–33. <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2020-10205>
44. Fomina N.N., Khozin V.G. Compatibilization of polymer mixtures during processing of waste products from thermoplastics. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(4): 229–236. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-229-236>
45. Khalikov R.M., Ivanova O.V., Korotkova L.N., Salov A.S. Effective use of recycled polymer waste in the construction of road surfaces of highways. *The Scientific Heritage*. 2021; 68-1: 62–66. <https://doi.org/10.24412/9215-0365-2021-68-1-62-66>
46. Krasnovskikh M.P., Chudinov S.Yu., Slyusar N.N., Pugin K.G., Vaisman Ya.I. Production of a nanostructured bitumen modifier in the reprocessing of automobile tires. *Nanotechnologies in construction*. 2022; 14(6): 501–509. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-501-509>

47. Liu Z., Wang H., Gong X., Cui P., Wei H. Stiffening and toughening of asphalt mastic induced by bitumen–mineral selective molecular adsorption and nanostructural reconstruction // Sustainability. 2023. V. 15. No. 5. 4398. <https://doi.org/10.3390/su15054398>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anton O. Glazachev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department “Highways, Bridges and Transport Structures”, Institute of Architecture and Civil Engineering, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, anton.glazachev@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-4036-3155>

Olga V. Ivanova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department “Operation of Ground Transport in the Oil and Gas Industry and Construction”, Institute of Architecture and Civil Engineering, Ufa State Petroleum Technological University; Ufa, Russia, olgachemist@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6678-8369>

Dmitry A. Sinitzin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department “Building Constructions”, Institute of Architecture and Civil Engineering, Ufa State Petroleum Technological University; Ufa, Russia, d4013438@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3780-2800>

Ranis M. Akhmetshin – Senior Lecturer, Department “Highways, Bridges and Transport Structures”, Institute of Architecture and Civil Engineering, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, ranisahmetshin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-3269-3596>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Anton O. Glazachev – scientific guidance; final conclusions.

Olga V. Ivanova – research concept; source text composition; revision and translation.

Dmitry A. Sinitzin – research concept; source text composition.

Ranis M. Akhmetshin – content sourcing; content development.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 04.09.2023; approved after reviewing 05.10.2023; accepted for publication 09.10.2023.

Научная статья

УДК 625.85: 665.775.4

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-453-464>

CC BY 4.0

Комплементарное улучшение макромолекулярными нанокомпозитами технологических характеристик асфальтобетонных покрытий автодорог

Антон Олегович Глазачев , Ольга Владимировна Иванова* , Дмитрий Александрович Синицин , Ранис Мидхатович Ахметшин 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

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

АННОТАЦИЯ: **Введение.** Проблему увеличения эксплуатационной стойкости асфальтобетонного покрытия автомобильных дорог в полной мере не решает использование традиционных решений за счет улучшения подбора состава и совершенствования процесса изготовления композиций битумных вяжущих и минеральных наполнителей. Одним из наиболее перспективных способов повышения работоспособной долговечности асфальтобетона является комплементарная модификация битумов и дорожно-бетонных нанокомпозиций термопластичными и эластичными полимерами. **Методы и материалы.** Битумные вяжущие оцениваются соответствующими методами определения технологических показателей: растяжимости, температуры размягчения и хрупкости, эластичности и др. Асфальтены битумных вяжущих являются важнейшим структурообразующим компонентом и формируют ассоциированные нанокластеры размерами 15–200 нм. Термопластичные блок-сополимеры вводят в состав битумных вяжущих в гранулированном виде (крошки) или расплава, а для улучшения совместимости комплементарных сополимеров в битумной вяжущей используют компатабилизаторы. На качество готовой асфальтобетонной композиции существенно влияют характеристики основных компонентов: минерального порошка, песка, щебня, битумной вяжущей и макромолекулярных нанодобавок, а также оптимальные режимы технологического процесса: температура перемешивания и др. **Результаты.** Комплементарное взаимодействие супрамолекулярных ассоциаций асфальтенов и фрагментов макромолекул полимерных нанокомпозитов обеспечивает формирование Ван-дер-Ваальсовых связей за счет пространственного взаимного соответствия. Введение полимерных наномодификаторов приводит к увеличению температуры размягчения и снижению температуры хрупкости битумных вяжущих за счет образования достаточно устойчивых надмолекулярных комплексов. **Обсуждение.** Синергетические нанодобавки макромолекул в битумное вяжущее обеспечивают увеличение адгезии битумной композиции к минеральным компонентам в несколько раз, а также заметное увеличение температурного интервала пластичности и деформируемости. Асфальтобетонные покрытия с полимерно-битумными вяжущими увеличивают работоспособность дорожного полотна автодорог и устойчивость к образованию пластических деформаций (сдвигов, колей) в условиях высоких и низких температур. **Заключение.** Битумные вяжущие дорожных асфальтобетонов, модифицированные полимерными нанокомпозитами, имеют более высокую адгезию, расширенный диапазон термопластичности и водостойкости.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: асфальтобетонное покрытие, полимерный нанокомпозит, комплементарное взаимодействие, управление качеством, полимерно-битумное вяжущее, наноструктурный модификатор.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена в рамках реализации программы академического стратегического лидерства «Приоритет 2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Глазачев А.О., Иванова О.В., Синицин Д.А., Ахметшин Р.М. Комплементарное улучшение макромолекулярными нанокомпозитами технологических характеристик асфальтобетонных покрытий автодорог // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 453–464. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-453-464>. – EDN: YXAYKH.

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение интенсивности и грузонапряженности автомобильного движения на основных маги-

стралях России и Башкортостана приводит к быстрому деформативному разрушению асфальтобетонных покрытий. Одной из существенных причин преждевременного разрушения верхних слоев асфальтобе-

© Глазачев А.О., Иванова О.В., Синицин Д.А., Ахметшин Р.М., 2023

тонных дорожных покрытий при резких колебаниях температуры является формирование микротрещин с последующим эрозионным шелушением и нарастающим образованием дефектов (выбоин с глубиной более 3 см и др.) [1–4]. Снижение водо- и морозостойкости асфальтобетона и, как следствие, уменьшение времени эксплуатации происходит также из-за понижения адгезии битумных вяжущих с поверхностью минеральных заполнителей. Разработки новых технологических решений многотоннажного производства битумных нановяжущих материалов и увеличение их эксплуатационного ресурса являются актуальным направлением реализации национального проекта «Безопасные и качественные дороги» Российской Федерации.

Для увеличения срока эксплуатации асфальтобетонных покрытий автодорог разработаны битумные композиционные вяжущие, среди которых особенно следует выделить полимерно-битумные композиции [5, 6]. Асфальтобетонные смеси с полимерно-битумными вяжущими увеличивают работоспособность покрытий дорожного полотна и устойчивость к образованию пластических деформаций (сдвигов, колей) в условиях высоких и низких температур. Оптимальный выбор состава асфальтобетона и способность эффективно сопротивляться реальным эксплуатационным нагрузкам без нарушения сплошности покрытия зависят от категории автомобильной дороги и природно-климатических условий региона.

Цель данной статьи – исследование применения полимерных нанокомпозитов для технологичного усиления параметров эксплуатационной стойкости асфальтобетонных дорожных покрытий.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Асфальтобетон – оптимально подобранный и перемешанный в нагретом состоянии смесь минеральных материалов и битума (покрытия автодорог), классифицируется по определенному перечню технологических параметров, каждый из которых влияет на физико-механические характеристики, функциональное состояние и долговечность [7]. Асфальтобетонные дорожные покрытия подразделяются по следующим основным параметрам: типу заполнителя (многокомпонентному составу); температуре изготовления и укладки; пористости; марке и т.п.

Нефтяной битум является наиболее используемым в дорожном строительстве вяжущим материалом, так как превалирует по сравнению с аналогами по доступности, стоимости, эффективности. Технологическая долговечность битумных вяжущих в асфальтобетонах непосредственно сопряжена с нанодисперсной микроструктурой, обусловленной количественным соотношением основных компонентов: масел (арomaticеские, нафтеновые и парафиновые углеводороды с молярной массой ≈ 500 – 1500 г/моль), олигомерных смол и макроциклических асфальтенов [8–10]. Химический состав и соотношение масел, смол и асфальтенов в дорожных битуках достаточно сильно варьирует в зависимости от исходного нефтяного сырья и технологии вакуумной окислительной переработки гудронов на нефтеперерабатывающих заводах.

При температуре 120°C и выше асфальтены находятся в молекулярно-дисперсионном состоянии, а при более низких температурах они образуют ассоциированные надмакромолекулярные комплексы (рис. 1). Битумные асфальтены имеют повышенную

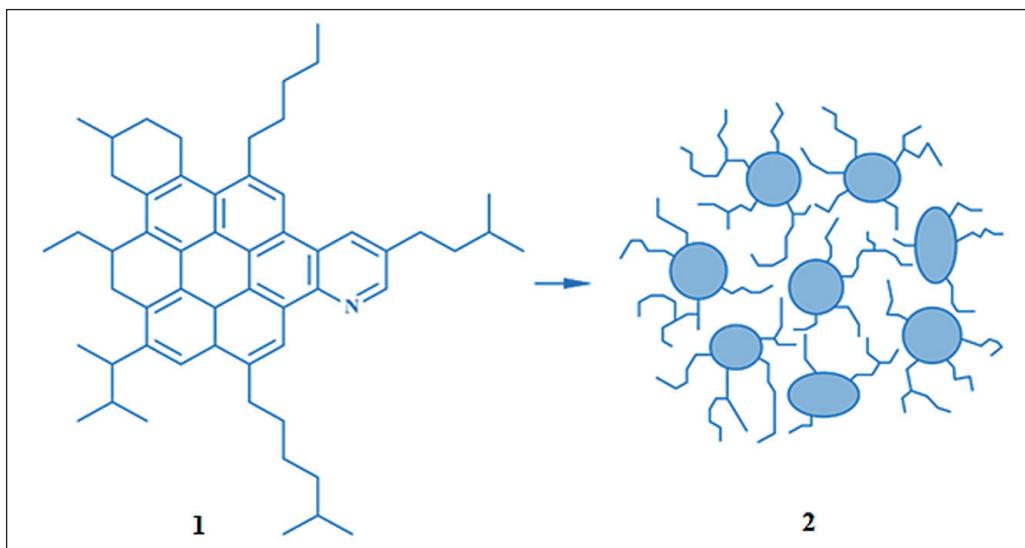


Рис. 1. Схема образования ассоциированных комплементарных супрамолекулярных комплексов битумных асфальтенов: 1 – асфальтен; 2 –nanoагрегатный кластер

склонность к ассоциации за счет межмолекулярных стэкинг π-π взаимодействий и формированию супрамолекулярных жидкокристаллических наноструктур: агрегатные фрактальные нанокластеры размерами 15–200 нм [11].

Асфальтены битумных нановяжущих за счет подверженности к супрамолекулярным комплементарным ассоциациям являются важнейшим структурообразующим компонентом асфальтобетонов. Гетероциклические битумные асфальтены формируют надмолекулярные фрактальные наноструктуры, которые представляют собой дискообразную непланарную стопку полициклических макромолекул с межплоскостным расстоянием ≈ 0,4 нм [12–15].

В строительном материаловедении традиционно считается, что наноструктура битумных материалов представляет собой коллоидную систему, в которой диспергированы фрактальные асфальтены, а дисперсионной средой являются олигомерные смолы и углеводородные масла. Супрамолекулярные асфальтены битума диспергированы в виде микрочастиц размерами от 18 до 20 мкм, которые окружены молекулярными оболочками тяжелых смол и масел с убывающей плотностью.

Асфальтобетонное дорожное покрытие представляет собой композиционный уплотненный материал, изготавливаемый смешением минеральных компонентов (песка, щебня) оптимальных размеров, агрегированных битумом (не более 10–15 % массовой доли). При оптимальном соотношении битумов и наполнителей битумное вяжущее – комплементарная матрица – находится в адсорбированном состоянии на шероховатой поверхности частиц тонкомолотых минеральных порошков. Слабая адгезия битумных нановяжущих с поверхностью минеральных наполнителей приводит к преждевременному разрушению асфальтобетонных дорожных покрытий.

Минеральный каркас асфальтобетона формирует смесь из минерального порошка (материала, полученного помолом карбонатных – известняки и доломиты – или некарбонатных горных пород, либо из твердых отходов промышленности), песка и щебня с соответствующим гранулометрическим составом согласно ГОСТ 32761-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Порошок минеральный. Технические требования» и ГОСТ 33029-2014 «Дороги автомобильные общего пользования. Щебень и гравий из горных пород. Определение гранулометрического состава».

Основные требования к минеральному порошку нормируются по следующим показателям: зерновому составу (мелче 2 мм; 0,125 мм и 0,063 мм), пористости и др. Зерновой (гранулометрический) состав минеральной части асфальтобетонных щебеночно-мастичных смесей определяют на ситах с номиналь-

ными размерами ячеек: 0,063; 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,6; 8,0; 11,2; 16,0; 22,4; 31,5 мм. Минеральный порошок изготавливают чаще всего в производстве активированным (с добавками поверхностно-активных веществ) для усиления комплементарного эффекта; активированные минеральные порошки преимущественно гидрофобны. Одним из методов активации минеральных порошков во время технологического помола является физико-химическая обработка их поверхности, осуществляемая анионактивными поверхностно-активными веществами из отходов жиропереработки [16].

Расчет оптимального соотношения минеральных компонентов: щебня (гравия), песка, минерального порошка – должен обеспечивать установленное содержание зерен крупной и мелкой фракции в общем составе заполнителей, которое обеспечивает долговечность (одновременно прочность, экономичность) дорожного покрытия. Структура гранулометрической (зерновой) части ограничивается предельными кривыми (рис. 2) допустимого количества проектируемой фракции зерен; в результате эксплуатационные показатели основных характеристик асфальтобетона соответствующей марки будут отвечать техническим нормам.

Асфальтобетонные смеси в зависимости от заполнителя подразделяют на щебеночные, гравийные, песчаные; по плотности – на высокоплотные (остаточная пористость от 1,0 % до 2,5 %), плотные (остаточная пористость выше 2,5 % до 5,0 %), пористые, высокопористые. Основной компонент мелкозернистого асфальтобетона для устройства верхнего слоя дорожного покрытия – щебень фракцией до 20 мм. Щебеночные (гравийные) плотные асфальтобетоны в зависимости от содержания в них щебня (гравия) подразделяются на несколько типов, например, тип Б (содержание щебня от 40 % до 50 %). Для смесей типа Б содержание зерен щебня пластинчатой и игловатой формы должно быть не более 25 % по массе.

В соответствии с ГОСТ Р 58406.1-2020 «Дороги автомобильные общего пользования. Смеси щебеночно-мастичные асфальтобетонные и асфальтобетон. Технические условия» требования к асфальтобетонам предъявляются по показателям, характеризующим параметры структуры (остаточная пористость, пористость минеральной части, водонасыщение), физико-механические свойства по параметрам прочности (при сжатии при температурах 20°C и 50°C) и на растяжение при расколе при температуре 0°C) и сдвигостойчивости (коэффициент внутреннего трения и сцепления при сдвиговой деформации).

Испытания асфальтобетонного дорожного покрытия включают в себя ряд методов, контролирующих технологические свойства битумно-минераль-

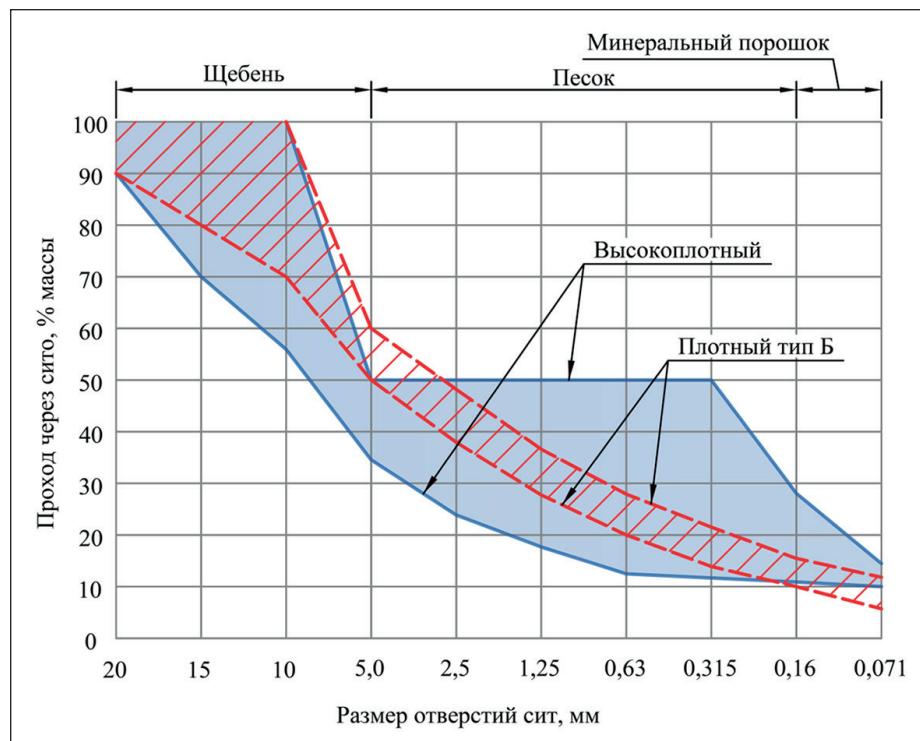


Рис. 2. Проектирование гранулометрического состава минеральных компонентов верхнего слоя дорожного покрытия на базе предельных кривых мелкозернистых асфальтобетонов

ных композиций. Физико-механические характеристики битумных вяжущих оцениваются при помощи следующих показателей: растяжимости, температуры размягчения и хрупкости, эластичности, так как они определяют большинство технологических параметров асфальтовых дорожных бетонов. Изучение реологических свойств битума (в частности, динамической вязкости при 60°C) с полимерными нанодобавками позволяет оценить их влияние на структуру асфальтобетонной смеси, выбрать оптимальное их сочетание и дозировку, получать асфальтобетонные смеси с требуемыми характеристиками: устойчивостью асфальтобетонных дорожных покрытий к колеобразованию, повышенной уплотняемостью при пониженных температурах.

Для расширения интервала пластиичности и температурного интервала применения битумных вяжущих, усиления адгезии и шероховатости в асфальтобетонах применяют их модифицирование, заключающееся во введении различных нанодобавок. В качестве макромолекулярных улучшителей технологических характеристик асфальтобетонных покрытий могут использоваться блоксополимерные стирол-бутадиен-стирол, атактический полипропилен, изотактический полипропилен и т.п. [17–20].

Результативное добавление в состав битумных композиций модифицирующих полимерных нанокомпозитов является эффективным методом комплементарного улучшения физико-механических характеристик битумов и повышения долговечности дорожных покрытий. Комплементарное (взаимо-

дополняющее) взаимодействие фрагментов макромолекул полимерных нанокомпозитов и супрамолекулярных ассоциаций асфальтенов обеспечивает формирование Ван-дер-Ваальсовых связей за счет пространственного взаимного расположения.

Схема метода приготовления битумного модифицированного нановяжущего: нефтяной дорожный битум марки БНД 70/100 нагревали до 170–180°C при перемешивании в гидродинамических смесителях со скоростью 140–150 оборотов/мин. Далее добавляли бутадиен-стирольный сополимер 4% (по массе); затем увеличивали обороты до 700–800 оборотов/мин и перемешивали 50–60 мин до получения гомогенной полимерно-битумной нанокомпозиции. Показатель эластичности макромолекулярно-битумных нанокомпозиций определяли с помощью дуктилометра нахождением растяжимости модифицированного нановяжущего при температуре +25°C и 0°C; эластичность при +25°C характеризует технологические характеристики трехмерной наносетки, а при 0°C работоспособность при низких температурах.

В качестве макромолекулярных нанокомпозитов, применяемых часто для улучшения морозостойкости термоэластичных характеристик битумов следует отметить использование комплементарно совместимых бутадиен-стирольных каучуковых сополимеров дендримерной разветвленной структуры [21]. Эластичные бутадиеновые и жесткие стирольные блоки могут полимеризоваться в форме разнообразных сополимеров, а жесткие полистирольные домены размерами 350–700 нм выполняют в макромолекуле

роль функции узлов вулканизационной наносетки и усиливают синергетический эффект.

Бутадиен-стирольные нанокомпозитные сополимеры с молярной массой $\approx 10^5$ достаточно хорошо совмещаются с битумными дорожными вяжущими за счет набухания в нафтено-ароматических углеводородах битумного вяжущего и частичного растворения при температуре 175°C [22]. Термопластичные блок-сополимеры вводят в состав битумных вяжущих в гранулированном виде (крошки) или расплава, а для улучшения совместимости модифицирующих сополимеров и битумной вяжущей используют пластификаторы: индустриальные масла, нефтяные гудроны, межфазные компатабилизаторы и др. Оптимальный подбор группового химического состава компаундированных дорожных битумов обеспечивает формирование нанодисперской структуры битума типа «золь-гель» [23].

В процессе приготовления улучшенного полимерными наномодификаторами асфальтобетона осуществляют постоянный контроль технологического процесса и испытание образцов асфальтобетонных покрытий. Эффективное цифровое регулирование параметров в системе автоматизированного управления производством асфальтобетонной смеси [24] позволяет выработать оптимальный вариант функционирования технологической линии. Характеристики основных компонентов: песка, щебня, минерального порошка, комплементарной битумной вяжущей и макромолекулярных нанодобавок, а также параметры технологического процесса учитываются как критерии при управлении качеством готовой асфальтобетонной смеси. Разнообразные виды асфальтобетонов для создания дорожных покрытий отличаются по составу комплементарных сырьевых материалов, технологии изготовления и физико-механическим характеристикам.

Векторы комплементарного совершенствования дорожных асфальтобетонных композиций разнообразными добавками направлены на обеспечение самозалечивания микротрещин дорожного покрытия, самоочищения зимних снежно-ледяных отложений [25]. Температурная устойчивость характеризуется способностью асфальтобетона противостоять температурным перепадам: термопластичный асфальтобетон трансформирует более плавно термо-механические свойства от пластичных (при высоких температурах) до хрупких (при низких температурах) и стабильностью к сдвиговым деформациям и образованию трещин.

Наиболее легко воспроизводимыми показателями температурной устойчивости являются значения предела прочности на сжатие асфальтобетона при температурах +50°C, +20°C и 0°C. В соответствии с требованиями ГОСТ 9128-2009 «Смеси асфальто-

бетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон. Технические условия» минимальное значение этого показателя при +50°C не менее 0,9 МПа (характеризует способность асфальтобетона противостоять сдвиговым деформациям), а максимальное – не более 12 МПа при 0°C.

Битумное вяжущее испытывают на сцепление с поверхностью щебня – комплементарного минерального компонента, при сцеплении битумного вяжущего ниже четырех баллов дополнительно применяют адгезионную термостабильную добавку в количестве 0,3–0,5%. В качестве стабилизирующих нанодобавок и модификаторов щебеноочно-мастичных асфальтобетонов используют гранулированное или негранулированное целлюлозное волокно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Комплементарная супрамолекулярная пространственная сетка, образующаяся в битуме с участием бутадиен-стирольных нанокомпозитных сополимеров, придает достаточно высокую прочность, теплостойкость и способность к высокоэластическим деформациям [26] асфальтобетонным покрытиям автодорог в интервале температур от –80°C до +90°C; это особенно заметно в условиях возрастания интенсивности движения большегрузных автомобилей. Следует отметить, что для производства модифицированных полимерно-битумных вяжущих необходимо повысить адгезионные характеристики к поверхности комплементарных минеральных наполнителей. Высокие показатели адгезии свидетельствуют о способности модифицированного битума удерживаться на поверхности заполняющих материалов при разрушающем воздействии на них молекул воды.

В дисперсионной среде битумных вяжущих макромолекулярные наномодификаторы образуют трехмерную наносетку и существенно резко усиливают эластичность, которая характеризует способность вяжущего к обратимым, эластическим деформациям; также одновременно снижается температура хрупкости и повышается температура размягчения. Дорожный битум должен обладать необходимой адгезией к поверхности наполнителей для обеспечения требуемого коэффициента длительной водостойкости и продолжительной эксплуатации асфальтобетонного покрытия без эрозии [27]. Активация минерального порошка асфальтобетонной смеси влияет на комплементарные факторы структурообразования дорожной композиции. При смешивании битумной вяжущей с микрочастицами минерального порошка, под действием комплементарных межмолекулярных взаимодействий происходит фрактальная хемосорбция асфальтеновых нанокластеров на шероховатой поверхности минерального компонента.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Комплементарные, пространственно взаимодополняемые макромолекулы, содержащие функциональные группы за счет Ван-дер-Ваальсовых, водородных, гидрофобных, ион-дипольных и электростатических взаимодействий, приводят к возникновению достаточно большого числа межмолекулярных связей, определяющих динамизм надмолекулярного структурообразования [28] асфальтобетонных покрытий. Для технологического производства требуемого битумно-полимерного нановяжущего вводят в битум 3–5% бутадиен-стирольного нанокомпозита, 0,5–1% адгезионной нанодобавки – межфазного компатибилизатора и 4–5% пластифицирующего компонента (рис. 3).

Трещиностойкость асфальтобетонного дорожного покрытия существенно зависит от способности битумных нановяжущих эксплуатироваться в зоне обратимых деформаций. Наиболее доминирующим фактором появления и роста микротрешин в асфальтобетонном покрытии при совместном действии механических нагрузок, колебаний температур и агрессивных сред является диффузия разрушающих агентов в контактную зону между минеральным наполнителем и пленкой битумного нановяжущего.

В результате комплементарной модификации нефтяных дорожных битумов макромолекулами производятся асфальтополимербетоны, способные

противостоять колейности, усталостному разрушению, трещиностойкости и термоокислению. Следует также отметить, что для обеспечения повышенной устойчивости к сдвигу и образованию трещин асфальтобетонных покрытий в качестве наполнителей используют стекловолокна, полимерные фибры и модифицированные дивинил-стирольные термоэластопласти древовидного строения [29]. Адгезионные полимерные добавки облегчают формирование прочных комплементарных связей между битумной вяжущей и механо-активированными минеральными наполнителями, снижают эрозионное отслаивание и усиливают гидроизолирующие характеристики.

Основные недостатки битума – атмосферное термоокислительное старение и, что более важно, низкая деформационная стабильность в интервале температур эксплуатации: склонение и охрупчивание в осенне-зимний период и течение (оплыивание, колеобразование и т.п.) в летний сезон. Физико-химические причины технологических дефектов асфальтобетонных покрытий заключаются в дисперсной структуре битумов – практическое отсутствие макромолекулярных соединений: асфальтены – полициклические твердые продукты, а мальтены (смолы и масла) – олигомеры с молекулярной массой более 2500–3000, которые предопределяют лишь вязкотекущие деформации битумных нановя-

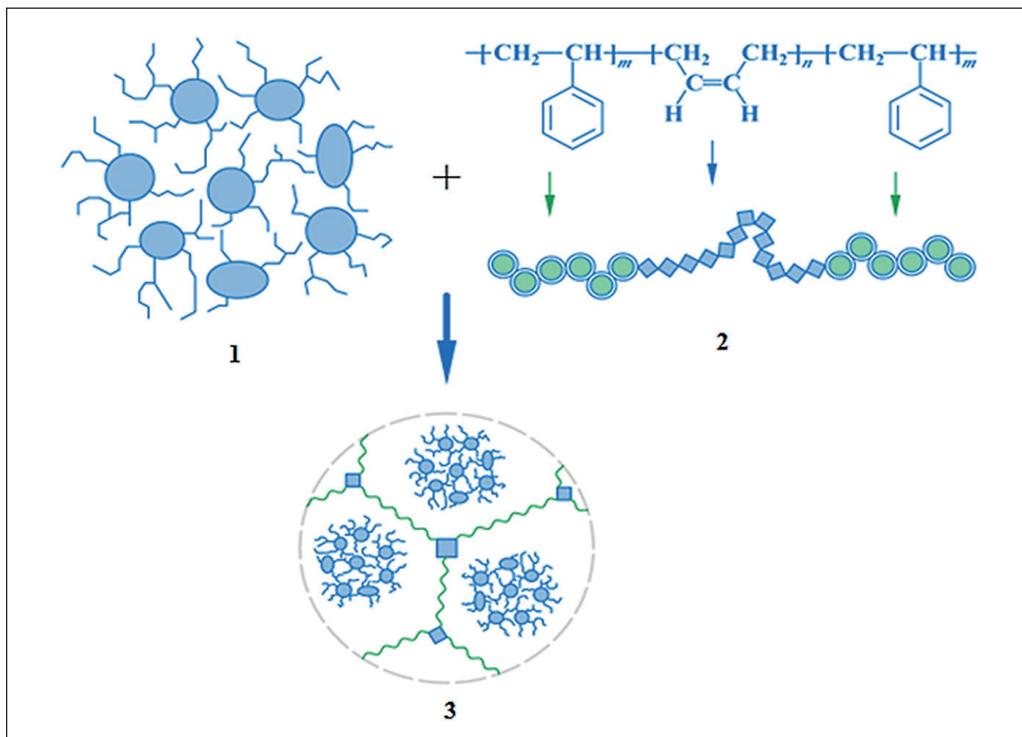


Рис. 3. Схема микроструктуры битумных вяжущих, модифицированных бутадиен-стирольными сополимерами:
1 – битумный наноагрегатный кластер; 2 – макромолекула бутадиен-стирольного сополимера;
3 – полимерно-битумное нановяжущее

жущих в узком температурном интервале. Широко используемые модификаторы битума – бутадиен-стирольные блок-сополимеры – при введении в битумное вяжущее [30] не решают полностью проблему подверженности его атмосферному старению ввиду большого количества двойных связей в макромолекуле; общим недостатком таких композиций является расслаиваемость их под действием разных плотностей битумов и полимеров.

Исходный нефтяной битум марки БНД 60/90 не полностью удовлетворяет требованиям ГОСТ: глубина проникания иглы (пенетрация) 0,1 мм (при 25°C) – 61 (требование 61–90); температура размягчения по кольцу и шару – 43°C (требование не ниже 47); растяжимость (при 25°C) – 124 см (требование не менее 55); температура хрупкости – минус 17°C (требование не выше минус 15). Битум марки БНД 60/90 был модифицирован внесением 1% измельченной ПЭТФ и 0,4% комплементарной нанодобавки, благодаря чему удалось получить качественный аналог марки БНД 130/200, отвечающий нормативным требованиям: глубина проникания иглы 0,1 мм (при 25°C) – 152 (при треб. 131–200); температура размягчения по кольце и шару – 41,2°C (при треб. не ниже 40); растяжимость (при 25,0°C) – 94,7 см (при треб. не менее 70); температура хрупкости – минус 28°C (при треб. не выше минус 18).

Другим перспективным подходом комплементарного улучшения макромолекулярными нанокомпозитами технологических характеристик асфальтобетонных дорожных покрытий является модификация битумов реакционноспособными добавками: такие модификаторы можно вводить в меньших количествах, а получающиеся композиции не расслаиваются. Например, «Элвалой» (Elvaloy, выпускается компанией Du Pont) – термореактивный сополимер этилена с бутилакрилатом и дифункциональным глицидилметакрилатом. В результате модифицирующего использования «Элвалоя» происходит физико-химическая реакция между эпоксигруппой глицидилметакрилата и карбоксильными группами асфальтенов [31]. Добавление небольшого количества 1–1,5% «Элвалоя» в битумное вяжущее БНД 90/130 усиливает эластичность от 60% до 90%, а также приводит к увеличению температуры размягчения битумного вяжущего; существенно вырастает когезия и увеличивается адгезия с минеральными компонентами асфальтобетона.

ОБСУЖДЕНИЕ

Асфальтобетон – нанокомпозит, основу которого составляют минеральные частицы разных размеров, агрегированные битумом (не превышает 10% от массы материала), свойствами которого определяется

большинство физико-механических показателей дорожного покрытия. Битумные вяжущие проявляют себя в качестве типичных нефтяных нанодисперсных систем, адгезионные характеристики которых определяютсяnanoструктурными частицами – асфальтентами дисперской фазы. Содержание компонентов асфальтобетонной смеси жестко нормируется требованиями ГОСТ в зависимости от условий работы дорожного покрытия.

Основной вяжущий компонент дорожных покрытий – битум – имеет ряд существенных недостатков: слишком узкий интервал пластичности и низкий комплекс технологических параметров, необходимых для создания высококачественных автодорог, особенно при температурах ниже нуля [32]. Макромолекулярные комплементарные наномодификаторы асфальтобетонных композиций должны обладать также достаточно высокой термостойкостью (выше температуры текучести битума) до 180–200°C. Битумные вяжущие на всех этапах жизненного цикла: в процессе изготовления, хранения, транспортирования и в составе асфальтобетонных дорожных покрытий подвергаются значительным физико-химическим, механическим и термоокислительным воздействиям [33].

Поэтому возникает настоятельная потребность в улучшении свойств дорожного битума путем введения в него модифицирующих нанодобавок, ингибиторов термо-окислительного старения. Полимербитумные нановяжущие (стирол-бутидien-стирол 2–3% по массе) одновременно с коагуляционным «каркасом» из супрамакроциклических асфальтенов содержат эластичную наносетку из макромолекулярных блок-сополимеров.

Следует отметить, что решающее влияние на технологические характеристики асфальтобетонных покрытий оказывают адгезионные межфазные процессы, происходящие на поверхности зерен минерального порошка при взаимодействии его с битумом (рис. 4). Деформативные разрушения по контактной межфазной зоне происходят часто из-за малой когезионной прочности макромолекулярной битумной микропленки и недостаточной адгезии битумного материала к поверхности минеральных компонентов асфальтобетона. Введение модификаторов в битум должно обеспечивать увеличение комплементарной адгезии битумного связующего к минеральным компонентам в несколько раз, а также заметное увеличение температурного интервала пластичности и деформируемости.

К полимерным компонентам, используемым для модификационного улучшения дорожных битумов, предъявляется ряд технико-экономических требований: хорошая совместимость с битумами; широкий температурный диапазон высокой эластичности от –60°C до +100°C; низкая себестоимость. Физи-

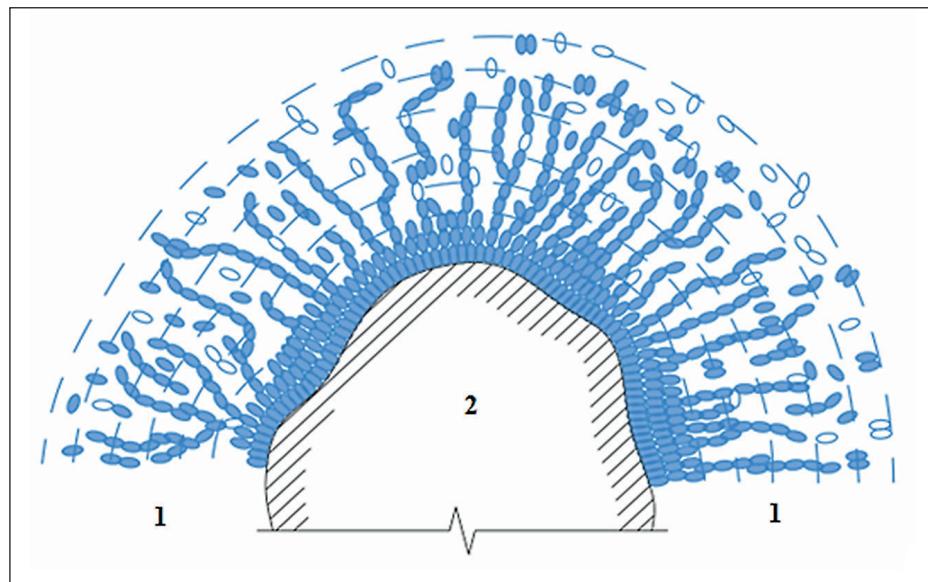


Рис. 4. Схема межфазового комплементарного взаимодействия битумно-полимерного вяжущего (1) с поверхностью минерального наполнителя (2)

ко-механические и реологические характеристики асфальтобетонных покрытий автодорог в значительной степени зависят от качества и соотношения битумного и минеральных компонентов. При приготовлении и транспортировке асфальтобетонных смесей помимо действия повышенной температуры ($170\text{--}200^{\circ}\text{C}$) на них оказывают влияние межфазовые поверхностные явления в пограничных слоях контакта вяжущего и минерального наполнителя, а в эксплуатируемом асфальтобетоне дорожного современного полотна – разнообразные климатические и физико-механические влияния.

При нарушениях технологии изготовления асфальтобетонных композиций молекулы воды проникают на межфазную поверхность между битумом и минеральным материалом и разрушают адгезионные связи в уложенных дорожных покрытиях. Результатом действия инкапсулированных наномодификаторов [34] является востребованное повышение технических и эксплуатационных характеристик асфальтобетона; такой же эффект достигается при структурировании битумного нановяжущего на границе раздела. В этом случае комплементарный эффект достигается уменьшением содержания битума в асфальтобетонной смеси при упорядоченном расположении частиц минерального порошка. В отличие от модификации асфальтобетона, где происходит самоорганизация nanoструктуры вследствие введения модификаторов, при структурировании асфальтования вяжущего упорядочение структуры реализуется путем механического воздействия на частицы наполняющего материала в процессе окатывания минеральных гранул.

Оптимизированный режим движения наземного автотранспорта и техническая категория являются критериями для выбора комплементарного типа асфальтобетона, обеспечивающего сдвигустойчивость

и шероховатость дорожного покрытия. Рекомендуемые области применения различных асфальтобетонов являются основными факторами использования допустимых видов и марок асфальтобетона; марка асфальтобетонной смеси поднимается с повышением категории дороги и ухудшением дорожно-климатических условий. Так, для участков автомобильной дороги с регулярным торможением и остановкой автотранспорта выбирают асфальтобетонные смеси с повышенным содержанием щебня и использованием дробленого песка.

Следует отметить, что в процессе устройства асфальтобетонного покрытия и в период его формирования очень важно комплементарное управление качеством дорожного строительства: тщательный контроль выровненности и плотности грунтового основания; правильность установки бортовых камней (бордюров), решеток и люков колодцев инженерных и подземных сетей; равномерность толщины слоя асфальтобетона с учетом коэффициента уплотнения; соответствие поперечного и продольного уклонов проекту автодороги и др. Так, для эффективного контроля оценки качества асфальтобетонного дорожного покрытия берут пробы: вырубки и керны не ближе 1,5 м от бортового камня; следует отметить, что лабораторные пробы отбирают не ранее, чем через 3 суток после окончания уплотнения и до начала движения автотранспорта из расчета – одна проба с каждого 3000 м^2 [35]. Нормативную толщину укладываемого слоя асфальтобетонного дорожного покрытия инструментально контролируют в процессе укладки металлическим щупом с делениями; требуемую равномерность распределения укладываемого слоя и качество отделки стыков смежных полос тщательно проверяют специальными приборами (рис. 5).



Рис. 5. Контроль укладки асфальтобетонного дорожного покрытия с использованием полимерно-битумных нанокомпозиций

Отметим также, что дорожные битумы по комплексу технологических, эксплуатационно-технических и экономических показателей до последних 20 лет в общем удовлетворяли потребителей, а невысокая долговечность компенсировалась низкой стоимостью, оправдывая ремонт асфальтобетонных покрытий. Однако с ростом цен на нефть и энергию, с одной стороны, и с возрастанием интенсивности воздействий на дорожные покрытия, с другой (увеличение осевой нагрузки автомобилей и рост интенсивности движения на автодорогах), экономически целесообразный срок службы асфальтобетонных покрытий стал превышать их фактическую долговечность.

По сравнению с асфальтобетонами на традиционных нефтяных битумах комплементарные полимер-расфальтобетоны характеризуются меньшей чувствительностью к изменению температуры, повышенной динамической устойчивостью, сдвигоустойчивостью и колеестойкостью, деформативностью при низких температурах, более высокой морозостойкостью. Срок службы дорожных покрытий с использованием полимерасфальтобетонов превышает срок эксплуатации асфальтобетонных покрытий с применением битумов в 2–3 раза по специально разработанной шкале, включая требования к большегрузным транспортным нагрузкам. В 2021 году по всей России было использовано более 1 млн тонн модифицированных полимерами битумных вяжущих при строительстве новых скоростных автомагистралей.

В настоящее время продолжаются востребованные разработки оптимизированных рецептур битумных нановяжущих, адаптированных под климатические условия регионов средней полосы России и возрастающую интенсивность автотранспортного движения. Однородная плотность асфальтобетонных смесей, являющаяся комплементарным фактором усиления долговечности и стабильности дорожных покрытий, достигается за счет непрерывной укладки композиции таким образом, чтобы асфальтобетон

не сегрегировал фракционно, а затем равномерно уплотнялся катками [36].

Статистический анализ показывает, что в Российской Федерации объем выпуска битумных материалов в 2022 году составил около 7,7 млн тонн; при этом технологические мощности российских производителей уже сейчас позволяют увеличить производство до 14,5 млн тонн. Российскими битумами продолжают интересоваться традиционные партнеры-экспортеры, дружественные страны евразийского экономического союза. В рамках Технического регламента Таможенного союза (ТР ТС 014/2011) строительство автомагистральных дорог осуществляется с применением инновационных наноматериалов и технологичным управлением дорожных машин и оборудования [37, 38].

Цифровые нанотехнологии за счет анализа больших баз данных позволяют подбирать оптимальный состав асфальтобетонных смесей, искусственный интеллект становится полноценным участником создания новых рецептур битумных нановяжущих, использование статического зондирования в 3D проектировании строительства региональных и федеральных автодорог, управлении дорожно-строительными машинами [39–41]. Для решения проблемы абразивного износа и комплементарного улучшения макромолекулярных нанокомпозитов технологических характеристик асфальтобетонных покрытий автодорог необходимо проектировать композиции с крупным щебнем (до 60%) и максимально плотной микроструктурой. Инновационными направлениями в производстве битумных вяжущих для комплементарного улучшения макромолекулярных нанокомпозитов технологических характеристик асфальтобетонных дренирующих покрытий автодорог является переход к более объемным и более динамическим тестам.

В реализуемых проектах строительства, реконструкции и содержания автомобильных дорог необходимо проработать механизм импортозамещения битумных материалов и достижения технологического суперенитета в обновлении дорожных машин: грейдеров, асфальтоукладчиков и т.п. Планируется в 2024 году ввести в действие ГОСТ Р «Дороги автомобильные общего пользования. Вяжущие нефтяные битумные. Правила выбора марок»; вводимый стандарт будет распространяться на конструктивные слои дорожных покрытий из асфальтобетона, а также устанавливать методику выбора битумных вяжущих, допустимых для применения в слоях с учетом температурных условий эксплуатации асфальтобетонных покрытий и возрастающих транспортных нагрузок.

В 2022 году российскими предприятиями было выпущено более 65 млн тонн асфальтобетонных смесей; лидером производства асфальтобетонных дорожных, аэродромных смесей по России за 2022 год стал

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Центральный федеральный округ с долей более 28%; на втором месте – Приволжский федеральный округ (свыше 18%). Актуальным остается строительство в Российской Федерации отечественных битумных терминалов для комплементарного и стабильного функционирования асфальтобетонных заводов. В будущем, в 2024–2030 годах битумный терминал должен не только хранить и отгружать высококачественный битум, но и производить его, т.е. трансформироваться в производственно-логистический комплекс [42].

Дорожное строительство – одна из ключевых отраслей российской экономики, призванных стабилизировать поступательное движение страны в условиях агрессивных санкций и геополитической турбулентности. Санкционные ограничения, которые затронули нефтепереработку, поставки за рубеж в недружественные страны, коснулись и производства нефтяных дорожных битумов. Вертикально интегрированные компании «Роснефть», «Газпром» и др. имеют технологические возможности оптимизировать технологию производства востребованных битумных материалов. В целом, реализация инфраструктурной транспортной стратегии России, в рамках которой производится строительство магистральных трасс, например, М-12 «Москва–Нижний Новгород–Казань» с последующим продлением до Екатеринбурга, потребует увеличение емкости внутреннего битумного рынка: к 2033 году по оптимистичному сценарию достигнет 8,5 млн тонн.

Востребованным трендом в условиях геополитических тормозящих санкций выступает использова-

ние в производстве асфальтобетонов техногенных отходов: шлаков, золы-уноса; разнообразных отходов нефтеперерабатывающей промышленности; искусственных каменных материалов (керамзита, и т.п.); отработанного асфальтобетона и др. [43, 44]. Рекуперационное использование битумно-полимерных рециклированных отходов мягких кровель в строительстве автомобильных дорог является оптимальным подходом решения экологических проблем современности [45]. Резино-полимерно-битумные вяжущие на основе использования резины отработанных покрышек перспективны для наноструктурной модификации битума и конструирования дренирующей асфальтобетонной смеси [46, 47].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

Добавление в состав битумных композиций модифицирующих полимерных нанокомпозитов является эффективным способом комплементарного синергетического улучшения физико-механических характеристик асфальтобетонов. Битум с модифицирующими макромолекулярными нанодобавками повышает долговечность асфальтобетонных покрытий, срок службы автодорог увеличивается в 2–3 раза. Битумные вяжущие дорожных асфальтобетонов, модифицированные полимерными нанокомпозитами, имеют в упругопластичном состоянии более высокую адгезию и когезию, широкий диапазон термопластичности, высокоэластичности от –60°C до +100°C.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Калгин Ю.И. Дорожные битумоминеральные материалы на основе модифицированных битумов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2006. 271 с.
2. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. М.: ИНФРА-М, 2010. 256 с.
3. Тюкилина П.М., Гуреев А.А., Тыщенко В.А. Производство нефтяных дорожных вяжущих. М.: Недра, 2021. 303 с.
4. Пассек В.В., Величко В.П., Андреев В.С. Предотвращение продольных трещин в асфальтобетонном покрытии проезжей части дорог // Наука и техника в дорожной отрасли. 2020. № 1(91). С. 25–27.
5. Котенко Н.П., Щерба Ю.С., Евфорицкий А.С. Влияние полимерных и функциональных добавок на свойства битума и асфальтобетона // Пластические массы. 2019. № 11–12. С.47–49. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-11-12-47-49>
6. Porto M., Caputo P., Loise V., Rossi C.O., Eskandarsefat S., Teltayev B. Bitumen and bitumen modification: a review on latest advances. *Applied Sciences*. 2019; 9(4): 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>
7. Кириллов А.М., Завьялов М.А. Интерпретация свойств асфальтобетона в дорожном покрытии // Строительные материалы. 2015. № 4. С. 87–92. 7
8. Грудников И.Б. Нефтяные битумы. Процессы и технологии производства. Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ. 2015. 288 с.
9. Ярцев В.П., Ерофеев А.В. Эксплуатационные свойства и долговечность битумно-полимерных композитов. Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2014. 80 с.
10. Усов Б.А., Горбунова Т.Н. Свойства и модификация битумных вяжущих // Системные технологии. 2017. № 22. С. 72–88.
11. Hortal A.R., Martínez-Haya B., Lobato M.D., Pedrosa J.M., Lago S. On the determination of molecular weight distributions of asphaltenes and their aggregates in laser desorption ionization experiments. *Journal of Mass Spectrometry*. 2006; 41(7): 960–968. <https://doi.org/10.1002/jms.1056>

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

12. Доломатов М.Ю., Шуткова С.А. Надмолекулярная структура нефтяных асфальтенов «континентального» типа // Журнал структурной химии. 2017. Т. 58, № 7. С. 1311–1316. <https://doi.org/10.1134/S0022476617070022>
13. Hassanzadeh M., Abdouss M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). *Heliyon*. 2022; 8(12): e12170. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12170>
14. Шуткова С.А., Доломатов М.Ю. Исследование электронной и надмолекулярной структуры нефтяных асфальтенов // Российский электронный научный журнал. 2021. № 2 (40). С. 106–120. <https://doi.org/10.31563/2308-9644-2021-40-2-106-120>
15. Халиков Р.М., Иванова О.В., Глазачев А.О. Супрамолекулярное улучшение полимерными нанокомпозитами технологических параметров асфальтобетонных дорожных покрытий // Актуальные проблемы техн., естеств. и гуман. наук: Материалы Международ. конф. Уфа: УГНТУ, 2022. С. 432–436.
16. Бочков Н.Н., Алгебраистова Н.К., Шепелев И.И., Жижаев А.М. Исследование гидрофобности активированного минерального порошка с применением пенной флотации // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. № 2 (49). С. 194–203.
17. Гавер С.В., Урчева Ю.В., Сыроежко А.М., Васильев В.В. Влияние совместимости нефтяных битумов и стирол-бутадиен-стирольных полимеров на дисперсность и эксплуатационные характеристики полимерно-битумных композиций // Известия СПбГТИ (ТУ). 2016. №36. С. 68–71.
18. Евдокимова Н.Г., Лунева Н.Н., Егорова Н.А., Махмутова А.Р., Байгузина Ю.А., Имангулова Э.А. К выбору технологии производства полимерно-битумных вяжущих как инновационных наносвязующих для устройства асфальтобетонных покрытий // Нанотехнологии в строительстве. 2018. Т. 10, № 5. С. 20–37. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-20-37>
19. Rusakov M.N., Ismailov A. Styrene-butadiene-styrene polymers for road construction in the Russian Federation. *Construction of Unique Buildings and Structures*. 2020; 2(87): 23–40. <https://doi.org/10.18720/CUBS.87.3>
20. Хасанов М.Ф., Латыпова З.Б., Халиков Р.М. Влияние термодинамических факторов на самосборкуnanoструктур макромолекул // В мире научных открытий. 2010. № 4-10(10). С. 8–9.
21. Поляков И.В., Баранников М.В., Поляков В.С. Модификация дорожных битумов добавками на основе деструктированных полимеров // Химическая промышленность сегодня. 2021. № 2. С. 46–49.
22. Небратенко Д.Ю., Лушников Н.А. Полимерные модификаторы битума: бутадиен-стирольный термоэластопласт и синдиотактический полибутидан // Вестник ВСГУТУ. 2022. №2(85). С. 78–86. https://doi.org/10.53980/24131997_2022_2_78
23. Евдокимова Н.Г., Егорова Н.А., Султанова Д.П., Кунаккулова Э.М., Сережкина Н.Г. Формирование золь-гелевой nanoструктуры дорожных битумов методом подбора группового химического состава // Нанотехнологии в строительстве. 2019. Т. 11, № 5. С. 512–525. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-5-512-525>
24. Пудовкин А.Н., Халиков Р.М., Булатов Б.Г., Соколова В.В., Недосеко И.В. Цифровое регулирование параметров в системе автоматизированного управления производством асфальтобетонной смеси // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2021. Т. 17. № 3–4. С. 103–113. <https://doi.org/10.17122/1999-5458-2021-17-3-4-103-113>
25. Игнатьев А.А. Добавки в асфальтобетон. Обзор литературы // Известия КГАСУ. 2023. № 1.(63). С. 14–30. https://doi.org/10.52409/20731523_2023_1_14
26. Dong F., Yang P., Yu X., Jiang M., Wang S., Zu Y., Chen B., Wang J. Morphology, chemical reaction mechanism, and cross-linking degree of asphalt binder modified by SBS block co-polymer. *Construction and Building Materials*. 2023; 378: 131204. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131204>
27. Crucho J., Picado-Santos L., Neves J., Capitão S. A review of nanomaterials' effect on mechanical performance and aging of asphalt mixtures. *Applied Sciences (Switzerland)*. 2019; 9(18): 3657. <https://doi.org/10.3390/app9183657>
28. Халиков Р.М., Ведерникова Т.Г., Шарипов Р.А., Рашидова С.Т., Борисов И.М. Синергетический динамизм формирования надмолекулярных структур полимеров // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, № 11. С. 92–94.
29. Калгин Ю.И., Комаров Е.В. Модифицированный бутадиен-стирольный термоэластопласт и полимерные добавки для дорожного строительства // Известия вузов. Строительство. 2020. № 9(741). С. 58–67.
30. Кременецкая Е.В., Горячев М.В., Игошин Ю.Г., Коробицын А.Ю. Полимерно-битумный вяжущий материал и способ его получения // Патент РФ №2412223. Опубл. 20.02.2011.
31. Аюпов Да.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Модифицированные битумные вяжущие строительного назначения // Строительные материалы. 2009. № 8. С. 50–51.
32. Горбатова В.Н., Гордеева И.В., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г., Егоров В.М. Влияние активного порошка дискретно девулканизированной резины на низкотемпературные свойства битума // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 1. С. 72–83. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-72-83>
33. Мамулат С.Л., Мамулат Ю.С. Актуальные задачи модификации битумных вяжущих для увеличения срока службы дорожных покрытий // Дороги. Инновации в строительстве. 2019. № 80. С. 70–74.
34. Иноземцев С.С., Королев Е.В., До Т.Ч. Самовосстановление асфальтобетона с использованием инкапсулированного модификатора // Строительные материалы. 2022. № 11. С. 58–69. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-808-11-58-69>
35. Гриневич Н.А. Проектирование состава дорожного асфальтобетона. Екатеринбург: УГЛТУ, 2016. 36 с.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

36. Крупин Н.В. Современные тенденции в технологиях асфальтобетонных покрытий // Дороги. Инновации в строительстве. 2022. № 100. С. 12–15.
37. Штефан Ю.В., Бондарев Б.А., Янковский Л.В. Применение кубовидного литого шлакового щебня для строительства и ремонта магистральных лесных дорог // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2016. № 10. С. 11–16.
38. Иванова О.В., Халиков Р.М., Салов А.С., Низамутдинов М.Х., Зиннатуллин В.В. Технологичное управление оборудованием для 3D-аддитивной печати строительных нанокомпозитов // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 2. С. 117–123. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-2-117-123>
39. Борисенко Ю.Г., Рудак С.В. Влияние содержания и зернового состава легких пористых заполнителей на эксплуатационные характеристики битумоминеральных композиций // Строительство и техногенная безопасность. 2019. № 15(67). С. 101–110.
40. Глазачев А.О., Шерстобитова Т.М., Ахметшин Р.М. Преимущества использования статического зондирования в строительстве // Новая наука: теоретический и практический взгляд: материалы Международ. конф. Нефтекамск: НИЦ «Мир науки», 2020. С. 58–66.
41. Боброва Т.В. Актуализация параметров информационной модели дорожно-строительного потока при разработке проекта производства работ // Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета. 2022. Т. 19, № 6. С. 916–927. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2022-19-6-916-927>
42. Гуреев А.А., Тюклина П.М., Нгуен Т.Т.И. О проблемах производства и потребления нефтяных дорожных связующих материалов в Российской Федерации // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. 2018. № 1(290). С. 110–128.
43. Поляков И.В., Баранников М.В., Поляков В.С. Использование полимерсодержащих отходов производства термопластов для модификации нефтяных битумов // Промышленное производство и использование эластомеров. 2020. № 2. С. 28–33. <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2020-10205>
44. Фомина Н.Н., Хозин В.Г. Компактилизация смесей полимеров при переработке отходов изделий из термопластов // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 229–236. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-229-236>
45. Халиков Р.М., Иванова О.В., Короткова Л.Н., Салов А.С. Эффективное использование в конструировании дорожных покрытий автодорог рециклированных полимерных отходов // The Scientific Heritage. 2021. № 68-1. С. 62–66. <https://doi.org/10.24412/9215-0365-2021-68-1-62-66>
46. Красновских М.П., Чудинов С.Ю., Слюсарь Н.Н., Пугин К.Г., Вайсман Я.И. Производствоnanoструктурного модификатора битумов при переработке автомобильных покрышек // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 501–509. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-501-509>
47. Liu Z., Wang H., Gong X., Cui P., Wei H. Stiffening and toughening of asphalt mastic induced by bitumen–mineral selective molecular adsorption and nanostructural reconstruction // Sustainability. 2023. V. 15. No. 5. 4398. <https://doi.org/10.3390/su15054398>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Глазачев Антон Олегович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Автомобильные дороги, мосты и транспортные сооружения», архитектурно-строительный институт, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, anton.glazachev@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-4036-3155>

Иванова Ольга Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Эксплуатация наземного транспорта в нефтегазовой промышленности и строительстве», архитектурно-строительный институт, Уфимский государственный нефтяной технический университет; Уфа, Россия, olgachemist@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6678-8369>

Синицин Дмитрий Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные конструкции», архитектурно-строительный институт, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, d4013438@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3780-2800>

Ахметшин Ранис Мидхатович – старший преподаватель кафедры «Автомобильные дороги, мосты и транспортные сооружения», архитектурно-строительный институт, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, ranisahmetshin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-3269-3596>

ВКЛАД АВТОРОВ

Глазачев Антон Олегович – научное руководство; итоговые выводы.

Иванова Ольга Владимировна – концепция исследования; написание исходного текста; доработка и перевод текста.

Синицин Дмитрий Александрович – концепция исследования; написание исходного текста.

Ахметшин Ранис Мидхатович – сбор материала; участие в разработке материала.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 04.09.2023; одобрена после рецензирования 05.10.2023; принята к публикации 09.10.2023.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-465-473>

CC BY 4.0

Peculiarities of the formation of silicon oxide films modified with metal nanoparticles

Vyacheslav I. Pavlenko , Andrey I. Gorodov* , Roman N. Yastrebinsky , Mikhail S. Lebedev , Vitaliy V. Kashibadze 

Belgorod State Technological University Named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia

* Corresponding author: e-mail: gorodov-andrey@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. Silicon oxide film coatings have unique properties and are widely used in various industries, including construction. This paper presents the results on the preparation of polyalkylhydroxysiloxane liquid film in the presence of nanoscale particles of metallic bismuth. **Methods and materials.** Laser ablation method of metallic bismuth in aqueous medium was used to obtain bismuth nanoparticles. The surface of the target was treated with a laser beam at the workstation of an ytterbium pulsed fiber laser are discussed. The particle size and electrokinetic properties of colloidal bismuth sols were determined method by dynamic light scattering. After drying, Bi powder was added to polyalkylhydroxysiloxane liquid. Thin films cured under different heat treatment modes are applied to glass substrates by dipping. The resulting films were characterized by SEM, X-ray phase analysis, and FTIR spectroscopy. **Results.** In this work, the electrokinetic properties of colloidal bismuth sols are discussed. Laser ablation of a bismuth substrate leads to an increase in electrical conductivity and the appearance of a double electric layer in colloidal sols. The effect of the curing temperature on the properties of the coating is shown. It was found that the content of bismuth nanoparticles in the polyalkylhydroxysiloxane coating (3 wt.%) does not lead to the formation of crystalline phases. At the same time, the composition of the film and the mode of heat treatment affect the short-range order of molecular bonds. Increasing the content of bismuth nanoparticles in the coating of more than 10 wt.% leads to the appearance of microcrystalline phases of bismuth silicates in the system. **Conclusion.** The results obtained in the course of the study supplement the information about the production of bismuth nanoparticles by laser ablation and are of great importance in the practice of creating composite films.

KEYWORDS: polyorganohydrosiloxane, silicon dioxide, bismuth nanoparticles, laser ablation, electrokinetic potential, coatings, IR spectroscopy, bismuth silicates, silica-organic.

ACKNOWLEDGMENTS: This work was realized using the equipment of the High Technology Center at BSTU named after V.G. Shukhov, the framework of the State Assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project No. FZWN-2023-0004.

FOR CITATION: Pavlenko V.I., Gorodov A.I., Yastrebinsky R.N., Lebedev M.S., Kashibadze V.V. Peculiarities of the formation of silicon oxide films modified with metal nanoparticles. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(5): 465–473. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-465-473>. – EDN: XUHDKC.

INTRODUCTION

Recently, scientists all over the world have paid much attention to the study of silica systems. This is due to the unique properties of silicon oxide-based materials and their wide application in various fields such as construction, optoelectronics, microelectronics, medicine, biology, energy, and the production of sensors [1].

One of the most common materials in modern industry is silicon oxide films. They offer high strength,

corrosion and chemical resistance, as well as low production costs. In addition, silicon oxide films can be easily modified to achieve the desired properties, making them a versatile material for a variety of applications [2]. For example, to obtain promising materials for nonvolatile memory ReRAM (Resistive Random-Access Memory), thin films of amorphous SiO_x are implanted with nanoclusters of metallic zinc or its oxide [3–4]. In this case, crystalline phases of Zn content are formed in the amorphous silicon oxide film, which contributes to the manifestation of unique properties.

Among the methods for obtaining amorphous films of high purity silicon oxide, deposition from organic silicon compounds (silanes, silicon alkoxides, alkylhydroxysiloxanes) is widely used because of its simplicity and availability. The presence of Si-H reactive bonds in alkylhydroxysiloxanes makes them the most attractive for obtaining a wide range of coatings [5]. However, the composition and structure of films produced by high-temperature methods are highly dependent on the process temperature. Up to 700°C, the film is contaminated with organosilicon compounds due to incomplete decomposition. Above 750°C, the SiO_2 layer is contaminated with carbon, silicon carbide (SiC), and resinous pyrolysis products [6].

On the other hand, films of polycrystalline or monocrystalline silicon oxide [7] are of interest. It is known that the formation of crystalline silica from chemically pure amorphous SiO_2 occurs when heated to temperatures above 1200°C [8]. To obtain crystalline silicon oxide at lower temperatures, various methods are used: hydrothermal method [9], localized high-energy impact [10–11], polymer template creation [12] or inducing thin metal layer method [13–18], surface modification with nanoparticles [19–20], including core-shell structures [21]. At the same time, the crystallization processes of silicon oxide films are influenced by the substrate, for example, in epitaxy, the crystallographic orientation of the silicon substrate has a great influence, especially at relatively low temperatures [22–23]. The formation and growth of crystals on the plate with orientation (111) is better than with orientation (100). This dependence is explained by the fact that different crystallographic directions of the plate correspond to different number of Si–Si bonds.

There are some reports in the literature regarding a low temperature method of producing crystalline silica particles using metallic bismuth [18, 21]. The use of bismuth is justified by its low eutectic temperature, which reduces the thermal equilibrium of crystallization, as well as the high purity of the metal and the ease of its removal. There are also a large number of published works in which bismuth silicates are obtained in X-ray amorphous form [24–26].

This paper investigates the effect of the presence of different amounts of nanoscale bismuth particles obtained by laser ablation of metallic bismuth in aqueous medium on the formation and composition of a polyalkylhydroxysiloxane liquid film.

METHODS AND MATERIALS

The whole procedure for obtaining silicon oxide coatings modified with metallic nanoscale bismuth particles consists of several steps and is presented in Figure 1.

Nanoparticles (NPs) of metallic bismuth were prepared by ablation in aqueous medium [21]. The target in the form of Bi plates (frequency 99.999%), placed in a cuvette with distilled water at temperature $T = 60^\circ\text{C}$, was subjected to high energy laser irradiation with constant stirring by a magnetic stirrer. The treatment of the target surface with the laser beam was carried out at the ytterbium pulsed fiber laser workstation (Minimarker 2-20 A4 PA, Russia) with the following parameters 1064 nm wavelength, frequency of 3 kHz, output power of 20 W. The pulse duration and laser exposure time were chosen to obtain the optimum particle size. The particle size was monitored using a device Zetatract Microtrac Inc (USA), which works on the principle of dynamic light scattering. This instrument also provides information on the electrical conductivity and electrokinetic (ξ -) potential of the sols. In order to characterize freshly prepared Bi sols, the average value of 5 measurements was recorded, the discrepancy between the data for one object of study did not exceed 1%.

Then, the obtained sol was dried in air environment at 80°C , grayish white Bi powder was added to polyalkylhydroxysiloxane liquid (Point LLC, St. Petersburg, Russia) and thoroughly mixed. Glass plates were placed in the resulting suspension to form a film on them. The plates were then removed and heat-treated in a drying oven with continuous blowing of dilute argon to prevent spontaneous combustion. To study the influence of the curing conditions of the hydroxysiloxane polymer on the composition and microstructure of the coating, the samples

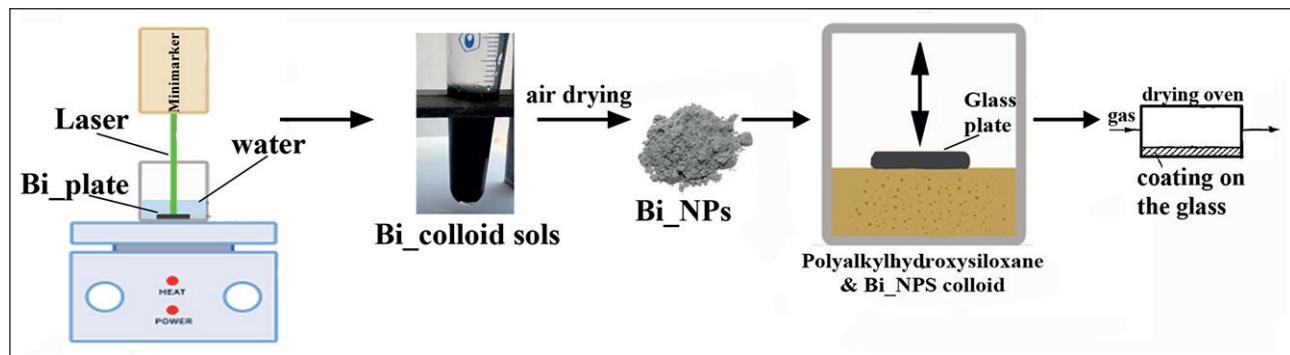


Fig. 1. Scheme for obtaining silicon oxide films modified with bismuth nanoparticles

Table 1

Electrical conductivity and ξ -Potential of Bi sols obtained under different laser ablation modes.

Laser exposure mode	Value		
	P = 4 ns, t = 7 min	P = 8 ns, t = 7 min	P = 8 ns, t = 15 min
Conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	225	297	293
ξ -Potential, mV	+11.2	+14.5	+14.8

were subjected to heat treatment with a smooth mode of temperature rise to 300–500°C and holding at a given temperature for 1.5 hours.

Glass substrates with the obtained coating were examined by scanning electron microscopy (SEM) on a TESCAN MIRA 3LMU instrument with energy dispersive X-ray spectra (EDS) at different points (microareas) using an integrated X-MAX 50 Oxford Instruments spectrometer (TESCAN ORSAY HOLDING, Czech Republic).

X-ray diffraction (XRD) patterns of the coatings were recorded using a diffractometer ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, USA) with a CuK α source in the range of 20 angles from 4° to 64° in the asymmetric coplanar imaging mode with a sliding angle of incidence $\alpha = 3^\circ$ (θ -scan) [7]. Phase analysis was performed with Crystallographica Search-Match version 2.0.3.1 software using data (PDF-4) from the JCPDS International Centre for Diffraction Data.

IR spectra of light absorption were recorded on a VERTEX 70 (Bruker Optics GmbH) Fourier transform spectrometer in the 4000–400 cm^{-1} wave number range. For this purpose, the coating sample was ground with potassium bromide (1:100) in an agate mortar and translucent tablets were obtained using a hydraulic press.

RESULTS AND DISCUSSION

As a result of laser ablation of bismuth plate in aqueous medium at varying pulse duration (P) and exposure time (t), colloidal sols of light gray to dark brown color were obtained. The data of differential particle size distribution of the obtained sols are shown in Figure 2. The obtained bismuth particles have nanometer size in all investigated modes of laser exposure. However, the Bi NPs obtained by ablation at pulse duration P = 4 ns are characterized by a broader particle size distribution compared to the mode P = 8 ns, in which more homogeneous particles with an average diameter of 13...14 nm were obtained. In general, the sols obtained have a relatively low stability and the particles sediment in aqueous medium after several hours.

The conductivity and ξ -potential data of freshly prepared Bi sols (Table 1) may indicate the formation of carbonate phases from aqueous air microbubbles during target ablation, since bismuth has a high affinity for carbon [24, 27]. The electrical conductivity of distilled water in the presence of bismuth plate before laser treatment

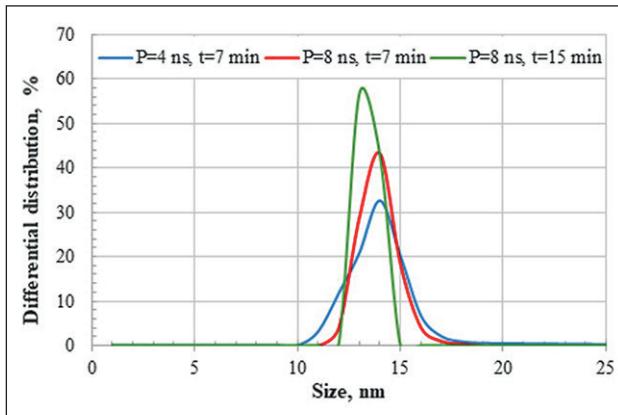
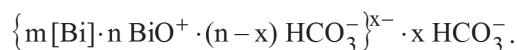


Fig. 2. Differential distribution of Bi particles by size obtained under different modes of laser exposure

was also determined, which was 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The increase in electrical conductivity after laser ablation proves the presence of ions in the colloidal sols, which provides the appearance of the electric double layer (EDL) and the slip boundary potential. Based on the obtained data and the information available in the literature about the formation of bismuth subcarbonate during laser ablation in aqueous medium [24], an assumption was made about the structure of the micelles, which can be described by the formula:



Relatively low absolute values of ξ -Potential (less than 25 mV) do not provide high stability of the studied disperse systems by electrokinetic factor.

Figure 3 (a) shows the structure of SiO₂ film with embedded Bi NPs cured at 400°C on the glass surface. The formed coating consists of a continuous film firmly adhered to the surface of the glass substrate. The thickness of the film is ~1 μm . The surface of the coating contains localized small particles of Bi/SiO₂. The elemental chemical composition of the coating has been verified by EDS measurements in the cross section Figure 3 (b, c). A continuous silica-containing layer and embedded small Bi particles (bright areas) can be seen. The size of the bismuth particles in the layer is larger than the average size of the NPs obtained by laser ablation, which is due to their agglomeration.

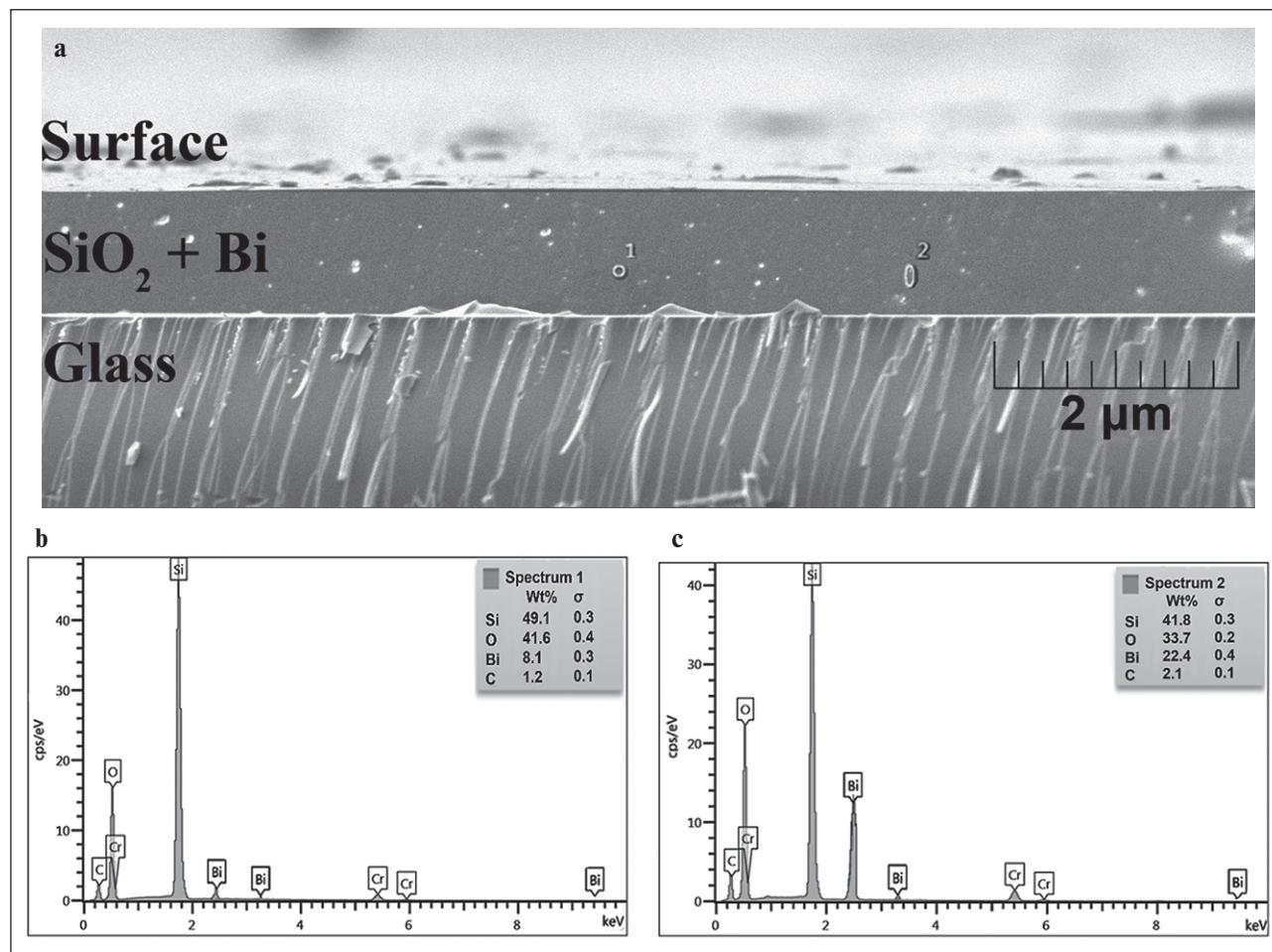


Fig. 3. SEM images of (side view) SiO₂ films with embedded Bi NPs, harden at 400°C (a), EDS spectrum in Point 1 (b) and Point 2 (c)

Increasing the curing temperature up to 500°C leads to film fracture and appearance of a large number of microcracks. However, despite cracking, the coating has a tight

contact with the substrate Figure 4. The appearance of microcracks in the coating is due to the redistribution of molecules and changes in the film density.

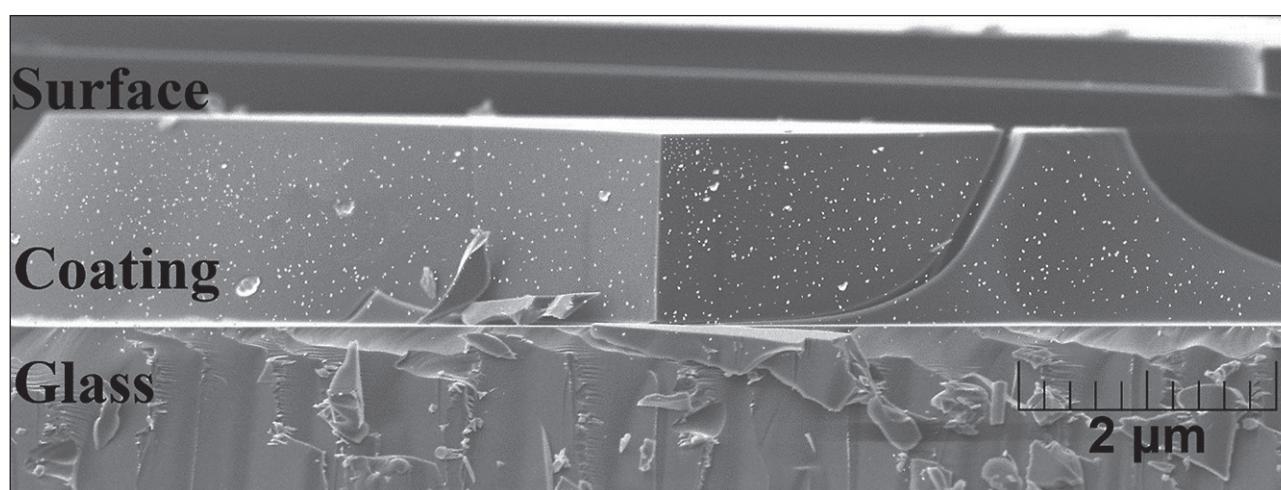


Fig. 4. SEM images of (side view) SiO₂ films with embedded Bi NPs, cured at 500°C

FT-IR spectra of samples with different compositions cured at different temperatures were taken to study the details of the interaction of the components during coating formation (Figures 5–6).

The spectrum of the coating obtained from pure polyalkylhydroxysiloxane at 400°C (Figure 5a) contains bands characteristic of amorphous silica [6].

The absorption bands with a peak at 460 cm⁻¹ corresponds to the stretching δ- vibrations of the Si—O bonds of the SiO₄ tetrahedron. This band is characteristic of all samples and all modifications of SiO₂, so it is used as an average standard.

Broad bands at 660–890 and 890–1200 cm⁻¹ are associated with symmetric θ_s and asymmetric θ_{as} vibrations of Si—O bonds.

It can be seen that the bands are very close to each other and overlap. A change in the shape of the broad spectra is observed when the composition and temperature treatment mode of the samples are changed. Therefore, the spectra were decomposed into Gaussian curves for a more detailed evaluation of the redistribution of band intensities and molecular rearrangement. The sum line (Fit Sum) of all Gaussians almost repeats the line of the original IR spectrum. The legend of each Gaussian curve gives the coordinates of the peak apex: wavenumber (cm⁻¹) and absorption intensity. Splitting the absorption bands into Gaussians allows us to see the presence of several structural types of molecular phases.

Thus, the broad band in the 660–890 cm⁻¹ region can be decomposed into three Gaussian curves. For example,

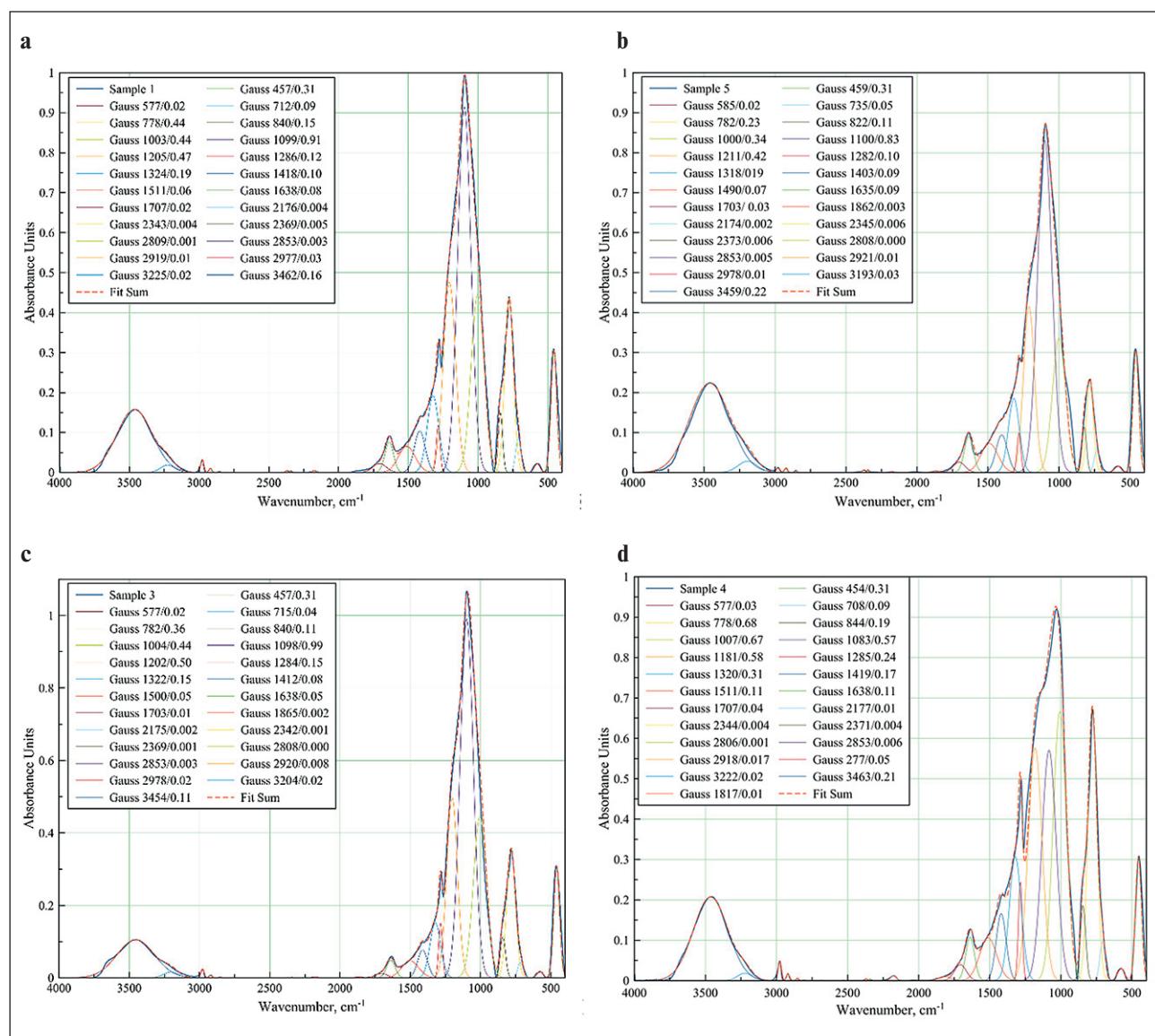


Fig. 5. FT-IR spectra of films of different compositions cured at 400°C: 100% polyalkylhydroxysiloxane (a); 0.5 wt.% Bi NPs (b); 1 wt.% Bi NPs (c); 3 wt.% Bi NPs (d)

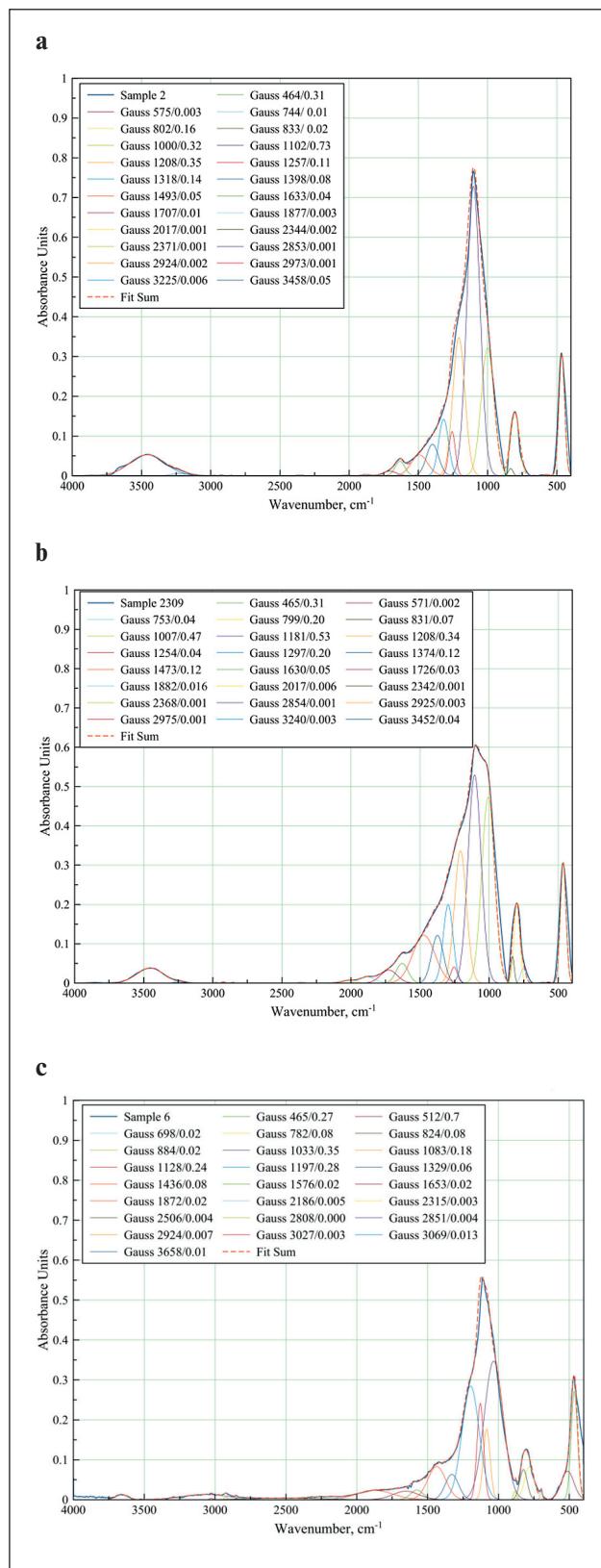


Fig. 6. FT-IR spectra of films of different compositions cured at 500°C: 100% polyalkylhydroxysiloxane (a); 3 wt.% Bi NPs (b); 10 wt.% Bi NPs (c)

in a sample of pure polyalkylhydroxysiloxane heat-treated at 400°C (Figure 5a), these curves are characterized by peaks at 712, 778, and 840 cm⁻¹. The Gaussian peak at 712 cm⁻¹ seems to be related to the incomplete decomposition of organic compounds, since it shifts to the high frequency region up to 744 cm⁻¹ after heat treatment (Figure 6a). The introduction of bismuth particles into the sample also shifts this Gaussian (Figure 5b-d), which is associated with the superposition of strain vibration bands for the Si—O—Bi bond. The Gaussians at 778 and 840 cm⁻¹ are more stable with the introduction of NPs Bi, the peak is practically not shifted, only the intensity changes: the intensity increases with increasing Bi content (Figure 5b-d). However, heat treatment at 500°C slightly shifts these peaks to 800 and 830 cm⁻¹, respectively (Figure 6b). In the literature, these wavenumbers characterize the symmetric valence vibrations of Si—O and Si—OH bonds [6].

Gaussians at 1000, 1100 and 1200 cm⁻¹ belong to the band of asymmetric valence vibrations of the Si—O—Si bond of SiO₄ tetrahedrons. With increasing Bi content in the samples, the intensity of these Gaussians increases (Figure 5), but unevenly: the Gaussian with the peak at 1000 cm⁻¹ increases more. This affects the change in shape of the overall peak. Obviously, the data obtained indicate certain changes in the structure of the arrangement of molecules in the short-range order.

The band in the range of 540–620 cm⁻¹ is observed in all samples heat-treated at 400°C (Figure 5) and can be attributed to the C—H bond. This indicates incomplete decomposition of polyalkylhydroxysiloxane under these heat treatment conditions. Those heat-treated at 500°C showed no peak in the 540–620 cm⁻¹ region (Figure 6a–b). The same is true for the 1286 cm⁻¹ band corresponding to the Si—CH₃ bond. However, it can be observed that as the content of Bi NPs increases in the samples heat-treated at 400°C, the intensity of the ~1283 cm⁻¹ band also increases, indicating an increase in the proportion of hydrocarbon residue in the product.

A weak band at 1832–1872 cm⁻¹, caused by symmetric distortion and stretching of Si—O bonds, was observed in the samples with the addition of Bi NPs. This band was not detected in the polyalkylhydroxysiloxane samples.

Despite the relatively high treatment temperature (400°C), water is present in all samples (Figure 5), which is confirmed by the presence of absorption bands in the region of 1630 cm⁻¹ (deformation vibrations of water molecules), 2808–2850 cm⁻¹ (associated with hydrogen bonds), 3100–3600 cm⁻¹ (O—H vibrations in the water molecule). Treatment at 500°C (Figure 6a–b) reduces the intensity of the bands characteristic of water molecule vibrations but does not eliminate them completely.

Since the small number of Bi nanoparticles (up to 3 wt.%) in the sample does not allow the identification of separate bands characteristic of bismuth bond vibrations,

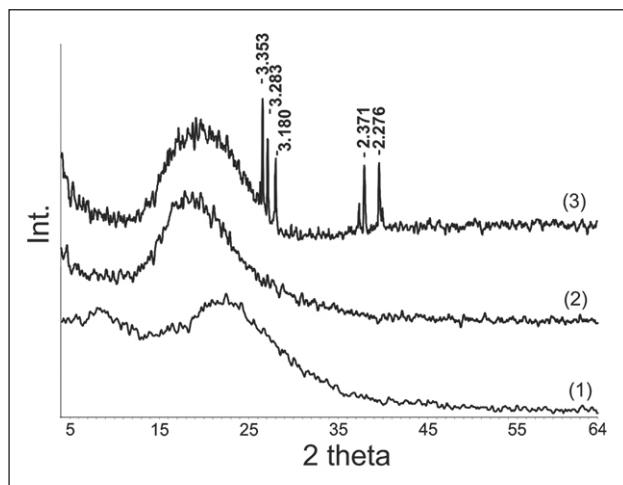


Fig. 7. XRD pattern of coating: 1 – polyalkylhydroxysiloxane; 2 – 3 wt.% Bi NPs; 3 – 10 wt.% Bi NPs

IR spectra of the sample containing 10 wt.% Bi NPs were recorded (Figure 6c). It can be seen that the band with the peak at 466 cm^{-1} , corresponding to δ -vibrations of Si–O bonds, is broadened and overlaps with the band in the region of $510\text{--}540\text{ cm}^{-1}$, characterizing the deformation vibrations of Si–O–Bi. Weak bands at 698 cm^{-1} (caused by Bi–O bond vibrations in BiO_3 and BiO_6 structural units) and 884 cm^{-1} (Si–O–Bi vibrations) are also observed [28].

X-ray diffraction (XRD) was used to investigate the presence of crystalline phases (Figure 7).

The X-ray diffraction results indicate that the coating obtained from pure polyalkylhydroxysiloxane, regardless of the temperature regime of processing, is characterized by a completely amorphous structure. This is confirmed by the presence of an amorphous halo in the range of angles $20^{\circ}\text{--}20^{\circ}$ on the XRD. When obtaining a polyalkylhydroxysiloxane coating with the addition of Bi NPs (up to 3 wt.%), a broadening of the amorphous halo is observed, which may be due to the presence of

traces of the fine crystalline phase. The higher content (10 wt.%) of bismuth nanoparticles in the coating leads to the appearance of peaks in the XRD, which proves the presence of microcrystalline phases of bismuth silicates in the system.

CONCLUSION

Nanometer-sized particles have been obtained by laser ablation of metallic bismuth in aqueous medium. It is shown that laser ablation of bismuth contributes to obtaining a sol in which an electric double layer (EDL) and a slip boundary potential appear. However, the bismuth sols obtained are not characterized by stability on the electrokinetic factor.

The possibility of obtaining a film from polyalkylhydroxysiloxane liquid in the presence of nano-sized bismuth particles has been established. At optimum temperature mode of drying (up to 400°C), despite the aggregation of bismuth particles, it is possible to obtain a film that is continuous, uniform, and tightly adhering to the surface of the glass substrate.

The detailed analysis of IR spectra of coatings with different contents of bismuth nanoparticles showed that the small number of NPs Bi added (up to 3 wt.%) and the heat treatment mode affect the short-range order of molecular bonds. However, absorption bands characteristic of crystalline silicate phases do not appear. Increasing the content of bismuth nanoparticles in the coating up to 10 wt.% contributes to the appearance of bands characterizing the deformation vibrations of Si–O–Bi and vibrations of Bi–O bonds in BiO_3 and BiO_6 structural units.

The X-ray phase analysis confirmed the IR spectroscopy data that the content of bismuth nanoparticles in the polyalkylhydroxysiloxane coating of more than 10 wt.% leads to the appearance of microcrystalline phases of bismuth silicates in the system. When introducing a small amount of bismuth (3 wt.%) the formation of crystalline phases does not occur.

REFERENCES

1. Valtchev V.P., Faust A.C., Lézervant J. Rapid synthesis of silicalite-1 nanocrystals by conventional heating. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004; 68: 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.11.018>
2. Post P., Wurlitzer L., Maus-Friedrichs W., Weber A.P. Characterization and applications of nanoparticles modified in-flight with silica or silica-organic coatings. *Nanomaterials*. 2018; 8(7): 530. <https://doi.org/10.3390/nano8070530>
3. Privezentsev V.V., Kulikauskas V.S., Zatekin V.V., Kiselev D.A., Voronova M.I. Study of Memristors Based on Silicon Oxide Films Implanted with Zn. *Poverkhnost. Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neitronnye Issledovaniya*. 2022; 6: 96–102. <https://doi.org/10.31857/S1028096022060140>
4. Privezentsev V.V., Sergeev A.P., Firsov A.A., Kulikauskas V.S., Yakimov E.E., Kirilenko E.P., Goryachev A.V. Study of Zn implanted silicon oxide films. *Physics of the Solid State*. 2023; 4: 679–684. <https://doi.org/10.21883/PSS.2023.04.56013.17>

5. Pakuła D., Marciniec B., Przekop R.E. Direct Synthesis of Silicon Compounds—From the Beginning to Green Chemistry Revolution. *AppliedChem* 2023; 3: 89–109. <https://doi.org/10.3390/appliedchem3010007>
6. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Edamenko O.D., Yastrebinsky R.N., Noskov A.V., Prokhorenkov D.S., Gorodov A.I., Piskareva A.O. Synthesis and Characterization of Silicon–Carbon Powder and Its Resistance to Electron Irradiation. *Journal of Composites Science*. 2023; 7: 340. <https://doi.org/10.3390/jcs7080340>
7. Cherkashina, N.I.; Pavlenko, V.I.; Zaitsev, S.V.; Gorodov, A.I.; Domarev, S.N.; Sidelnikov, R.V.; Romanyuk, D.S. Adhesion Strength of Al, Cr, In, Mo, and W Metal Coatings Deposited on a Silicon–Carbon Film. *Coatings* 2023; 13: 1353. <https://doi.org/10.3390/coatings13081353>
8. Skorodumova O.B., Semchenko G.D., Goncharenko Y.N., Tolstoj V.S. Crystallization of SiO₂ from ethylsilicate-based gels. *Steklo i Keramika*. 2001; 74(1): 31–33. <https://doi.org/10.1023/a:1010933028152>
9. Oehler J.H. Hydrothermal crystallization of silica gel. *Geological Society of America Bulletin*. 1976; 87: 1143–1152. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1976\)87%3C1143:HCOSG%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1976)87%3C1143:HCOSG%3E2.0.CO;2)
10. Kishore R., Sood K., Naseem H. Microstructural and analytical investigation of low temperature crystallized amorphous silicon/crystallized silicon interface using SEM and EDS. *Journal of Materials Science Letters*. 2002; 21: 647–648. <https://doi.org/10.1023/A:1015600423981>
11. Kioseoglou J., Komninou P., Dimitrakopoulos G.P., Antoniades I. P., Hatalis M. K., Karakostas Th. Crystallization of amorphous silicon thin films: comparison between experimental and computer simulation results. *Journal of Materials Science*. 2008; 43: 3976–3981. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2226-1>
12. Huang J., Zhang P., Wang X., Luo L., Gao J., Peng C., Liu X. Crystallization of inorganic silica based on interaction between polyimide and silica by sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2013; 66: 193–198. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-2989-6>
13. Nast O., Brehme S., Neuhaus D.H., Wenham S. R. Polycrystalline silicon thin films on glass by aluminum-induced crystallization. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1999; 10: 2062–2068. <https://doi.org/10.1109/16.791997>
14. Hossain M., Meyer H.M., Abu-Safe H.H., Naseem H., Brown W.D. Large-grain poly-crystalline silicon thin films prepared by aluminum-induced crystallization of sputter-deposited hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Materials Research*. 2006; 21: 761–766. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0091>
15. Schneider J., Schneider A., Sarikov A., Klein J., Muske M., Gall S., Fuhs W. Aluminum-induced crystallization: Nucleation and growth process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006; 352(9–20): 972–975. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.09.036>
16. Knaepen W., Detavernier C., Van Meirhaeghe R.L., Jordan Sweet J., Lavoie C. In-situ X-ray Diffraction study of Metal Induced Crystallization of amorphous silicon. *Thin Solid Films*. 2008; 516(15): 4946–4952. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.09.037>
17. Wang T., Yan H., Zhang M., Song X., Pan Q., He T., Hu Z., Jia H., Mai Y. Polycrystalline silicon thin films by aluminum induced crystallization of amorphous silicon. *Applied Surface Science*. 2013; 264: 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.019>
18. Zouini M., Ouertani R., Amlouk M., Dimassi W. Annealing Temperature Effect on Bismuth Induced Crystallization of Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Films. *Silicon*. 2022; 14: 2115–2125. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01005-7>
19. Kaito C., Kumamoto A., Saito Y., Ono R. Low-temperature crystallization of thin silicate layer on crystalline Fe dust. *Earth, planets and space*. 2010; 62: 29–31. <https://doi.org/10.5047/eps.2008.10.002>
20. Wang W., Huang J., Lu Y., Yang Y., Song W., Tan R., Dai S., Zhou J. In situ micro-Raman spectroscopic study of laser-induced crystallization of amorphous silicon thin films on aluminum-doped zinc oxide substrate. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2012; 23: 1300–1305. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0588-2>
21. Hassan S.S., Hubatir K.A., Al-haddad R.M.S. Characterization and antibacterial activity of silica-coated bismuth (Bi@SiO₂) nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid. *Optik (Stuttgart)*. 2023; 273: 170453. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170453>
22. Song Y.H., Kang S.Y., Cho K.I., Yoo H.J., Kim J.H., Lee J.Y. Polycrystalline Silicon Films Formed by Solid-Phase Crystallization of Amorphous Silicon: The Substrate Effects on Crystallization Kinetics and Mechanism. *MRS Online Proceedings Library*. 1996; 424: 243–248. <https://doi.org/10.1557/PROC-424-243>
23. Kioseoglou J., Komninou P., Dimitrakopoulos G.P., Antoniades I.P., Hatalis M.K., Karakostas T. Crystallization of amorphous silicon thin films: comparison between experimental and computer simulation results. *J Mater Sci*. 2008; 43: 3976–3981. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2226-1>
24. Golubovskaya A.G., Fakhrutdinova E.D., Svetlichnyi V.A. Bismuth silicates: preparation by pulsed laser ablation and photocatalytic activity. *Proc. SPIE 12086, XV International Conference on Pulsed Lasers and Laser Applications*. 2021; 120861Y. <https://doi.org/10.1117/12.2612743>

25. Belik Y.A., Vodyankin A.A., Fakhrutdinova E.D., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. Photoactive bismuth silicate catalysts: Role of preparation method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2022; 425: 113670. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113670>
26. Shabalina A.V., Fakhrutdinova E.D., Golubovskaya A.G., Kuzmin S.M., Koscheev S.V., Kulinich S.A., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. Laser-assisted preparation of highly-efficient photocatalytic nanomaterial based on bismuth silicate. *Applied Surface Science*. 2022; 575: 151732. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151732>
27. Ortiz-Quiñonez J.L., Vega-Verduga C., Díaz D., Zumeta-Dubé I. Transformation of Bismuth and β -Bi₂O₃ Nanoparticles into (BiO)₂CO₃ and (BiO)₄(OH)₂CO₃ by Capturing CO₂: The Role of Halloysite Nanotubes and “Sunlight” on the Crystal Shape and Size. *Crystal Growth & Design*. 2018; 18(8): 4334–4346. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00177>
28. Yastrebinskii R.N., Pavlenko A.V., Bondarenko G.G. Structural Features of Mineral Crystalline Phases and Defectiveness of Bismuth Organosiliconate Crystals at High Temperatures. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018; 9(5): 825–831. <https://doi.org/10.1134/S2075113318050313>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vyacheslav I. Pavlenko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of “Theoretical and Applied Chemistry”, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, belpavlenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3464-1880>

Andrey I. Gorodov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of “Theoretical and Applied Chemistry”, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, gorodov-andreyy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5530-3282>

Roman N. Yastrebinsky – Dr. Sci. (Eng.), Director of the Institute of Chemical Technology, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, yrndo@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6413-0002>

Mikhail S. Lebedev – Senior Researcher, Department of “Theoretical and Applied Chemistry”, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia; Scientific and Educational Center “Additive technologies”, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia, michael1987@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3194-9238>

Vitaliy V. Kashibadze – Postgraduate student, Department of “Theoretical and Applied Chemistry”, Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia, vitaliy.kashibadze@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2246-6605>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Vyacheslav I. Pavlenko – scientific guidance, setting research goals and objectives, formal analysis of research results.

Andrey I. Gorodov – conducting the experimental part of the study, analyzing the results of the study, writing the original text of the article.

Roman N. Yastrebinsky – development of research methodology, research concept, revision of the text of the article.

Mikhail S. Lebedev – conducting the experimental part of the study, processing the results of the study.

Vitaliy V. Kashibadze – conducting the experimental part of the study, data processing, editing.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was received by the editors 01.09.2023; approved after peer review 05.10.2023; accepted for publication 10.10.2023.

Научная статья

УДК 544.773.422; 544.023.2

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-465-473>

CC BY 4.0

Особенности формирования пленок оксида кремния, модифицированных наночастицами металла

Вячеслав Иванович Павленко , Андрей Иванович Городов* , Роман Николаевич Ястребинский ,
Михаил Сергеевич Лебедев , Виталий Валерьевич Кашибадзе 

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

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Пленочные покрытия на основе оксида кремния обладают уникальными свойствами и широко распространены в различных областях промышленности, в том числе в строительстве. В работе представлены результаты по получению пленки из полиалкилгидроксисилоксановой жидкости в присутствии наноразмерных частиц металлического висмута. Материалы и методы исследования. Для получения наночастиц висмута использовали метод лазерной абляции металлического висмута в водной среде. Обработка поверхности мишени лазерным лучом производилась на рабочей станции иттербийового импульсного волоконного лазера. Размер частиц и электроинженерные свойства коллоидных золей висмута определяли методом динамического рассеяния света. После высушивания порошок Ві добавляли в полиалкилгидроксисилоксановую жидкость. Методом окунания на стеклянные подложки нанесены тонкие пленки, отвержденные при разных режимах термообработки. Полученные пленки были оценены с помощью СЭМ, а также с использованием рентгенофазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Результаты и обсуждение. В работе обсуждаются электроинженерные свойства коллоидных золей висмута. Лазерная абляция висмутовой подложки приводит к увеличению электропроводности и возникновению двойного электрического слоя в коллоидном золе. Показано влияние температуры отверждения на свойства покрытия. Установлено, что малое содержание наночастиц висмута в полиалкилгидроксисилоксановом покрытии (3% масс.) не приводит к образованию кристаллических фаз. При этом состав пленки и режим термической обработки влияют на близкий порядок молекулярных связей. Повышение содержания наночастиц висмута в покрытии до 10% масс. способствует появлению в системе микрокристаллических фаз силикатов висмута. Заключение. Полученные в ходе исследования результаты дополняют сведения о получении наночастиц висмута методом лазерной абляции и имеют большое значение в практике создания композиционных пленок.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полиалкилгидроксисилоксан, диоксид кремния, наночастицы висмута, лазерная абляция, электроинженерный потенциал, покрытия, ИК-спектроскопия, силикаты висмута, органический кремний.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России № FZWN-2023-0004 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Павленко В.И., Городов А.И., Ястребинский Р.Н., Лебедев М.С., Кашибадзе В.В. Особенности формирования пленок оксида кремния, модифицированных наночастицами металла // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 465–473. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-465-473>. – EDN: XUHDKC.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время ученые всего мира уделяют большое внимание исследованию систем кремнезема. Это связано с уникальными свойствами материалов на основе оксида кремния и их широким применением в различных областях, таких как строительство, опто- и микроэлектроника, медицина, биология, энергетика, а также при производстве сенсоров [1].

Одними из наиболее распространенных материалов в современной промышленности являются пленки на основе оксида кремния. Они обладают высокой прочностью, устойчивостью к коррозии и химическим воздействиям, а также низкой стоимостью производства. Кроме того, пленки на основе оксида кремния могут быть легко модифицированы для достижения необходимых свойств, что делает их универсальным материалом для различных приложений [2]. Например, для получения перспектив-

© Павленко В.И., Городов А.И., Ястребинский Р.Н., Лебедев М.С., Кашибадзе В.В., 2023

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

ных материалов энергонезависимой памяти ReRAM (Resistive Random-Access Memory) тонкие пленки из аморфного SiO_x имплантируют нанокластерами металлического цинка или его оксидом [3–4]. При этом в аморфной пленке оксида кремния формируются кристаллические фазы, содержащие Zn, что способствует проявлению уникальных свойств.

Среди методов получения аморфных пленок высокочистого оксида кремния широкое распространение благодаря простоте и доступности имеет осаждение из органических кремниевых соединений (силанов, аллоксидов кремния, алкилгидроксисилоксанов). Наличие реакционных связей Si—H в алкилгидроксисилоксанах делает их наиболее привлекательными при получении покрытий широкого спектра [5]. Однако состав и структура пленок, получаемых высокотемпературными методами, во многом зависит от температуры процесса. Из-за неполного разложения, при температуре до 700°C слой будет загрязнен кремнийорганическими соединениями. Выше 750°C слой SiO_2 загрязняется углеродом, карбидом кремния (SiC) и смолянистыми продуктами пиролиза [6].

С другой стороны, вызывают интерес пленки поликристаллического или монокристаллического оксида кремния [7]. Известно, что образование кристаллического кремнезема из химически чистого аморфного SiO_2 происходит при нагревании до температуры выше 1200°C [8]. Для получения кристаллического оксида кремния при более низких температурах применяют различные методы: гидротермальный [9], локальное высокоэнергетическое воздействие [10–11], создание полимерного шаблона [12] или индуцирующего тонкого металлического слоя [13–18], модифицирование поверхности наночастицами [19–20], включая структуры ядро-оболочка [21]. При этом на процессы кристаллизации пленок оксида кремния оказывает влияние подложка, например, при эпитаксии большое влияние, особенно при относительно низких температурах, оказывает кристаллографическая ориентация кремниевой под-

ложки [22–23]. Формирование и рост кристаллов на пластине с ориентацией (111) происходит лучше, чем с ориентацией (100). Такая зависимость объясняется тем, что различным кристаллографическим направлениям пластины соответствует разное количество связей Si—Si.

В литературе встречаются сообщения о низкотемпературном способе получения кристаллических частиц диоксида кремния в присутствии металлического висмута [18, 21]. Использование висмута обосновывается его низкой температурой эвтектики, что позволяет снизить тепловой баланс кристаллизации, а также высокой степенью чистоты металла и легкостью его удаления. Также публикуется большое количество работ, в которых силикаты висмута получены в рентгеноаморфном виде [24–26].

В данной статье исследуется влияние присутствия разного количества наноразмерных частиц висмута, полученных методом лазерной абляции металлического висмута в водной среде, на формирование и состав пленки, полученной из жидкости полиалкилгидроксисилоксана.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Вся процедура получения покрытий оксида кремния, модифицированных металлическими наноразмерными частицами висмута, состоит из нескольких этапов и представлена на рис. 1.

Наночастицы (НЧ) металлического висмута получены методом абляции в водной среде [21]. Мишень в виде пластин Bi (частота 99,99%), помещенная в кювету с дистиллированной водой с температурой $T = 60^\circ\text{C}$, подвергалась высокоэнергетическому лазерному воздействию при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Обработка поверхности мишени лазерным лучом производилась на рабочей станции иттербийового импульсного волоконного лазера (Minimarker 2-20 A4 PA, Россия) при следующих параметрах: длина волны 1064 нм, частота 3 кГц, выходная мощность 20 Вт. Длитель-



Рис. 1. Схема получения пленок оксида кремния, модифицированных наночастицами висмута

ность импульсов и время воздействия лазера подбирали с учетом оптимального размера частиц. Размер частиц контролировали с помощью прибора Zetatracs Microtrac Inc (США), работающего по принципу динамического рассеяния света. Данный прибор также позволяет получить информацию об электропроводности и электрохимическом (ζ -) потенциале золей. Для характеристики свежеприготовленных золей Bi фиксировали среднее значение из 5 измерений, расхождение между данными для одного объекта исследования не превышало 1%.

Затем высущенный из полученного золя в воздушной среде при 80°C порошок Bi серовато-белого цвета добавляли в полиакрилгидроксисилоксановую жидкость (ООО «Поинт», г. Санкт-Петербург, Россия) и тщательно перемешивали. В полученную суспензию погружались стеклянные пластины для формирования на них пленки, после чего пластины извлекались и проходили термообработку в сушильной печи при непрерывном продувании разбавленным аргоном для исключения самовозгорания. Для исследования влияния условий отверждения гидроксисилоксанового полимера на состав и микроструктуру покрытия образцы подвергались термической обработке с плавным режимом набора температур до 300–500°C и выдержкой при заданной температуре в течение 1,5 часов.

Стеклянные подложки с полученным покрытием исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TESCAN MIRA 3LMU со снятием энергодисперсионных рентгеновских спектров (ЭДС) в разных точках (микрообластях) встроенным спектрометром X-MAX 50 Oxford Instruments (TESCAN ORSAY HOLDING, Чехия).

Картинами рентгеновской дифракции покрытий регистрировали с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, США) с источником CuK α в диапазоне углов 2 θ от 4° до 64° в режиме асимметричной компланарной съемки со скользящим углом падения $\alpha = 3^\circ$ (θ -scan) [7]. Фазовый анализ осуществляли с помощью программного обеспечения Crystallographica Search-Match Version 2.0.3.1 с использованием данных картотеки (PDF-4) международного центра дифракционных данных JCPDS.

ИК-спектры поглощения света регистрировали на спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker

Optics GmbH в области волновых чисел 4000–400 см $^{-1}$. Для этого образец покрытия растирали с бромидом калия (1:100) в агатовой ступке и получали полупрозрачные таблетки с помощью гидравлического пресса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате лазерной абляции пластины висмута в водной среде при варьировании длительности импульсов (P) и времени воздействия (t) получены коллоидные золи от светло-серого до темно-коричневого цвета. Данные дифференциального распределения частиц по размерам полученных золей Bi представлены на рис. 2. Полученные частицы висмута во всех исследуемых режимах лазерного воздействия имеют нанометровый размер. Однако NPs Bi, полученные абляцией при длительности импульса P = 4 нс, характеризуются более широким распределением частиц по размерам по сравнению с режимом P = 8 нс, в котором получены более однородные частицы со средним диаметром 13...14 нм. В целом, полученные золи обладают относительно слабой устойчивостью и частицы седimentируют в водной среде уже через несколько часов.

Данные электропроводности и ζ -потенциала свежеприготовленного золя Bi (табл. 1) могут предположительно свидетельствовать об образовании

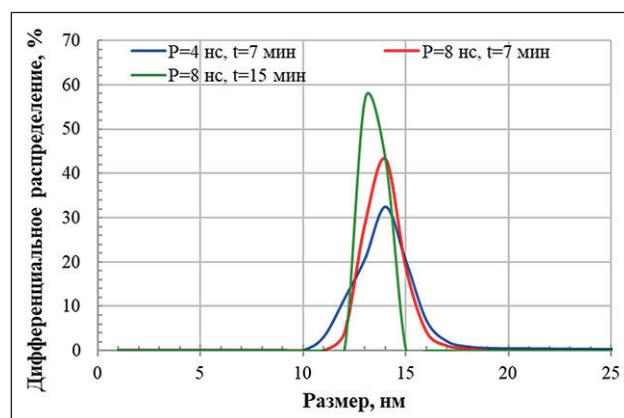


Рис. 2. Дифференциальное распределение частиц Bi по размерам, полученных при разных режимах лазерного воздействия

Таблица 1

Электропроводность и ζ -потенциал золей Bi, полученных при разных режимах лазерной абляции

Режим лазерного воздействия	Значение		
	P = 4 нс, t = 7 мин.	P = 8 нс, t = 7 мин.	P = 8 нс, t = 15 мин.
Электропроводность, мкСм/см	225	297	293
ζ -потенциал, мВ	+11,2	+14,5	+14,8

карбонатных фаз из микропузырьков воздуха водной среды при абляции мишени, так как висмут имеет большое сродство к углероду [24, 27]. Также определена электропроводность дистиллированной воды в присутствии пластины висмута до лазерного воздействия, которая составила 5 мкСм/см. Увеличение электропроводности после лазерной абляции доказывает присутствие в коллоидном золе ионов, что обеспечивает возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) и потенциала на границе скольжения. На основании полученных данных и имеющихся в литературе сведений об образовании субкарбоната висмута при лазерной абляции в водной среде [24] выдвинуто предположение о строении мицелл, которое можно описать формулой:

$$\{m[Bi] \cdot n BiO^+ \cdot (n-x) HCO_3^- \}^{x-} \cdot x HCO_3^-.$$

Относительно низкие абсолютные значения ζ -потенциала (менее 25 мВ) не обеспечивают высокую устойчивость исследуемых дисперсных систем по электрохимическому фактору.

На рис. 3 (а) показана структура пленки SiO_2 с внедренными НЧ Bi, отверждённой при 400°C

на поверхности стекла. Сформированное покрытие состоит из непрерывной пленки, плотно прилегающей к поверхности стеклянной подложки. Толщина покрытия составляет ~1 мкм. На поверхности покрытия содержатся локализованные мелкие частицы Bi/ SiO_2 . Элементный химический состав слоя был проверен с помощью измерений ЭДС в поперечном сечении (рис. 3 б, в). Виден непрерывный кремнесодержащий слой и внедренные в него маленькие частицы Bi (светлые области). Размер частиц висмута в покрытии больше, чем средний размер НЧ, полученных при лазерной абляции, что связано с их агломерацией.

Увеличение температуры отверждения до 500°C приводит к разрушению пленки, появлению большого количества микротрещин. Однако, несмотря на растрескивание, покрытие имеет плотный контакт с подложкой (рис. 4). Появление микротрещин в покрытии связано с перераспределением молекул и изменением плотности пленки.

Для изучения деталей по взаимодействию компонентов при формировании покрытий сняты ИК-Фурье спектры образцов с различным составом, отверждённые при разных температурах (рис. 5–6).

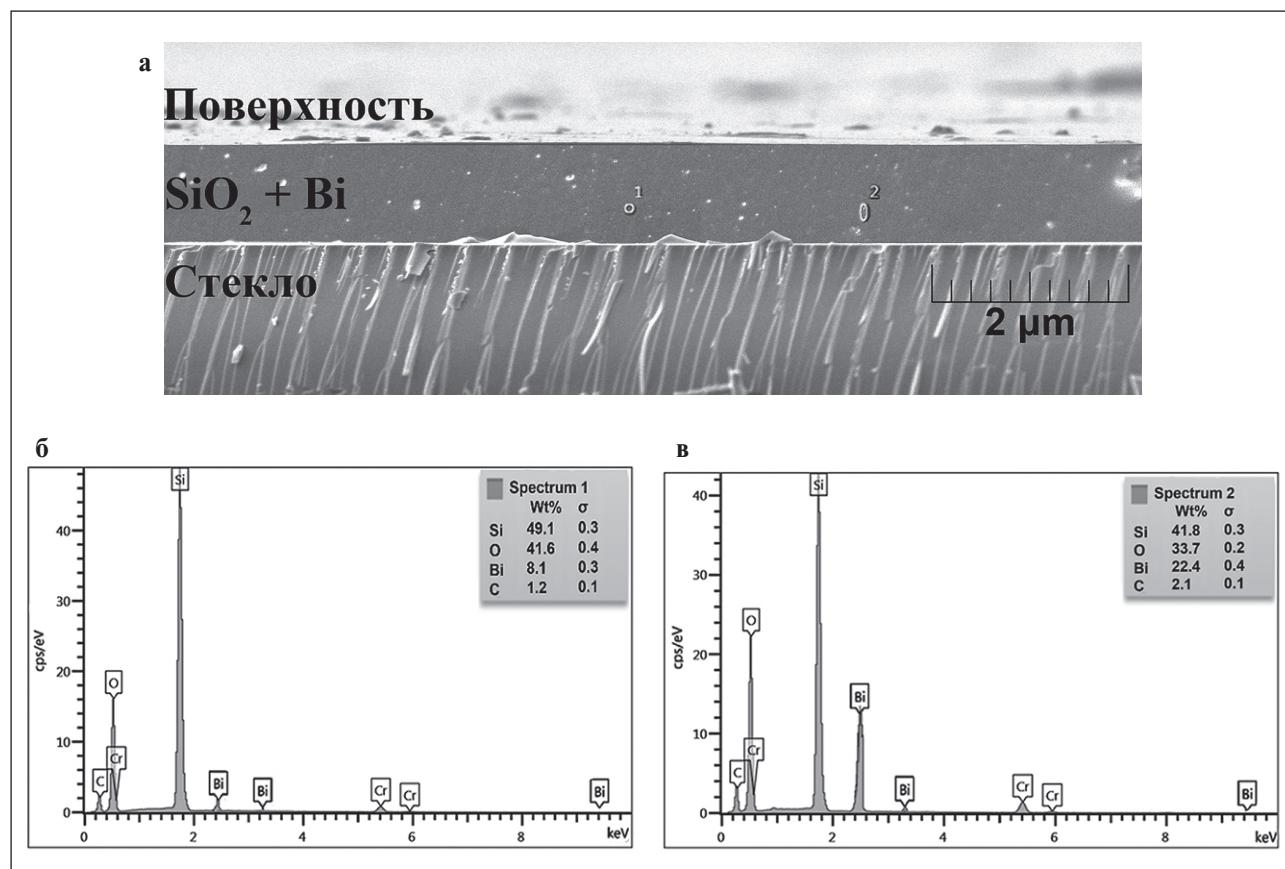


Рис. 3. СЭМ-изображение (вид сбоку) пленки SiO_2 с внедренными НЧ Bi, отверждённой при 400°C (а), ЭДС-спектры в точке 1 (б) и точке 2 (в)

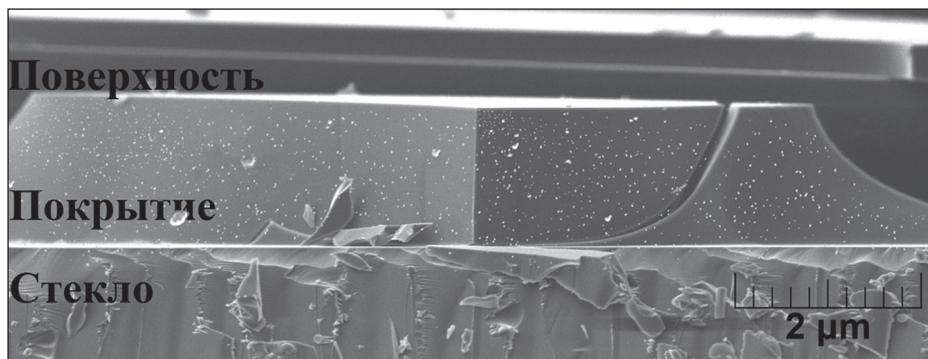


Рис. 4. СЭМ-изображение (вид сбоку) пленки SiO_2 с внедренными НЧ Bi, отверженной при 500°C

В спектре покрытия, полученного из чистого полиалкилгидроксисилоксана при 400°C (рис. 5а),

присутствуют полосы, характерные для аморфного кремнезема [6].

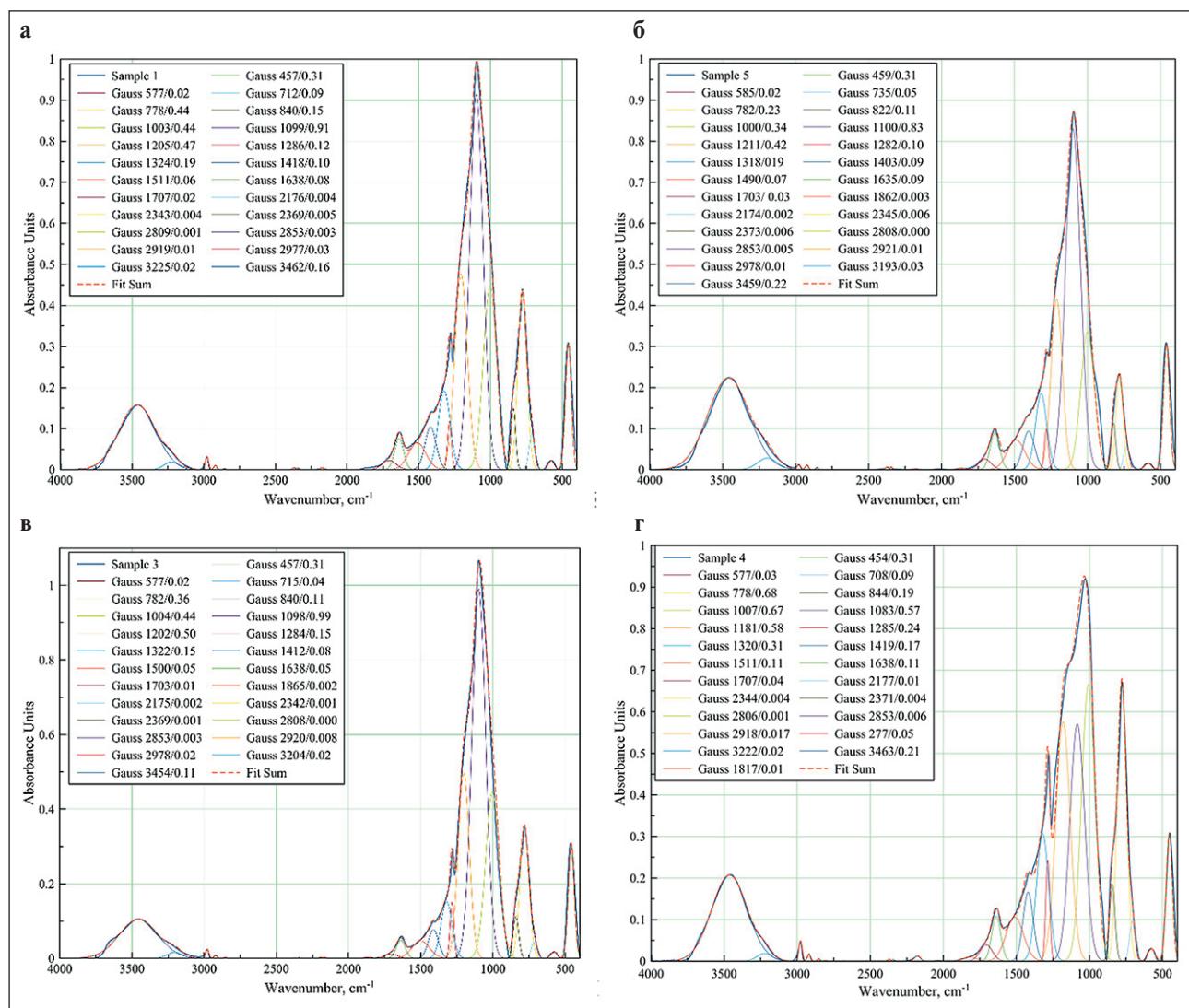


Рис. 5. ИК-Фурье спектры пленок различного состава, отверженные при 400°C : 100% полиалкилгидроксисилоксан (а); 0,5% масс. НЧ Bi (б); 1% масс. НЧ Bi (в); 3% масс. НЧ Bi (г)

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

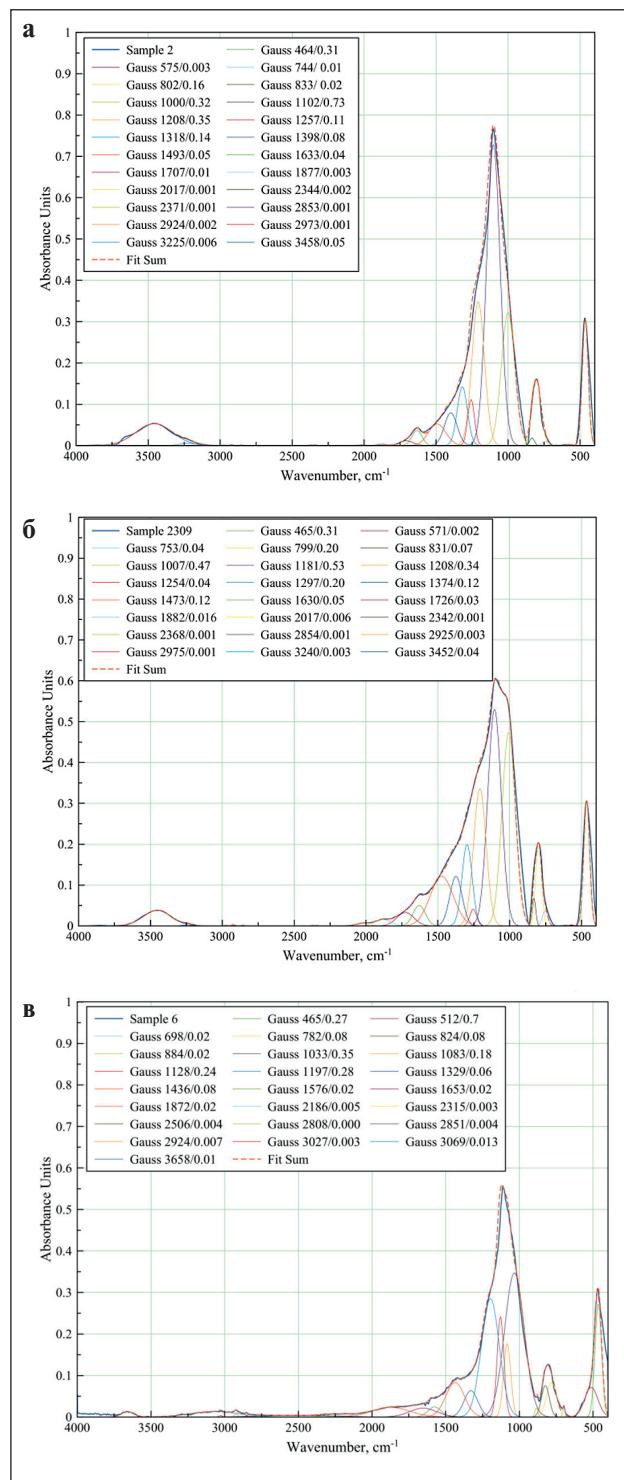


Рис. 6. ИК-Фурье спектры пленок различного состава, отверженные при 500°C: 100% полиалкилгидроксисилоксан (а); 3% масс. НЧ Bi (б); 10% масс. НЧ Bi (в)

Полосы поглощения с вершиной 460 см⁻¹ соответствует деформационным δ -колебаниям Si—O связей тетраэдра SiO₄. Данная полоса характерна для

всех образцов и всех модификаций SiO_2 , поэтому используется в качестве среднего стандарта.

Широкие полосы в интервале 660–890 и 890–1200 см^{-1} связаны с симметричными ϑ_s и ассиметричными ϑ_{as} колебаниями связей Si–O.

Видно, что полосы очень близко располагаются друг к другу, накладываются. При изменении состава и режима температурной обработки образцов наблюдается изменение формы широких спектров. Поэтому для более детальной оценки перераспределения интенсивности полос и перестройки молекул спектры были разложены на Гауссовые кривые. Суммарная линия (Fit Sum) всех Гауссовых кривых практически повторяет линию исходного ИК-спектра. В легенде к каждой Гауссовой кривой приведены координаты вершины пика: волновое число (см^{-1}) и интенсивность поглощения. Расщепление полос поглощения на Гауссианы позволяет увидеть наличие нескольких структурных видов молекулярных фаз.

Так, широкую полосу в интервале 660–890 см⁻¹ можно разложить на три Гауссова кривые. Например, у образца из чистого полиалкилгидроксисилоксана, термообработанного при 400°C (рис. 5а), эти кривые характеризуются вершинами 712, 778 и 840 см⁻¹. Гауссиана с вершиной 712 см⁻¹, по-видимому, связана с неполным разложением органических соединений, поскольку после термообработки она смещается в высокочастотную область до 744 см⁻¹ (рис. 6а). Внедрение частиц висмута в образец также смещает данную Гауссиану (рис. 5б–г), что связано с наложением полос деформационных колебаний для связи Si—O—Bi. Гауссианы 778 и 840 см⁻¹ более стабильны при внедрении НЧ Bi, вершина практически не смещается, изменяется только интенсивность: с увеличением содержания Bi увеличивается интенсивность (рис. 5б–г). Однако термическая обработка при 500°C несколько смещает данные вершины до 800 и 830 см⁻¹ соответственно (рис. 6б). В литературе данными волновыми числами характеризуют симметричные валентные колебания связей Si—O и Si—OH [6].

Гауссианы 1000, 1100 и 1200 см⁻¹ относятся к полосе асимметричных валентных колебаний связи Si—O—Si тетраэдров SiO₄. С увеличением содержания Ви в образцах интенсивность этих Гауссиан увеличивается (рис. 5), но неравномерно: в большей степени увеличивается Гауссиана с вершиной 1000 см⁻¹. Это сказывается на изменении формы суммарного пика. По всей видимости, полученные данные свидетельствуют об определенных изменениях структуры расположения молекул в ближнем порядке.

Полоса в диапазоне 540–620 см⁻¹ наблюдается у всех образцов, термообработанных при 400°C (рис. 5), и может быть отнесена к C–H связи. Это

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

свидетельствует о неполном разложении полиалкилгидроксисилоксана при данных условиях термообработки. У термообработанных при 500°C пик в области 540–620 cm^{-1} не обнаружен (рис. 6а–б). То же самое характерно и для полосы 1286 cm^{-1} , соответствующей связи Si—CH₃. Однако можно заметить, что с увеличением содержания НЧ Bi в образцах, термообработанных при 400°C, увеличивается и интенсивность полосы ~1283 cm^{-1} , что свидетельствует об увеличении доли углеводородного остатка в продукте.

В образцах с добавлением НЧ Bi замечена слабая полоса 1832–1872 cm^{-1} , вызванная симметричным искривлением и растяжением Si—O связей. В образцах, состоящих из полиалкилгидроксисилоксана, данной полосы не обнаружено.

Несмотря на относительно высокую температуру обработки (400°C), во всех образцах (рис. 5) существует вода, что подтверждается наличием полос поглощения в области 1630 cm^{-1} (деформационные колебания молекул воды), 2808–2850 cm^{-1} (связаны с водородными связями), 3100–3600 cm^{-1} (колебания O—H в молекуле воды). Обработка при температуре 500°C (рис. 6а–б) снижает интенсивность полос, характерных для колебаний молекул воды, но не убирает их полностью.

Поскольку малое количество наночастиц Bi (до 3% масс.) в образце не позволяет идентифицировать отдельные полосы, характерные для колебаний висмутовых связей, сняты ИК-спектры образца с содержанием NPs Bi 10% масс. (рис. 6в). Видно, что полоса с вершиной 466 cm^{-1} , соответствующая δ-колебаниям Si—O связей, расширена и накладывается на полосу в области 510–540 cm^{-1} , характеризующей деформационные колебания Si—O—Bi. Также наблюдаются слабые полосы в области 698 cm^{-1} (вызванная колебанием Bi—O связей в BiO₃ и BiO₆ структурных единицах) и 884 cm^{-1} (колебания Si—O—Bi) [28].

Для исследования присутствия кристаллических фаз использовали метод рентгеновской дифракции (рис. 7).

Результаты рентгенографии свидетельствуют о том, что покрытие, полученное из чистого полиалкилгидроксисилоксана, вне зависимости от температурного режима обработки характеризуется полностью аморфной структурой. Это подтверждает наличие на рентгенограмме аморфного гало в диапазоне углов 20 10–20°. При получении покрытия из полиалкилгидроксисилоксана с добавлением NPs Bi (до 3% масс.) наблюдается уширение аморфного гало, что может быть связано с наличием следов мелкокристаллической фазы. Большее содержание (10% масс.) наночастиц висмута в покрытии приводит к появлению пиков на рентгенограмме, что доказывает наличие в системе микрокристаллических фаз силикатов висмута.

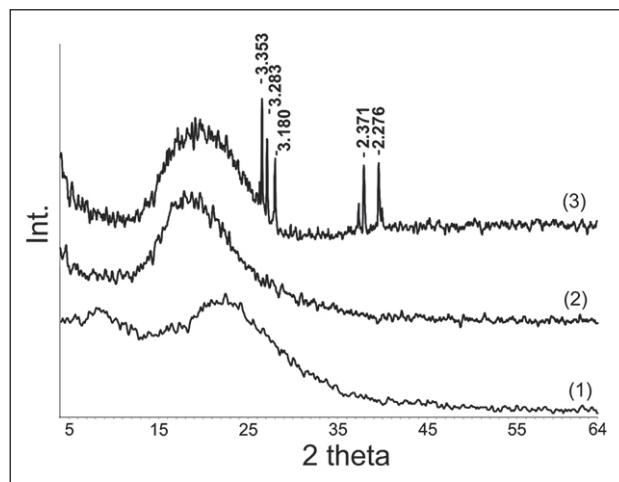


Рис. 7. Рентгенограммы покрытий, содержащих:
1 – полиалкилгидроксисилоксан; 2 – 3% масс. НЧ Bi;
3 – 10% масс. НЧ Bi

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом лазерной абляции металлического висмута в водной среде получены частицы, имеющие нанометровый размер. Показано, что лазерная абляция висмута способствует получению золя, в котором возникает двойной электрический слой (ДЭС) и потенциал на границе скольжения. Однако для полученных золей висмута не характерна устойчивость по электрокинетическому фактору.

Установлена возможность получения пленки из жидкости полиалкилгидроксисилоксана в присутствии наноразмерных частиц висмута. При оптимальном температурном режиме сушки (до 400°C), несмотря на агрегирование частиц висмута, удается получить непрерывную, равномерную, плотно прилегающую к поверхности стеклянной подложки пленку.

Детальный анализ ИК-спектров покрытий с разным содержанием наночастиц висмута показал, что добавление НЧ Bi в малом количестве (до 3% масс.) и режим термической обработки влияют на ближний порядок молекулярных связей. Но при этом полосы поглощения, характерные для кристаллических силикатных фаз, не появляются. Повышение содержания наночастиц висмута в покрытии до 10% масс. способствует появлению полос, характеризующих деформационные колебания Si—O—Bi. и колебания Bi—O связей в BiO₃ и BiO₆ структурных единицах.

Рентгенофазовый анализ подтвердил данные ИК-спектроскопии, что содержание наночастиц висмута в покрытии из полиалкилгидроксисилоксана более 10% масс. приводит к появлению в системе микрокристаллических фаз силикатов висмута. При внедрении малого количества висмута (3% масс.) образование кристаллических фаз не происходит.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Valtchev V.P., Faust A.C., Lézervant J. Rapid synthesis of silicalite-1 nanocrystals by conventional heating. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2004; 68: 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.11.018>
2. Post P., Wurlitzer L., Maus-Friedrichs W., Weber A.P. Characterization and applications of nanoparticles modified in-flight with silica or silica-organic coatings. *Nanomaterials*. 2018; 8(7): 530. <https://doi.org/10.3390/nano8070530>
3. Привезенцев В.В., Куликаускас В.С., Затекин В.В., Киселев Д.А., Воронова М.И. Исследование мемристоров на основе пленок оксида кремния, имплантированных цинком // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. 6. 96–102. <https://doi.org/10.31857/S1028096022060140>
4. Privezentsev V.V., Sergeev A.P., Firsov A.A., Kulikauskas V.S., Yakimov E.E., Kirilenko E.P., Goryachev A.V. Study of Zn implanted silicon oxide films. *Physics of the Solid State*. 2023; 4: 679–684. <https://doi.org/10.21883/PSS.2023.04.56013.17>
5. Pakuła D., Marciniec B., Przekop R.E. Direct Synthesis of Silicon Compounds—From the Beginning to Green Chemistry Revolution. *AppliedChem* 2023; 3: 89–109. <https://doi.org/10.3390/appliedchem3010007>
6. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Edamenko O.D., Yastrebinsky R.N., Noskov A.V., Prokhorenkov D.S., Gorodov A.I., Piskareva A.O. Synthesis and Characterization of Silicon–Carbon Powder and Its Resistance to Electron Irradiation. *Journal of Composites Science*. 2023; 7: 340. <https://doi.org/10.3390/jcs7080340>
7. Cherkashina, N.I.; Pavlenko, V.I.; Zaitsev, S.V.; Gorodov, A.I.; Domarev, S.N.; Sidelnikov, R.V.; Romanyuk, D.S. Adhesion Strength of Al, Cr, In, Mo, and W Metal Coatings Deposited on a Silicon–Carbon Film. *Coatings* 2023; 13: 1353. <https://doi.org/10.3390/coatings13081353>
8. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Гончаренко Я.Н., Толстой В.С. Кристаллизация SiO₂ из гелей на основе этилсиликата // Стекло и керамика. 2001. 74(1). 31–33. <https://doi.org/10.1023/a:1010933028152>
9. Oehler J.H. Hydrothermal crystallization of silica gel. *Geological Society of America Bulletin*. 1976; 87: 1143–1152. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1976\)87%3C1143:HCOSG%3E2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1976)87%3C1143:HCOSG%3E2.0.CO;2)
10. Kishore R., Sood K., Naseem H. Microstructural and analytical investigation of low temperature crystallized amorphous silicon/crystallized silicon interface using SEM and EDS. *Journal of Materials Science Letters*. 2002; 21: 647–648. <https://doi.org/10.1023/A:1015600423981>
11. Kioseoglou J., Komninou P., Dimitrakopoulos G.P., Antoniades I. P., Hatalis M. K., Karakostas Th. Crystallization of amorphous silicon thin films: comparison between experimental and computer simulation results. *Journal of Materials Science*. 2008; 43: 3976–3981. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2226-1>
12. Huang J., Zhang P., Wang X., Luo L., Gao J., Peng C., Liu X. Crystallization of inorganic silica based on interaction between polyimide and silica by sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2013; 66: 193–198. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-2989-6>
13. Nast O., Brehme S., Neuhaus D.H., Wenham S. R. Polycrystalline silicon thin films on glass by aluminum-induced crystallization. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1999; 10: 2062–2068. <https://doi.org/10.1109/16.791997>
14. Hossain M., Meyer H.M., Abu-Safe H.H., Naseem H., Brown W.D. Large-grain poly-crystalline silicon thin films prepared by aluminum-induced crystallization of sputter-deposited hydrogenated amorphous silicon. *Journal of Materials Research*. 2006; 21: 761–766. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0091>
15. Schneider J., Schneider A., Sarikov A., Klein J., Muske M., Gall S., Fuhs W. Aluminum-induced crystallization: Nucleation and growth process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006; 352(9-20): 972–975. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.09.036>
16. Knaepen W., Detavernier C., Van Meirhaeghe R.L., Jordan Sweet J., Lavoie C. In-situ X-ray Diffraction study of Metal Induced Crystallization of amorphous silicon. *Thin Solid Films*. 2008; 516(15): 4946–4952. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.09.037>
17. Wang T., Yan H., Zhang M., Song X., Pan Q., He T., Hu Z., Jia H., Mai Y. Polycrystalline silicon thin films by aluminum induced crystallization of amorphous silicon. *Applied Surface Science*. 2013; 264: 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.019>
18. Zouini M., Ouertani R., Amlouk M., Dimassi W. Annealing Temperature Effect on Bismuth Induced Crystallization of Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Films. *Silicon*. 2022; 14: 2115–2125. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01005-7>
19. Kaito C., Kumamoto A., Saito Y., Ono R. Low-temperature crystallization of thin silicate layer on crystalline Fe dust. *Earth, planets and space*. 2010; 62: 29–31. <https://doi.org/10.5047/eps.2008.10.002>
20. Wang W., Huang J., Lu Y., Yang Y., Song W., Tan R., Dai S., Zhou J. In situ micro-Raman spectroscopic study of laser-induced crystallization of amorphous silicon thin films on aluminum-doped zinc oxide substrate. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2012; 23: 1300–1305. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0588-2>

21. Hassan S.S., Hubeatir K.A., Al-haddad R.M.S. Characterization and antibacterial activity of silica-coated bismuth ($\text{Bi}@\text{SiO}_2$) nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid. *Optik (Stuttg)*. 2023; 273: 170453. <https://doi.org/10.1016/j.jleo.2022.170453>
22. Song Y.H., Kang S.Y., Cho K.I., Yoo H.J., Kim J.H., Lee J.Y. Polycrystalline Silicon Films Formed by Solid-Phase Crystallization of Amorphous Silicon: The Substrate Effects on Crystallization Kinetics and Mechanism. *MRS Online Proceedings Library*. 1996; 424: 243–248. <https://doi.org/10.1557/PROC-424-243>
23. Kioseoglou J., Komninou P., Dimitrakopoulos G.P., Antoniades I.P., Hatalis M.K., Karakostas T. Crystallization of amorphous silicon thin films: comparison between experimental and computer simulation results. *J Mater Sci*. 2008; 43: 3976–3981. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2226-1>
24. Golubovskaya A.G., Fakhrutdinova E.D., Svetlichnyi V.A. Bismuth silicates: preparation by pulsed laser ablation and photocatalytic activity. *Proc. SPIE 12086, XV International Conference on Pulsed Lasers and Laser Applications*. 2021; 120861Y. <https://doi.org/10.1117/12.2612743>
25. Belik Y.A., Vodyankin A.A., Fakhrutdinova E.D., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. Photoactive bismuth silicate catalysts: Role of preparation method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2022; 425: 113670. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113670>
26. Shabalina A.V., Fakhrutdinova E.D., Golubovskaya A.G., Kuzmin S.M., Koscheev S.V., Kulinich S.A., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. Laser-assisted preparation of highly-efficient photocatalytic nanomaterial based on bismuth silicate. *Applied Surface Science*. 2022; 575: 151732. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151732>
27. Ortiz-Quiñonez J.L., Vega-Verduga C., Díaz D., Zumeta-Dubé I. Transformation of Bismuth and $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Nanoparticles into $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ and $(\text{BiO})_4(\text{OH})_2\text{CO}_3$ by Capturing CO_2 : The Role of Halloysite Nanotubes and “Sunlight” on the Crystal Shape and Size. *Crystal Growth & Design*. 2018; 18(8): 4334–4346. <https://doi.org/10.1021/acscgd.8b00177>
28. Yastrebinskii R.N., Pavlenko A.V., Bondarenko G.G. Structural Features of Mineral Crystalline Phases and Defectiveness of Bismuth Organosilicate Crystals at High Temperatures. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018; 9(5): 825–831. <https://doi.org/10.1134/S2075113318050313>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Павленко Вячеслав Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова; Белгород, Россия, belpavlenko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3464-1880>

Городов Андрей Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, gorodov-andrey@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5530-3282>

Ястребинский Роман Николаевич – доктор технических наук, директор химико-технологического института, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, yrndo@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6413-0002>

Лебедев Михаил Сергеевич – старший научный сотрудник кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия; Научно-образовательный центр «Аддитивные технологии», Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия, michaell1987@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3194-9238>

Кашибадзе Виталий Валерьевич – аспирант кафедры теоретической и прикладной химии, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия, vitaliy.kashibadze@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2246-6605>

ВКЛАД АВТОРОВ

Павленко В.И. – научное руководство, постановка целей и задач исследования, формальный анализ результатов исследования.

Городов А.И. – проведение экспериментальной части исследования, анализ результатов исследования, написание оригинального текста статьи.

Ястребинский Р.Н. – разработка методологии исследования, концепция исследования, доработка текста статьи.

Лебедев М.С. – проведение экспериментальной части исследования, обработка результатов исследования.

Кашибадзе В.В. – проведение экспериментальной части исследования, обработка данных, редактирование.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 01.09.2023; одобрена после рецензирования 05.10.2023; принятая к публикации 10.10.2023.

Study of ignition parameters and the thermooxidative degradation of wood in the presence of flame retardants with a bioprotective effect

Artem A. Kobelev¹ , Nataliya I. Konstantinova² , Olga N. Korolchenko³ , Sergey G. Tsarichenko³ , Elena S. Bokova^{4*} 

¹ Academy of the State Fire-Fighting Service of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Moscow, Russia

² All-Russian order "The Badge of Honour", the R&D Fire-Fighting Institute of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defence, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, the Moscow region, Balashikha, Russia

³ National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

⁴ Russian State University named after A.N. Kosygin, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: esbokova@ya.ru

ABSTRACT: Introduction. This study aims to carry out comprehensive comparative research of thermal degradation and inflammation parameters of timber covered with fire resistant biological flame retardants of different chemical composition. We also looked at the efficiency and the action mechanism of the latter. **Materials and methods.** As the objects of research, the means were selected – phosphorase-containing water-soluble compounds of the nanoscale series, complex biocides and special bioplasticizers (Agent 1) and water-soluble nanoscale diammonium hydrophosphate (Agent 2) applied to pine wood by surface treatment and deep impregnation methods. **Results and discussion.** Thermogravimetric studies of wood treated with flame retardants have shown that its decomposition occurs in the following temperature ranges: 30–150°C – the process of loss of moisture by wood; 150–400°C – the effect of protective mechanisms of the compositions, as well as the process of decomposition of the main components of wood (hemicellulose, cellulose, lignin) and the formation of a coke layer; 400–800°C – the process of gradual burnout of the coke layer taking into account its thermophysical characteristics up to the ash residue. It has been established that both flame retardants act by the mechanism of catalytic dehydration and reduce the rate of decomposition of wood from 29 to 10%/min. **Conclusion.** The features of the thermal decomposition of wood protected by two different chemical composition and method of its processing means are determined. The parameters of the flammability of pine wood treated with fire-protective compounds by surface and deep impregnation were obtained, which indicate their high efficiency, which is confirmed by the values of the coke residue at 400°C, the nature of DTG peaks and DSC curves. The possibility of using the obtained materials from wood for interior decoration and cladding of facades of buildings that meet regulatory requirements for their safe use is shown.

KEYWORDS: «Ignition parameters», thermal degradation, flame retardants, bioprotective effect, wood, fire protection, fire safety, construction, nanodisperse composition.

FOR CITATION: Kobelev A.A., Konstantinova N.I., Korolchenko O.N., Tsarichenko S.G., Bokova E.S. Study of ignition parameters and the thermooxidative degradation of wood in the presence of flame retardants with a bioprotective effect. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(5): 474–481. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-474-481>. – EDN: ZYRUEH.

INTRODUCTION

Today wooden structures are widely used for construction of individual residential buildings, low-rise public buildings, social and cultural facilities, large span structures (arenas, tennis courts), sport and recreation centres, agricultural buildings, warehouses, etc.

Wooden buildings are made of light, cost-efficient, quickly reproducible, earthquake-resistant accessible material. Strengthening the wooden house construction priority requires new scientific developments, new approaches to expanding capabilities of new technologies in this area, etc. Wood has always been one of the most environmentally friendly materials. According to the experts,

at present there is a stable demand for construction of houses not only from solid timber but also wooden panels.

It should be noted that timber and timber-based composite materials have been used in Europe and America for construction of high-rise residential buildings, various public facilities (schools, hospitals, stadiums, shopping centres, etc.) for decades. Moreover, the scope of public construction from wood is significant since this material is environmentally-friendly and reliable.

The set of regulatory documents stipulating technical safety parameters for buildings, requirements, classification and quality of all wooden elements and structures necessary for wooden construction play an important role in the modern wooden house construction development in Russia. Providing fire, sanitary and environmental safety including using fire protection methods to wooden building structures and cladding materials is still relevant [1–6].

Therefore, the interest in new efficient fire protection methods and ways to apply them is growing. These methods provide:

- strength, size stability, weather and humidity resistance of wood and wooden structures;
- low corrosiveness;
- compliance with sanitary and hygienic safety requirements;
- compatibility with various types of top coats [7–17].

This study aims to carry out comprehensive comparative research of thermal degradation and inflammation parameters of timber covered with fire resistant biological flame retardants of different chemical composition. We also looked at the efficiency and the action mechanism of the latter.

MATERIALS AND METHODS

We have selected agents applied to timber using surface treatment and deep impregnation methods [18–19]. That provide biological flame protection effect in line with existing regulatory fire safety requirements in the form of mandatory certification and state sanitary and epidemiological rules and norms as study subjects.

Agent 1 is a comprehensive fire protection and biocidal product. It is produced from phosphorus and nitrogen containing water soluble compounds of the nanoscale series, complex biocides and special bioplasticizer ensuring I (first) group of fire protection efficiency at additional dry salt weight of 30 kg/m³ for the deep (vacuum – pressure – vacuum) impregnation method and minimum consumption of 380 g/m² – for the double surface treatment method

Agent 2 is a water solution of non-organic salts and biologically active substances with nanoscale diammonium hydrogen phosphate as the main component. It ensures I (first) group of fire protection efficiency at

minimum additional dry salt weight of 40 kg/m³ for the deep (vacuum – atmosphere) impregnation method and minimum consumption of 400 g/m² – for the triple surface treatment method.

When studying the process of thermal oxidative degradation of fire resistant agents, thermal analysis was carried out using METTLER TOLEDO TGA/DSC 1. The following methods were used: thermogravimetric (TGA), derivative thermogravimetric (DTGA) and differential scanning calorimetry (DSC). TGA and DTGA analyses produced sample mass and mass loss speed vs. heating temperature and DSC analysis – sample heat generation intensity at different temperatures.

For these purposes we prepared 150×60×30 mm timber samples treated with agent 1 and agent 2 using the deep impregnation method.

When preparing timber samples for comparative research of fire protection mechanisms of impregnation solutions, we assumed that the impregnation solution usually penetrates to maximum 2 mm timber depth for the surface treatment method and up to 40 mm for the deep impregnation method depending on the technology and chemical components [20].

One of the main targets of the studies was to identify the degree of fire protection effect produced by impregnation solutions at various depths from the timber surface. Therefore, samples were taken from each sample both from the surface and 10 mm deep layer. Thus, studies were carried out on four samples of fire resistant timber and the initial pine sample for comparison purposes. Properties of samples taken for the thermal analysis are provided in Table 1.

Studies were conducted in the air atmosphere at 2.5; 5; 10 and 20°C/min heating speed in 30–800°C range.

The research looked at sample inflammation time vs. incident heat flow density under GOST 30402–96 *Building materials. Ignitability test method*. For this purpose, we used samples treated with Agent 1 and 2 using deep impregnation and surface treatment methods.

Experimental studies of critical areal heat flow density (CAHFD) causing inflammation for considered types of fire resistant pine timber were carried out using the testing method and measurement tools. 165×165×15 mm fire resistant timber sample was subject to radiant heat flow of 5–50 kW/m² surface density. CAHFD was assumed to be the minimum value when flame combustion starts.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 and 2 show mass loss and mass loss speed vs. temperature of timber samples treated using the deep impregnation method and untreated pine timber samples calculated using TGA and DTGA methods respectively.

Results of TGA and DTGA studies are provided in Table 2. Mass loss in 30–150°C range indicates the dehu-

Table 1
Properties of samples for the thermal analysis

No. of sample	Fire protection method	Sampling point	Sample weight, mg
1-1	Agent 1	Sample surface	11.16
1-2		10 mm distance from the surface	11.51
2-1	Agent 2	Sample surface	11.87
2-2		10 mm distance from the surface	11.06

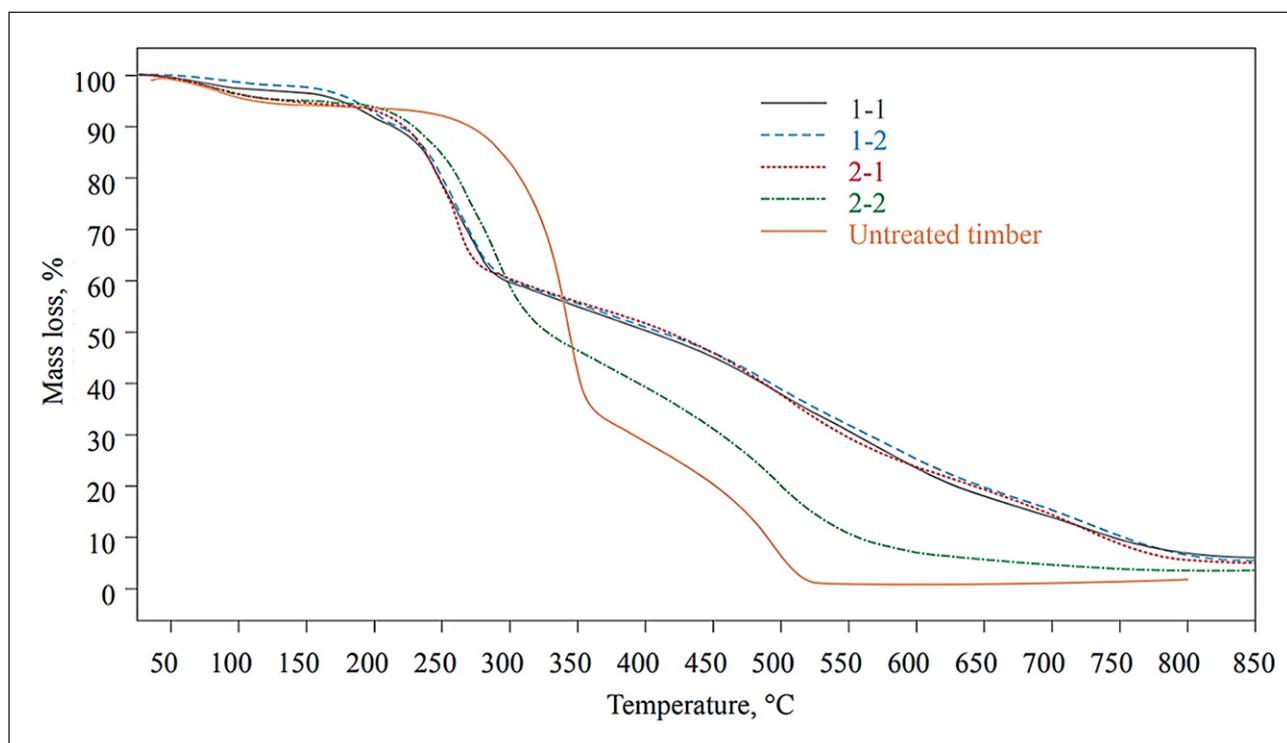


Fig. 1. Mass loss of untreated pine timber samples and samples treated using the deep impregnation method vs. heating temperature calculated using TGA method

midification process and in 150–400°C range (main peak on the curve) – material degradation and coke generation process. The coke residue fraction was registered at 400°C, ash residue – at 800°C. For the main peak on DTGA curves of all samples maximum mass loss speed A_{\max} and process temperature T_{\max} are shown in 250–350°C range.

Thus, the analysis of the thermogravimetric study of timber treated with fire resistant solutions (see Fig. 1) shows that degradation happens within the following temperature ranges:

- 1) 30–150°C – timber dehumidification;
- 2) 150–400°C – active range of protective mechanisms, degradation of main timber components (hemicellulose, cellulose, lignin) and generation of coke layer;

3) 400–800°C – gradual burnout of coke layer with account of its thermophysical properties up to ash residue.

It should be noted that the thermophysical study of samples from timber surface layers treated with agents 1 and 2 using deep impregnation (samples 1-1, 2-1) shows that their behaviour differences are insignificant and are determined by the difference in resistance mechanisms within 150–300°C range, which is caused in its turn by chemical components of agents and their synergy. The study of samples taken from the 10 mm deep layer (samples 1-2, 2-2) show a difference in curves. Thus, the coke residue of sample 1-2 impregnated with agent 1 almost does not change its properties, its fraction accounts for 50.84% of the initial sample mass and is little different from the coke residue value of sample 1-1

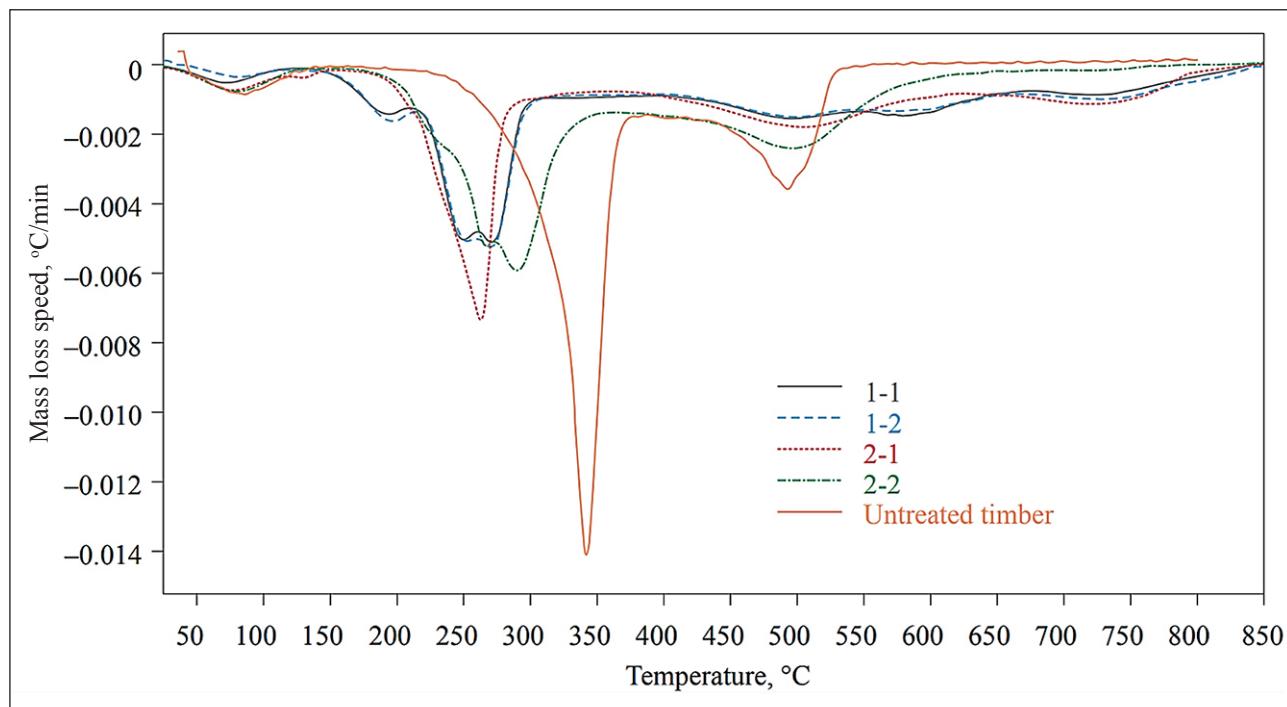


Fig. 2. Mass loss of untreated pine timber samples and samples treated using the deep impregnation method vs. heating temperature calculated using DTGA method

Table 2
Results of the gravimetric analysis

No. of sample	Mass loss, %, in the temperature range, °C		Residue fraction, %		Main peak	
	30–150	150–400	Coke at 400°C	Ash at 800°C	T_{\max} , °C	A_{\max} , %/min
1-1	3.62	49.85	50.15	6.75	249	10
1-2	2.49	49.16	50.84	6.58	252	10
2-1	5.54	48.48	51.52	5.49	264	15
2-2	5.08	60.89	39.11	3.40	267	10
Untreated timber	5.91	71.61	28.39	1.56	345	29

(50.15%). The coke residue of sample 2-2 (agent 2) amounted to 39.11% which is by 12.5% less compared to sample 2-1. It means that the sample treated with agent 1 using deep impregnation did not lose its fire resistant qualities at the 10 mm depth. On the contrary, the sample treated with agent 2 demonstrated significant efficiency reduction.

Let us look at DTGA analysis results (see Fig. 2) for samples 1-1 and 2-1 showing the protective mechanism properties of agents 1 and 2 respectively and compare them to the untreated timber sample. The general analysis of the curves and data on the main chemical components of agents lead to the conclusion that both fire resistant agents have a catalytic dehydration mechanism. Table 2

shows that the peak of the main stage of thermal degradation is shifted from 345°C for untreated timber, by 249°C for timber impregnated with agent 1 and by 264°C – agent 2. Moreover, the DTGA curve for agent 1-treated timber has another peak with maximum at 190°C, which most likely points to the reaction of a functional additive. There are also two more maximums in 240–280°C range. The 400–800°C coke oxidation temperature range has three small peaks for the timber sample treated with agent 1 – at 498, 579 and 727°C. The timber sample treated with agent 2 has only 2 peaks that almost coincide with those mentioned above – at 503 and 715°C.

Judging by the intensity of peaks observed during the main degradation stage, it can be concluded that un-

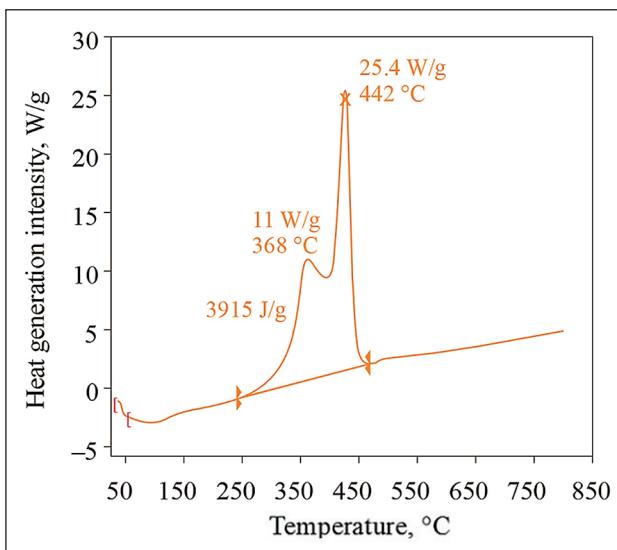


Fig. 3. Heat generation intensity vs. heating temperature during untreated pine timber degradation at 20°C/min speed

treated timber degrades 3 times faster than fire resistant one (degradation speed is 29 and 10%/min respectively).

When studying the efficiency of fire protection tools, heat generation parameters are important. DSC analysis produced heat generation vs. temperature for all fire resistant samples and untreated timber and the volume of heat generated during degradation. Fig. 3 shows heat generation intensity vs. temperature during untreated pine timber degradation.

Fig. 3 shows that total heat generation amounted to 3915 J/g and the curve has two typical maximums – at 368°C with 11 W/g heat generation intensity and 442°C with 25.4 W/g heat generation intensity. The main stage of heat generation happens in 250–470°C range.

Fig. 4 shows heat generation intensity vs. temperature during degradation of pine timber samples treated using the deep impregnation method.

There is insignificant difference in total heat generation for samples 1-1, 1-2 and 2-1. It falls within 4817–4978 J/g range. Sample 2-2 has significantly higher heat generation – 5836 J/g which shows the reduction of the protective effect of agent 2 at 10 mm depth from the surface. Heat generation intensities largely coincide in samples 1-1, 1-2 and 2-1: they have one prominent heat generation peak around 500°C, peak intensity amounts to 5.4–6.0 W/g, which is approximately 5 times less than peak heat generation of untreated timber.

The change in the overall shape of DSC peak with smoothed peaks and time stretching of timber thermal oxidative degradation process is an important property to confirm the fire resistant effect of studied agents.

The heat generation temperature range for untreated timber sample is 250–470°C, which corresponds to

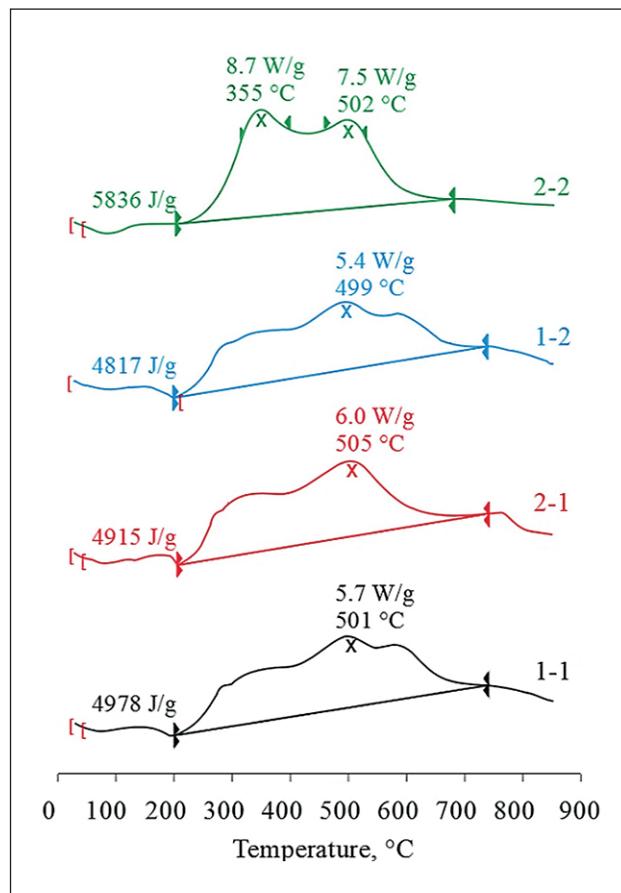


Fig. 4. Heat generation intensity vs. heating temperature during degradation of pine timber treated using the deep impregnation method at 20°C/min speed

11 minutes of testing. For samples with a more prominent protective effect (1-1, 1-2, 2-1) the heat generation temperature range amounts to 200–720°C, which corresponds to 25 minutes of testing. Sample 2-2 has the heat generation temperature range of 210–680°C and the time range of 22 minutes. These data correlate with the results of standard laboratory combustibility testing of timber samples treated with studied agents [21].

Thus, we can conclude that both agents are efficient fire protection tools that change timber thermal oxidative degradation process via the catalytic dehydration mechanism [22]. The curves show the distinctive features of this mechanism for every agent. The efficiency of agents is proved by coke residue values at 400°C, DTGA peaks and DSC curves. The results have been analyzed and the most important numerical parameters of the thermal oxidation process have been calculated.

One of the main conclusions of the test is that agent 1 completely preserves its fire resistant properties at 10 mm minimum depth. Thus, we can forecast higher fire resistant properties and lower fire risk for wooden building structures treated with this agent.

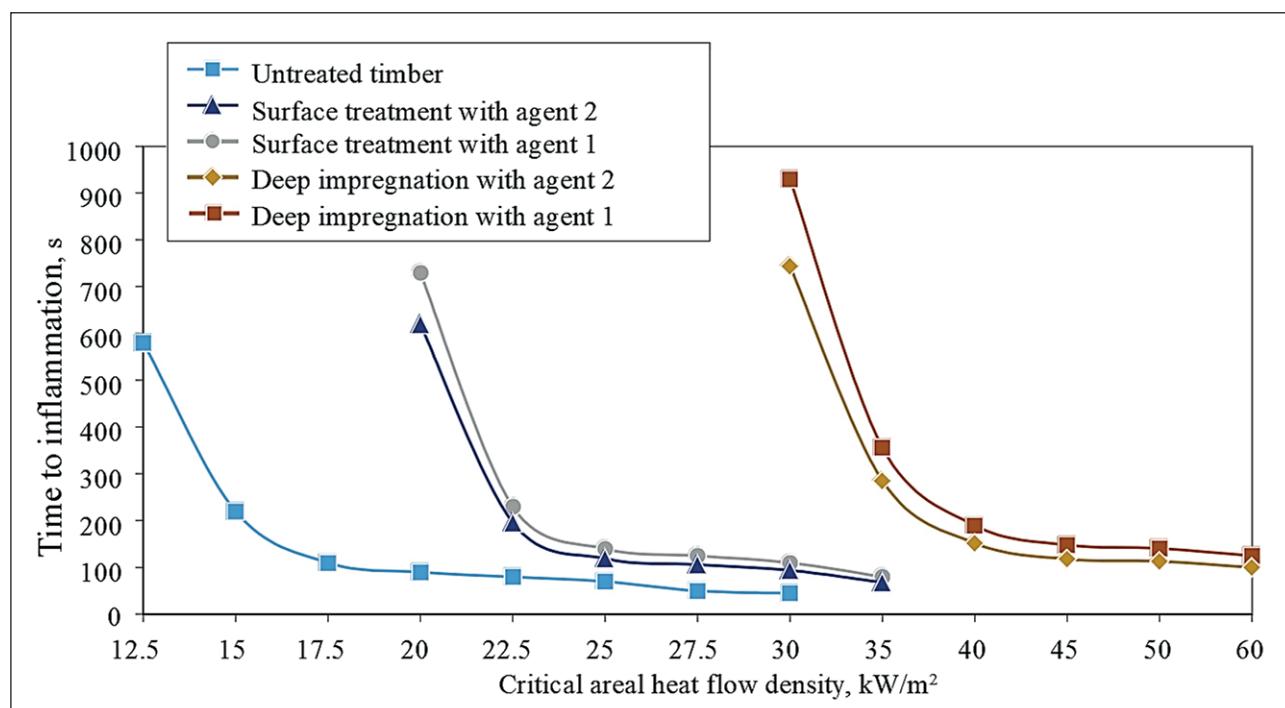


Fig. 5. Timber inflammation time vs. CAHFD

The results of experimental studies of CAHFD are presented in Fig. 5.

The experimental dependance revealed that CAHFD for initial pine timber samples amounts to 12.5 kW/m². Surface treated timber samples inflamed at 20 kW/m² heat flow density. It means that they belong to different classification groups based on inflammation properties – B3 (highly inflammable) and B2 (moderately inflammable). The study of samples treated using the deep impregnation method showed higher resistance to the heat flow impact. The inflammation time for the timber sample treated with agent 1 at 30 kW/m² CAHFD amounted to 930 s, which means that it belongs to B1 inflammability group (inflame resistant) under GOST 30402. It is a big advantage for using finishing materials produced from timber treated using the deep impregnation method by a comprehensive fire resistant biocide agent based on phosphorus and nitrogen containing water soluble compounds.

CONCLUSION

The research has produced the following results:

- the properties of thermal degradation of timber treated with two agents different in terms of chemical composition and treatment method have been determined;
- the differences in the mechanism and fire resistant effect of agents applied to timber using surface treatment and deep impregnation methods have been identified;
- the higher efficiency of the modified fire resistant agent 1 compared to agent 2 both for surface treatment and deep impregnation methods has been proved;
- the combustibility parameters of pine timber treated with biological flame retardants using surface treatment and deep impregnation methods have been identified. They prove high efficiency of these agents and the possibility to produce timber materials for interior finishing works and cladding of building facades that comply with regulatory requirements for safe application.

REFERENCES

1. Korolchenko D., Pizhurin A. Simulating operational control of production in lumber house building businesses. *MATEC Web of Conferences*. 2017; 117. Paper Number 00084. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201711700084>
2. Bogdanova V.V., Kobets O.I., Kirlitsa V.P. The mechanism of action and the synergistic effect of nitrogen and phosphorus-containing fire retardants in fire protection and wood and peat fire suppression. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2016; 10: 306–312. <https://doi.org/10.1134/S1990793116020160>

3. Lowden L.A., Hull T.R. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Science Reviews*. 2013; 2(1): 4. <https://doi.org/10.1186/2193-0414-2-4>
4. White R.H. Fire resistance of wood members with directly applied protection. Fire and materials, 2009 electronic resource: *11th International Conference and Exhibition*, 2009 January 26–28, Fisherman's Wharf, San Francisco, USA. London: Interscience Communications Ltd.; 2009: 492–503.
5. Aseeva R.M., Serkov B.B., Sivenkov A.B. *Fire behavior and fire protection in timber buildings. Series: Springer Series in Wood Science*. Netherlands: Springer Dordrecht; 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7460-5>
6. Özdemir F., Tütün A. Effects of fire retardants on the combustion behavior of high-density fiberboard. *BioResources*. 2013; 8(2): 1665–1674. <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.1665-1674>
7. Van der Veen I., De Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*. 2012; 88(10): 1119–1153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>
8. Garashchenko A.N., Antonov S.P., Vinogradov A.V. Studying the thermal characteristics and effectiveness of structural fire proofing made of PROSASK Firepanel cement boards by means of reproducing the high-temperature effect. *Pozharovzryvobezopasnost [Fire and Explosion Safety]*. 2022; 31 (6): 13–29 (In Russ.). <https://doi.org/10.22227/0869-7493.2022.31.06.13-29>
9. Khelfa A., Bensakhria A., Weber J.V. Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: Primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013; 101: 111–121. DOI: 10.1016/j.jaat.2013.02.004.
10. Tychino N.A. Fire- and bioprotection of wood and ecology. *Pozharovzryvobezopasnost [Fire and Explosion Safety]*. 2012; 21(1): 44–46 (In Russ.)
11. Artsybasheva O.V., Vizgalova G.I., Aseeva R.M., Serkov B.B., Sivenkov A.B. Fire protection means and technique analysis to reduce fire hazards and increase fire resistance of wooden constructions. *Fire and Emergencies: Prevention, Elimination*. 2014; 3: 13–20 (In Russ.)
12. Boruszewski P., Borysiuk P., Jaskółowski W., Fajkowska K., Mamiński M., Jenczyk-Tołłoczko I. Characteristics of selected fireproof properties of particle-board made from particles impregnated with salt agent. *Annals of Warsaw University of Life Sciences — SGGW, Forestry and Wood Technology*. 2011; 73: 142–146.
13. Sivenkov A.B. *Impact of physical and chemical properties of timber on its fire risk and fire protection efficiency*. Doctor of technical sciences thesis. Moscow; 2015.
14. Borozdin S.A., Gittcovich G.A., Vetrov V.V., Morozov S.S. Efficiency of fire-protective compositions at application of them to various breeds of wood. *The Journal Modern Problems of Civil Protection*. 2020; 3(36): 70–76 (In Russ.).
15. Korolchenko A.Ya., Korolchenko O.N. *Fire protection means*. Reference book. 2nd ed. Moscow, Pozhnauka Publ.; 2009. (In Russ.)
16. Kruglov E.Yu., Aseeva R.M. Flameless burning of wood: parameters of macrokinetics of pyrolysis and thermo-oxidative decomposition. *Pozharovzryvobezopasnost [Fire and Explosion Safety]*. 2020; 29(1): 43–54 (In Russ.). <https://doi.org/10.18322/PVB.2020.29.01.43-54>
17. Kobelev A.A. *Development of the comprehensive biological moisture and flame retardant based on compounds ensuring timber surface modification*. PhD in technical sciences thesis. Moscow; 2012.
18. Korolchenko O.N. Dependence of fire-technical characteristics of fire-protected wood on the method of its processing. *Materials of the V International Scientific and Practical Conference “Theoretical and applied issues of integrated security”*. St. Petersburg; 2022.
19. Anokhin E.A., Polishchuk E.Yu., Sivenkov A.B. Use of fire-retardant impregnating compositions for reducing fire hazard of wooden structures of various lifetimes. *Pozharovzryvobezopasnost [Fire and Explosion Safety]*. 2017; 26: 22–35 (In Russ.). <https://doi.org/10.18322/PVB.2017.26.02.22-35>
20. Nigmatilina D.M. *Reducing fire risk of wooden structures using deep impregnation with biological flame retardants*. PhD in technical sciences thesis. Moscow; 2017.
21. Korolchenko O.N., Tsarichenko S.G., Konstantinova N.I. Flammability properties of fire-retardant timber. *Pozharovzryvobezopasnost [Fire and Explosion Safety]*. 2021; 30(2): 23–34 (In Russ.). <https://doi.org/10.22227/PVB.2021.30.02.23-34>
22. Pokrovskaya E.N., Portnov F.A., Kobelev A.A., Beltsova T.G. Influence of surface layer structure formed during thermal degradation of wood on smoke generation property. *Pozharovzryvobezopasnost [Fire and Explosion Safety]*. 2015; 24(6): 16–22 (In Russ.)

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Artem A. Kobelev – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Lecturer, Educational-Scientific Complex of Fire Safety of Protected Objects, the State Fire Academy of the Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination on Consequences of Natural Disasters, Moscow, Russia, artemkobelev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2957-8685>

Nataliya I. Konstantinova – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Balashikha, Russia, konstantinova_n@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0778-0698>

Olga N. Korolchenko – Head of the Product Conformity Assessment Center, Institute of Integrated Safety in Construction, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia, O.Korolchenko@ikbsmgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2568-0834>

Sergey G. Tsarichenko – Dr. Sci. (Eng.), Professor of Department of Integrated Safety in Civil Engineering, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, tsarichenko_s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9807-6841>

Elena S. Bokova – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites, Russian State University named after A.N. Kosygina, Moscow, Russia, esbokova@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7769-9639>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Artem A. Kobelev – participation in the development of the scientific concept of the work, correction of the text of the article.

Nataliya I. Konstantinova – participation in the development of a scientific research program, processing of experimental results, revision of the text.

Olga N. Korolchenko – conducting experimental studies.

Sergey G. Tsarichenko – processing the results of the experiment, writing the original text of the article.

Elena S. Bokova – participation in conducting experiments and registration of results.

The Authors declare no conflict of interests.

The article was submitted 31.08.2023; approved after reviewing 29.09.2023; accepted for publication 04.10.2023.

Исследование параметров воспламеняемости и процесса термоокислительного разложения древесины в присутствии эффективных средств огнебиозащиты

Артем Александрович Кобелев¹ , Наталия Ивановна Константинова² , Ольга Николаевна Корольченко³ ,
Сергей Георгиевич Цариченко³ , Елена Сергеевна Бокова^{4*} 

¹ Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Москва, Россия

² Федеральное государственное учреждение «Всероссийский орден «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», Московская обл., Балашиха, Россия

³ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

⁴ Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия

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

АННОТАЦИЯ: Введение. Целью работы является проведение комплексных сравнительных исследований параметров термического разложения и воспламеняемости древесины, обработанной различными по химическому составу и способу обработки огнебиозащитными пропиточными средствами, а также изучение эффективности и механизма их действия.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследований выбраны средства: фосфоразотсодержащие водорастворимые соединения наноразмерного ряда, комплексные биоциды и специальные биопластификаторы (состав 1) и водорастворимый наноразмерный диаммоний гидрофосфат (состав 2), наносимые на древесину сосны методами поверхностной обработки и глубокой пропитки. **Результаты и их обсуждение.** Термогравиметрические исследования древесины, обработанной огнезащитными составами, показали, что ее разложение происходит в следующих температурных интервалах: 30–150°C – процесс потери древесиной влаги; 150–400°C – действие защитных механизмов составов, а также процесс разложения основных компонентов древесины (гемицеллюлозы, целлюлоза, лигнин) и образования коксового слоя; 400–800°C – процесс постепенного выгорания коксового слоя с учетом его теплофизических характеристик вплоть до зольного остатка. Установлено, что оба огнезащитных средства действуют по механизму каталитической дегидратации и снижают скорость разложения древесины с 29 до 10%/мин. **Заключение.** Определены особенности термического разложения древесины, защищенной двумя различными по химическому составу и способу ее обработки средствами. Получены параметры воспламеняемости древесины сосны, обработанной огнебиозащитными составами методом поверхностной и глубокой пропитки, которые свидетельствуют об их высокой эффективности, которая подтверждается значениями коксового остатка при 400°C, характером ДТГ-пиков и ДСК-кривых. Показана возможность применения полученных материалов из древесины для внутренней отделки помещений и облицовки фасадов зданий, соответствующих нормативным требованиям по их безопасному применению.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: древесина, огнезащита, пожарная безопасность, строительство, нанодисперсный состав.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Кобелев А.А., Константинова Н.И., Корольченко О.Н., Цариченко С.Г., Бокова Е.С. Исследование параметров воспламеняемости и процесса термоокислительного разложения древесины в присутствии эффективных средств огнебиозащиты // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 474–481. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-474-481>. – EDN: ZYRUEH.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время деревянные конструкции широко применяются для строительства как индивидуальных жилых домов, так и малоэтажных общественных зданий, социально-культурных объектов, большепролетных сооружений (арен, теннисных кортов), физкультурно-оздоровительных комплексов, зданий сельхозназначения, складов и т.п.

Деревянные дома отличает легкость, экономичность, быстроводимость, сейсмоустойчивость, доступность материала. Для укрепления приоритетов деревянного домостроения осваиваются новые научные разработки, создаются новые подходы к расширению возможностей современных технологий в этой области. Древесина всегда считалась и считается одним из самых экологичных материалов. По оценке экспертов в настоящее время отмечается устойчивый спрос на строительство домов не только из массивной древесины, но и из деревянных панелей.

Следует отметить, что в Европе и Америке из древесины и композитных материалов на ее основе уже несколько десятилетий возводятся многоэтажные жилые здания, различные объекты социального назначения (школы, больницы, стадионы, торговые центры и т. д.), причем объемы социального строительства довольно значительны, что объясняется экологичностью и надежностью этого строительного материала.

Важное значение для развития современного деревянного домостроения в России имеет комплекс нормативных документов, регламентирующих технические параметры безопасности зданий и содержащих требования, устанавливающие классификацию, а также качество всех деревянных элементов и конструкций, необходимых для домостроения. В значительной степени актуальными остаются вопросы, связанные с обеспечением пожарной и санитарно-экологической безопасности, в том числе с использованием средств огнезащиты деревянных строительных конструкций и древесных облицовочных материалов [1–6].

В связи с этим отмечается рост интереса к новым эффективным средствам огнезащиты и способам их нанесения, позволяющим в условиях эксплуатации:

- сохранять прочность, размероустойчивость, атмосферо- и влагостойкость древесины и деревянных конструкций;
- проявлять низкую коррозионную активность;
- соответствовать требованиям санитарно-гигиенической безопасности;
- быть совместимыми с различными видами финишных покрытий [7–17].

Целью настоящей работы является проведение комплексных сравнительных исследований парамет-

ров термического разложения и воспламеняемости древесины, обработанной различными по химическому составу и способу обработки огнебиозащитными пропиточными средствами, а также изучение эффективности и механизма их действия.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве объектов исследований выбраны средства, наносимые на древесину сосны методами поверхностной обработки и глубокой пропитки [18, 19], обеспечивающие эффект огнебиозащиты в соответствии с существующими нормативными требованиями пожарной безопасности, а также санитарно-эпидемиологическими правилами и нормативами:

Состав 1 представляет собой комплексное огнезащитное и биоцидное средство на основе фосфоразотсодержащих водорастворимых соединений наноразмерного ряда, комплексных биоцидов и специальных биопластификаторов, обеспечивающее I (первую) группу огнезащитной эффективности при привесе сухих солей $30 \text{ кг}/\text{м}^3$ при методе глубокой (вакуум – давление – вакуум) пропитки и при расходе не менее $380 \text{ г}/\text{м}^2$ – при методе двухкратной поверхностной обработки.

Состав 2 представляет собой водный раствор неорганических солей и биологически активных веществ, основным компонентом которого является наноразмерный диаммоний гидрофосфат, который обеспечивает I (первую) группу огнезащитной эффективности при привесе сухих солей не менее $40 \text{ кг}/\text{м}^3$ при методе глубокой (вакуум – атмосфера) пропитки и при расходе не менее $400 \text{ г}/\text{м}^2$ – при методе трехкратной поверхностной обработки.

При изучении процесса термоокислительного разложения средств огнезащиты был проведен термический анализ на приборе METTLER TOLEDO TGA/DSC 1. При этом использовались следующие методы: термогравиметрический (ТГ), термогравиметрический по производной (ДТГ) и метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). ТГ- и ДТГ-анализы позволили получить зависимость массы и скорости потери массы образца от температуры нагрева, а ДСК-анализ – определить интенсивность тепловыделения образцов при различных температурах.

Для этих целей были подготовлены образцы древесины сосны размером $150 \times 60 \times 30 \text{ мм}$, обработанные составами 1 и 2 методом глубокой пропитки.

При подготовке образцов древесины для сравнительных исследований механизмов огнезащитного действия пропиточных составов исходили из того, что пропиточный состав при поверхностной обработке древесины, как правило, проникает на глубину не более 2 мм, а при глубокой пропитке в зависи-

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

ности от технологии и химических компонентов – до 40 мм [20].

Одной из основных задач исследований было установление степени сохранения огнезащитного эффекта пропиточных составов на различной глубине от поверхности древесины, поэтому из каждого образца специально отбирали пробы как с поверхности, так из слоя на глубине 10 мм. Таким образом, исследования проводили на четырех образцах-пробах огнезащщенной древесины и для сравнения на исходном образце древесины сосны. Характеристики образцов для проведения термического анализа представлены в табл. 1.

Исследования проводились в атмосфере воздуха со скоростями нагрева 2,5; 5; 10 и 20°C/мин в температурном интервале 30–800°C.

Изучалась также зависимость времени воспламенения образцов от плотности падающего теплового потока. Для этого использовались образцы, обработанные составами 1 и 2 методами глубокой и поверхностной пропитки.

Экспериментальные исследования по определению критической поверхностной плотности теплово-

го потока (КППТП), при которой происходит воспламенение, для рассматриваемых в рамках настоящей работы видов огнезащщенной древесины сосны проводились по следующей методике: образец огнезащщенной древесины размером 165×165×15 мм подвергали воздействию лучистого теплового потока с поверхностной плотностью от 5 до 50 кВт/м². За КППТП принималось ее минимальное значение, при котором отмечалось пламенное горение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены зависимости потери массы и скорости потери массы от температуры образцов древесины, обработанной методом глубокой пропитки, и необработанной древесины сосны, полученные методами ТГ и ДТГ соответственно.

Данные результатов ТГ- и ДТГ-исследований представлены в табл. 2. Потери массы в интервале температур 30–150°C указывают на процесс удаления влаги, а в интервале 150–400°C (основной пик на кривой) характеризуют разложение материала и процесс образования кокса. При этом доля коксо-

Таблица 1
Характеристики образцов для проведения термического анализа

№ образца	Средство огнезащиты	Место отбора	Масса навески образца, мг
1-1	Состав 1	Поверхность образца	11,16
1-2		На расстоянии 10 мм от поверхности	11,51
2-1	Состав 2	Поверхность образца	11,87
2-2		На расстоянии 10 мм от поверхности	11,06

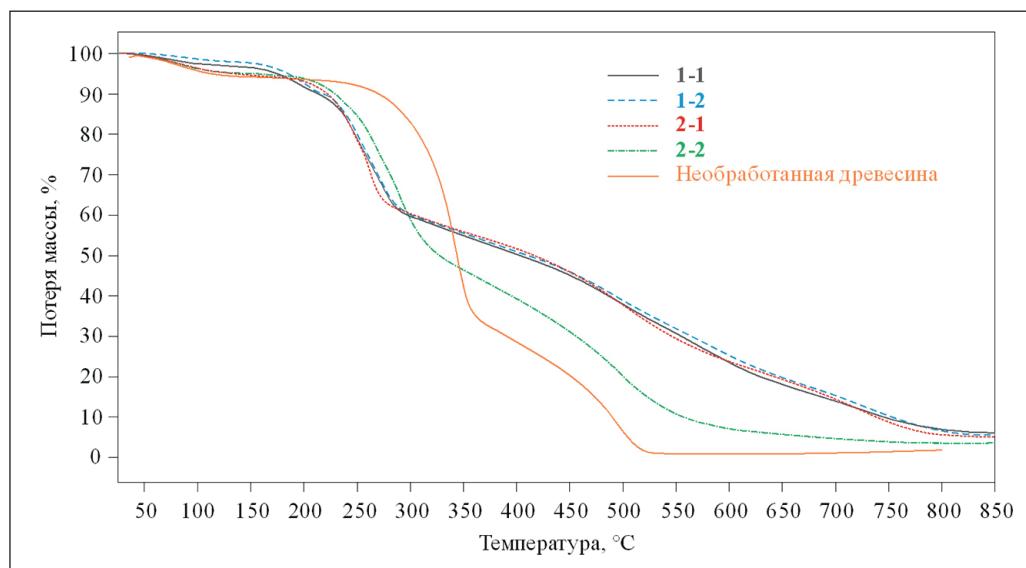


Рис. 1. Зависимость потери массы образцов необработанной древесины сосны и образцов, обработанных методом глубокой пропитки, от температуры нагрева, полученная методом ТГ

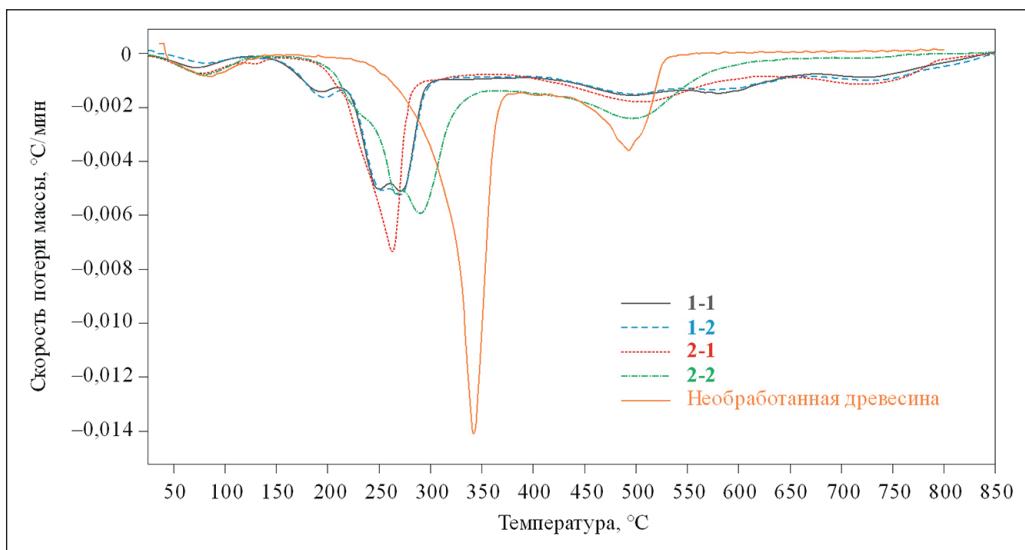


Рис. 2. Зависимость скорости потери массы образцов необработанной древесины сосны и образцов, обработанных методом глубокой пропитки, от температуры нагрева, полученная методом ДТГ

вого остатка фиксировалась при температуре 400°C, а зольного остатка – при температуре 800°C. Для основного пика на кривых ДТГ всех образцов в интервале 250–350°C показаны максимальные скорость потери массы A_{\max} и температура T_{\max} , при которой происходит процесс.

Таким образом, анализ термогравиметрического исследования древесины, обработанной огнезащитными составами (см. рис. 1), показывает, что ее разложение происходит в следующих температурных интервалах:

- 1) 30–150°C – процесс потери древесиной влаги;
- 2) 150–400°C – действие защитных механизмов составов, а также процесс разложения основных компонентов древесины (гемицеллюлозы, целлюлоза, лигнин) и образования коксового слоя;

3) 400–800°C – процесс постепенного выгорания коксового слоя с учетом его теплофизических характеристик вплоть до зольного остатка.

Можно отметить, что при термоаналитическом исследовании образцов поверхностных слоев древесины с глубокой пропиткой составами 1 и 2 (образцы 1-1, 2-1) отличия в их поведении незначительны и определяются разницей в механизме защитного действия в интервале температур 150–300°C, что, в свою очередь, обусловлено химическими компонентами составов и их синергизмом. При испытании образцов, отобранных из слоя образца на глубине 10 мм (образцы 1-2, 2-2), отмечается различие в характере кривых. Так, коксовый остаток образца 1-2, пропитанного составом 1, практически не меняет своих свойств, доля его составляет 50,84 % от ис-

Таблица 2
Результаты термогравиметрического анализа

№ образца	Потеря массы, %, в интервале температур, °C		Доля остатка, %		Основной пик	
	30–150	150–400	кокса при 400°C	золы при 800°C	T_{\max} , °C	A_{\max} , %/мин
1-1	3,62	49,85	50,15	6,75	249	10
1-2	2,49	49,16	50,84	6,58	252	10
2-1	5,54	48,48	51,52	5,49	264	15
2-2	5,08	60,89	39,11	3,40	267	10
Необработанная древесина	5,91	71,61	28,39	1,56	345	29

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

ходной массы образца и мало отличается от значения коксового остатка для образца 1-1 (50,15%). Коксовый остаток образца 2-2 (состав 2) составил 39,11%, что на 12,5% меньше по сравнению с образцом 2-1. Это означает, что на глубине 10 мм образец с глубокой пропиткой составом 1 не утратил своих огнезащитных свойств, а у образца, пропитанного составом 2, наблюдается значительное снижение эффективности.

Рассмотрим результаты ДТГ-анализа (см. рис. 2) образцов 1-1 и 2-1, характеризующие особенности защитного механизма, соответственно, составов 1 и 2, и проведем сравнение с образцом необработанной древесиной. Общий анализ кривых и данные об основных химических компонентах составов позволяют сделать вывод о том, что оба огнезащитных средства действуют по механизму каталитической дегидратации. Из данных табл. 2 следует, что пик основной стадии терморазложения сдвигается с 345°C для необработанной древесины на 249°C для древесины с пропиткой составом 1 и на 264°C – составом 2. При этом на кривой ДТГ для древесины с пропиткой составом 1 присутствует еще один пик с максимумом при температуре 190°C, что, вероятно, указывает на реакцию присутствующей функциональной добавки, и, кроме того, имеются еще два максимума в интервале температур 240–280°C. Температурный интервал окисления кокса 400–800°C характеризуется наличием трех небольших пиков для образца древесины с пропиткой составом 1 – при 498, 579 и 727°C. Образец древесины, обработанной составом 2, имеет только два пика, практически совпадающих с вышеуказанными – при 503 и 715°C.

По интенсивности пиков основной стадии разложения можно сделать вывод, что необработанная древесина разлагается в 3 раза быстрее, чем огнезащищенная (скорость разложения соответственно 29 и 10%/мин).

При изучении эффективности действия средств огнезащиты важными являются параметры тепловыделения. В рамках исследования методом ДСК были получены зависимости интенсивности тепловыделения от температуры для всех огнезащищенных образцов и необработанной древесины и рассчитано количество тепла, выделившегося при разложении. На рис. 3 представлена зависимость интенсивности тепловыделения при разложении необработанной древесины сосны от температуры.

Как следует из рис. 3, общее тепловыделение составило 3915 Дж/г, а на зависимости присутствуют два характерных максимума: при температуре 368°C с интенсивностью тепловыделения 11 Вт/г и температуре 442°C с интенсивностью тепловыделения 25,4 Вт/г. Основная стадия тепловыделения находится в температурном интервале 250–470°C.

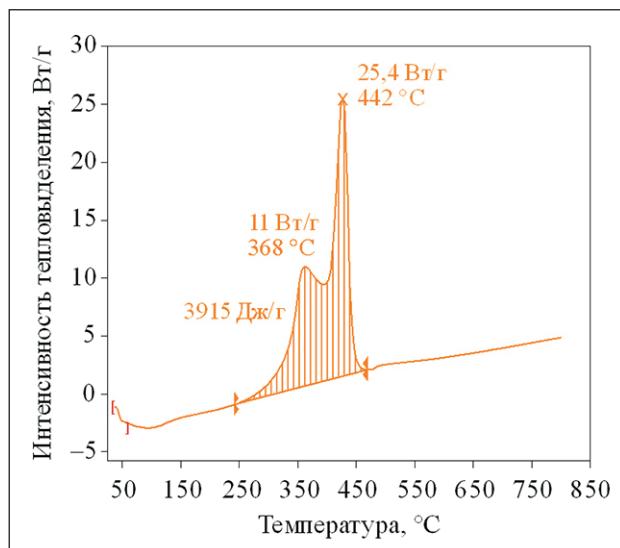


Рис. 3. Зависимость интенсивности тепловыделения при разложении необработанной древесины сосны от температуры нагрева со скоростью 20°C/мин

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности тепловыделения при разложении образцов древесины сосны, обработанной методом глубокой пропитки, от температуры.

Общее тепловыделение для образцов 1-1, 1-2 и 2-1 отличается незначительно и находится в интервале 4817–4978 Дж/г. Образец 2-2 имеет существенно большее тепловыделение – 5836 Дж/г, что еще раз указывает на снижение защитного эффекта состава 2 на глубине 10 мм от поверхности. Показатели интенсивности тепловыделения образцов 1-1, 1-2 и 2-1 также во многом совпадают: они имеют один ярко выраженный пик тепловыделения около температуры 500°C, интенсивность пиков составляет 5,4–6,0 Вт/г, что примерно в 5 раз меньше пикового тепловыделения у необработанной древесины.

Для подтверждения огнезащитного эффекта исследуемых составов важной характеристикой является изменение общей формы ДСК-пика со сглаживанием пиков и растягиванием по времени процесса термоокислительного разложения древесины.

Для образца необработанной древесины температурный интервал тепловыделения – 250–470°C, что соответствует 11 минутам опыта. Для образцов с более значительным защитным эффектом (1-1, 1-2, 2-1) температурный интервал тепловыделения составляет 200–720°C, что соответствует 25 минутам испытания. Образец 2-2 имеет температурный интервал тепловыделения 210–680°C и временной интервал 22 минуты. Эти данные коррелируют с результатами сравнительных лабораторных стандартных испытаний образцов древесины, обработанной исследуемыми составами, на горючесть [21].

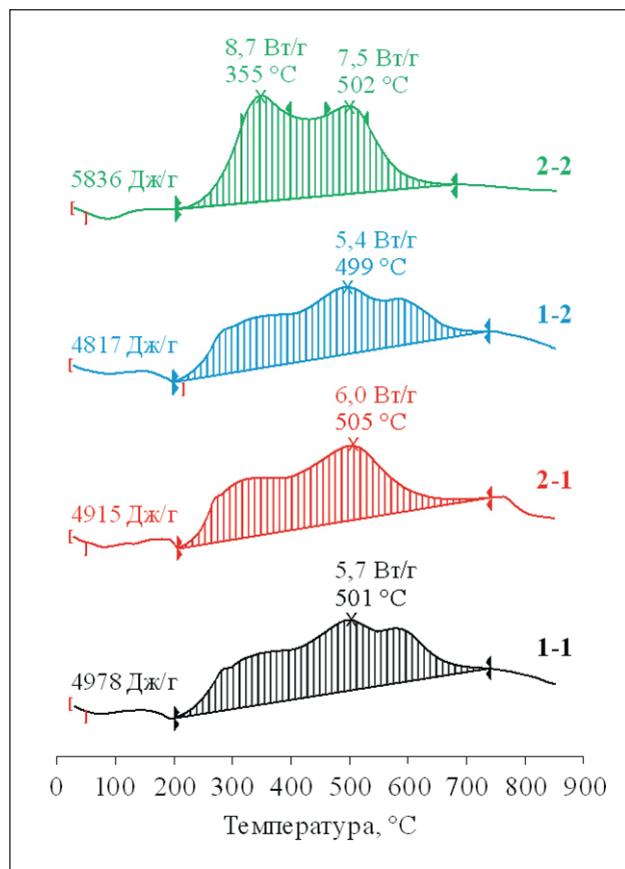


Рис. 4. Зависимость интенсивности тепловыделения при разложении древесины сосны, обработанной методом глубокой пропитки, от температуры нагрева со скоростью 20°С/мин

Таким образом, можно сделать вывод, что оба состава являются эффективными средствами огнезащиты, которые изменяют процесс термоокислительного разложения древесины по механизму каталитической дегидратации [22]. При этом характер кривых указывает на особенности проявления данного механизма для каждого состава. Эффективность составов подтверждается значениями коксового остатка при 400°С, характером ДТГ-пиков и ДСК-кривых. Все результаты проанализированы с выделением самых важных численных параметров процесса термоокисления.

Одним из главных выводов по данному эксперименту является то, что состав 1 полностью сохраняет свои огнезащитные свойства на глубине минимум 10 мм. С учетом этого можно прогнозировать более высокие показатели по огнестойкости и пожарной опасности для деревянных строительных конструкций, защищенных данным составом.

Результаты экспериментальных исследований по определению КППТП представлены на рис. 5.

Как следует из полученных экспериментальных зависимостей, КППТП для образцов исходной древесины сосны составляет 12,5 кВт/м². Образцы древесины, обработанные методом поверхностной пропитки, воспламенялись при плотности теплового потока 20 кВт/м², что относит их к различным классификационным группам по воспламеняемости – В3 (легковоспламеняется) и В2 (умеренно-воспламеняется). Данные, полученные при исследовании образцов, обработанных методом глубокой пропитки, показали более высокую устойчивость к воздействию теплового потока образца древесины с пропиткой составом 1 (время воспламенения при

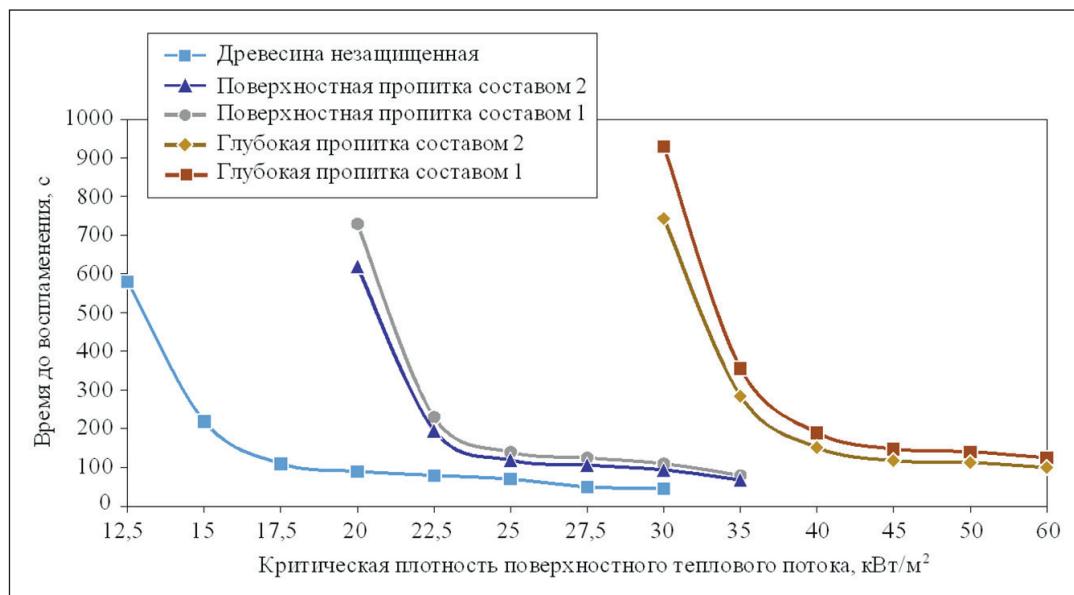


Рис. 5. Зависимость времени воспламенения древесины от КППТП

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

КППТП 30 кВт/м² составило 930 с), что, согласно ГОСТ 30402, переводит ее в группу воспламеняемости В1 (трудновоспламеняемый). Это дает большие преимущества по использованию отделочных материалов из древесины, обработанной методом глубокой пропитки комплексным огнезащитным и биоцидным средством на основе фосфоразотсодержащих водорастворимых соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований получены следующие результаты:

- определены особенности термического разложения древесины, защищенной двумя различными по химическому составу и способу ее обработки средствами;

- выявлены различия в механизме действия и огнезащитном эффекте пропиточных средств, нанесенных на древесину методами поверхностной и глубокой пропитки;
- установлена более высокая эффективность модифицированного огнезащитного состава 1 по сравнению с составом 2 как при поверхностной, так и при глубокой пропитке;
- получены параметры воспламеняемости древесины сосны, обработанной огнебиозащитными составами методом поверхностной и глубокой пропитки, которые свидетельствуют об их высокой эффективности и возможности получения материалов из древесины для внутренней отделки помещений и облицовки фасадов зданий, соответствующих нормативным требованиям по их безопасному применению.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Korolchenko D., Pizhurin A. Simulating operational control of production in lumber house building businesses // MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 117. Paper Number 00084. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201711700084>
2. Богданова В.В., Кобец О.И., Кирлица В.П. Механизм и синергическое действие азотфосфорсодержащих антиприенов при огнезащите и тушении древесины и торфа // Химическая физика. 2016. Т. 35, № 4. С. 57–63. <https://doi.org/10.7868/S0207401X16040038>
3. Lowden L.A., Hull T.R. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Science Reviews*. 2013; 2(1): 4. <https://doi.org/10.1186/2193-0414-2-4>
4. White R.H. Fire resistance of wood members with directly applied protection. *Fire and materials, 2009 electronic resource: 11th International Conference and Exhibition, 2009 January 26-28, Fisherman's Wharf, San Francisco, USA*. London: Interscience Communications Ltd.; 2009: 492–503.
5. Aseeva R.M., Serkov B.B., Sivenkov A.B. *Fire behavior and fire protection in timber buildings*. Series: Springer Series in Wood Science. Netherlands: Springer Dordrecht, 2014. IX, 290 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7460-5>
6. Özdemir F., Tutus A. Effects of fire retardants on the combustion behavior of high-density fiberboard. *BioResources*. 2013; 8(2): 1665–1674. <https://doi.org/10.1537/biores.8.2.1665-1674>
7. Van der Veen I., De Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*. 2012; 88(10): 1119–1153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>
8. Гарашенко А.Н., Антонов С.П., Виноградов А.В. Исследование теплотехнических характеристик и эффективности конструктивной огнезащиты на основе цементных плит типа «ПРОЗАК Файерпанель» при воспроизведении условий высокотемпературного воздействия // Пожаровзрывобезопасность (Fire and Explosion Safety). 2022. Т. 31, № 6. С. 13–29. <https://doi.org/10.22227/0869-7493.2022.31.06.13-29>
9. Khelfa A., Bensakhria A., Weber J.V. Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: Primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013; 101: 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.jaat.2013.02.004>
10. Тычинко Н.А. Огнебиозащита древесины и экология // Пожаровзрывобезопасность (Fire and Explosion Safety). 2012. Т. 21, № 1. С. 44–46.
11. Арцыбашева О.В., Визгалова Г.И., Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б. Анализ способов и средств огнезащиты для снижения пожарной опасности и повышения огнестойкости деревянных конструкций // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. 2014. № 3. С. 13–20.
12. Boruszewski P., Borysiuk P., Jaskółowski W., Fajkowska K., Mamiński M., Jenczyk-Tołoczko I. Characteristics of selected fireproof properties of particleboard made from particles impregnated with salt agent. *Annals of Warsaw university of Life Science – SGH, Forestry and Wood Technology*. 2011; 73: 142–146.
13. Сивенков А.Б. Влияние физико-химических характеристик древесины на ее пожарную опасность и эффективность огнезащиты: дис. ... д-ра техн. наук. М. 2015. 289 с.
14. Бороздин С.А., Гитцович Г.А., Ветров В.В., Морозов С.С. Эффективность огнезащитных составов при нанесении их на различные породы древесины // Современные проблемы гражданской защиты. 2020. № 3(36). С. 70–76.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

15. Корольченко А.Я., Корольченко О.Н. Средства огнезащиты: справочник. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Издательство «Пожнаука», 2009. 560 с.
16. Круглов Е.Ю., Асеева Р.М. Беспламенное горение древесины: параметры макрокинетики пиролиза и термоокислительного разложения // Пожаровзрывобезопасность (Fire and Explosion Safety). 2020. Т. 29, № 1. С. 43–54. <https://doi.org/10.18322/PVB.2020.29.01.43-54>
17. Кобелев А.А. Разработка комплексного огнебиовлагозащитного состава на основе соединений, обеспечивающих поверхностную модификацию древесины : дис. ... канд. техн. наук. М. 2012. 161 с.
18. Корольченко О.Н. Зависимость пожарно-технических характеристик огнезащищенной древесины от способа ее обработки // Материалы V Международной научно-практической конференции «Теоретические и прикладные вопросы комплексной безопасности». СПб. 2022. С. 53–59.
19. Анохин Е.А., Полищук Е.Ю., Сивенков А.Б. Применение огнезащитных пропиточных композиций для снижения пожарной опасности деревянных конструкций с различными сроками эксплуатации. // Пожаровзрывобезопасность (Fire and Explosion Safety). 2017. Т. 26, № 2. С. 22–35. <https://doi.org/10.18322/PVB.2017.26.02.22-35>
20. Нигматилина Д.М. Снижение пожарной опасности деревянных конструкций способом их глубокой пропитки огнебиозащитными составами: дис. ... канд. техн. наук. М. 2017. 201 с.
21. Корольченко О.Н., Цариченко С.Г., Константинова Н.И. К вопросу о свойствах пожарной опасности огнезащищенной древесины // Пожаровзрывобезопасность (Fire and Explosion Safety). 2021. Т. 30, № 2. С. 23–34. <https://doi.org/10.22227/PVB.2021.30.02.23-34>
22. Покровская Е.Н., Портнов Ф.А., Кобелев А.А., Бельцова Т.Г. Влияние структуры поверхностного слоя, образующегося при термическом разложении древесины, на ее дымообразующую способность // Пожаровзрывобезопасность (Fire and Explosion Safety). 2015. Т. 24, № 6. С. 16–22.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кобелев Артем Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры пожарной безопасности в строительстве в составе Учебно-научного комплекса пожарной безопасности объектов защиты, Академия Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Москва, Россия, artemkobelev@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2957-8685>

Константинова Наталия Ивановна – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Всероссийский ордена «Знак Почета» научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, Балашиха, Россия, konstantinova_n@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0778-0698>

Корольченко Ольга Николаевна – руководитель Центра оценки соответствия продукции Института комплексной безопасности в строительстве, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, O.Korolchenko@ikbsmgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2568-0834>

Цариченко Сергей Георгиевич – доктор технических наук, профессор кафедры комплексной безопасности в строительстве, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, tsarichenko_s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9807-6841>

Бокова Елена Сергеевна – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов, Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, Москва, Россия, esbokova@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7769-9639>

ВКЛАД АВТОРОВ

Кобелев А.А. – участие в разработке научной концепции работы, корректировка текста статьи.

Константинова Н.И. – участие в разработке научной программы исследований, обработка результатов эксперимента, доработка текста.

Корольченко О.Н. – проведение экспериментальных исследований.

Цариченко С.Г. – обработка результатов эксперимента, написание исходного текста статьи.

Бокова Е.С. – выполнение экспериментальных работ, выводы статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 31.08.2023; одобрена после рецензирования 29.09.2023; принятая к публикации 04.10.2023.

Identification of the stress-strain state and damage of metal structures of building constructions with nanoparticle coatings using the electromagnetic-acoustic method

Mussa G. Bashirov* , Elmira M. Bashirova , Ilvina G. Yusupova , Damir Sh. Akchurin , Rinat T. Yulberdin 

Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia

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

ABSTRACT: **Introduction.** Approximately 20% of accidents in buildings and structures are associated with the destruction of metal structures. Nanocoatings applied to metal structures significantly improve their operational properties, but at the same time make it difficult to use traditional non-destructive testing methods that require access to the surface of the base metal. The quality of the nanocoating is controlled during its formation. To prevent the destruction of metal structures, it is necessary to identify structural heterogeneities of the base metal in micro- and sub-micron sizes, which arise in areas of increased mechanical stress concentration and transform into macrodefects leading to structural failure. Methods and tools are required to non-destructively identify the stress-strain state and damage of the base metal structure through the layer of nanocoating. Electromagnetic-acoustical (EMA) transformation, is considered promising for solving this problem. Existing EMA tools do not fully utilize the potential of EMA conversion, have insufficient sensitivity and the lack of informativity. **Methods and materials.** For experimental research, we selected widely used in construction structures steels. Research was conducted on the interrelationship of structural alterations in standard samples of metals and the parameters of the electro-magnetic (EMA) transducer under static and cyclic loads. **Results.** Load diagrams of metal samples were obtained, with accompanying photographs of microstructure in control points, along with their frequency models derived through spectral analysis of the signal from EMA transducer. **Discussion.** Changes in the stress-strain state of the metal and accumulation of damage in its structure result in a complex interrelated set of changes in mechanical, acoustic, and electro-physical properties, all of which are reflected in the changes in the parameters of the frequency model. **Conclusion.** Based on the results of the conducted research, the use of a frequency model has been proposed as an integral parameter for identifying the stress-strain state and damage of metal in the equipment. The use of an artificial neural network for analyzing frequency model parameters simplifies the process of identifying the stress-strain state and damage of metal structures and increases its reliability.

KEYWORDS: buildings and structures, metal building structures, nanotechnology, stress-strain state, structural damage, electromagnetic-acoustic transformation, spectral analysis, artificial neural network.

ACKNOWLEDGMENTS: The research was supported by the Russian Science Foundation grant "Conducting fundamental scientific and exploratory research by small scientific groups", project number 22-29-00327 – "Investigation of interrelated changes in mechanical, electrophysical, and acoustic properties of metals for the implementation of an intelligent electromagnetic-acoustic system for identifying the stress-strain state and damage of oil and gas equipment."

FOR CITATION: Bashirov M.G., Bashirova E.M., Yusupova I.G., Akchurin D.Sh., Yulberdin R.T. Identification of the stress-strain state and damage of metal structures of building constructions with nanoparticle coatings using the electromagnetic-acoustic method. *Nanotechnologies in Construction*. 2023; 15 (5): 482–493. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-482-493>. – EDN: SKFCPE.

INTRODUCTION

To protect metal structures of buildings and facilities from corrosion, provide an aesthetic appearance, protection against atmospheric effects, and harmful environmental impacts, paint-and-lacquer coatings are applied. In recent global construction practices, the active

implementation of nanocoatings is notable. These coatings, manufactured from polymers, metals, composites, and various other materials, have a dried layer thickness ranging from 1 to 100 nanometers. These impart a variety of characteristics to the surfaces of structures, such as hydrophobic and oleophobic properties, resistance to corrosion, wear, and scratches, hardness, transparency, plasticity, among

others. The protective qualities of nanotechnology-based coatings are exponentially superior to those of standard polymer paints [1]. Methods and tools have been developed and continue to be developed for non-destructive testing and diagnosis of nanocoatings of metal structures during application and commissioning to identify nano-inhomogeneities [2]. The primary objective of ensuring the secure operation of metal structures in buildings and facilities, which utilize nanotechnology-based coatings, lies in the prompt identification of critical defects in the principal metal of these structures. This is achieved via advanced non-destructive techniques and diagnostic tools.

Activities focused on ensuring the secure operation of buildings and structures are governed by national technical and regulatory documents, with the primary references being documents [3, 4]. Despite all the measures taken, the Main Inspection of the State Construction Supervision of Russia officially registered an average of about 30 accidents involving buildings and structures per year within the territory of the Russian Federation during the period from 1993 to 2002 [5] and conducted an analysis of materials related to their investigation. As of 2003, official statistics on accidents involving buildings and structures and analysis related to their investigation are not available, and starting from 2004, these functions have been transferred to the Federal Service for Environmental, Technological, and Nuclear Supervision. However, as confirmed by Dmitrieva T.L., Kudrin V.G., and Deordeyev S.V. [6] the results of structure accident records and analysis of their causes are not disclosed.

Baiburin A.Kh. and Stoyakin I.V. noted in their work [7] that “the share of accidents related to the operation stage increased from 11% to 35% from 1981 to 2003, which is associated with the wear and tear of the country’s main assets in the form of buildings, industrial facilities, and infrastructure.” This indicates the need for strict compliance with norms for survey and examination of industrial safety of buildings and structures, rules for operational control and supervision.

Yeremin K.I. presented state-of-the-art on the scientific research in the field of comprehensive security of construction objects [8]. He notes that accidents involving buildings and structures have occurred, continue to occur, and are possible in the foreseeable future. Accidents happen universally, regardless of country, industrial sector, or human activity. Reduction of accidents is possible by creating “technologies and techniques for technical diagnostics of construction structures, non-destructive control and monitoring in the sensible for the destruction of an object zones, methods for interpreting the results of technical diagnostics, non-destructive control and monitoring of strength, reliability, risk of accidents, safety and security of buildings and structures.”

Eremin K.I. and Matveyushkin S.A. presented [9] the results of the analysis of the peculiarities of exper-

tise and non-destructive testing of construction metal structures. They analyzed the main causes of building and structure accidents, determining that 85% of all registered accidents occur in operational buildings and structures. The causes of the accidents were violations of technical operating rules and a lack of proper control over technical condition. Expert organizations were found to have made errors when assessing the condition of objects. These errors could have been attributed not only to the low qualifications of certain specialists, but also to the lack of essential non-destructive testing and diagnostic equipment for construction structures, as well as the lack of appropriate conditions for their operation. They characterized the features of operation and structural specifics of metal structures of buildings and structures that need to be taken into account when selecting methods and means of non-destructive testing and diagnostics. These structures are subject to variable loads (from 40 to 120 cycles/day), have large dimensions, are made from elements of different thicknesses and grades of steel, which differ in their mechanical and physicochemical properties. The organization of non-destructive testing and diagnostics is complicated by the fact that structures are often covered with layers of dirt, industrial dust, have several layers of old paint or are significantly affected by corrosion, and temperature values can fluctuate widely from -60 to $+300^{\circ}\text{C}$, and heating to $+600^{\circ}\text{C}$ is also possible, with temperature variations occurring both in separate zones of the structures and over time. The lack of direct access to the surface often complicates or makes it impossible to control separate elements or zones of structures. These conditions amplify the need for a higher level of organization in the diagnostic inspection of building structures, and as a result, demand more sophisticated non-destructive testing and diagnostic instruments. It should be noted that under actual circumstances, currently available instruments may not be entirely applicable for monitoring the metal structures of buildings due to their incompatibility with the conditions of their application and their structural features.

Having analyzed the structural peculiarities and operational features of metal structures of buildings and structures, the authors of the paper [9] formulated the main requirements for non-destructive testing and diagnostics tools whose application would contribute to reducing accidents. Taking into account advances in instrument engineering, the authors believe that steady-state systems should be wireless, have long-term steady-state sensors with multi-channel transmission of measurement information to the diagnostic control center. Mobile devices should have dimensions and weight that allow them to operate in cramped conditions and at height, at industrial dustiness and low lighting. The devices ought to facilitate the examination of objects with minimal to no surface preparation, capable of operating under a temperature range from -60°C up to $300\text{--}600^{\circ}\text{C}$ for its contact com-

ponents. They should also possess the ability to either accumulate data or wirelessly transmit it for later processing on a personal computer.

At present, Russia is engaged in mass production of comprehensive non-destructive testing and diagnostic tools. These tools effectively encompass all types and methods of control in compliance with the GOST R 56542-2015 [10] standard. They can detect at a high level all impermissible metal defects during the manufacturing, installation, and operation of steel structures, including welded connections. However, as demonstrated by investigations into accidents related to the destruction of metal building structures and facilities globally, multiple cases have been identified where accidents occurred after planned inspections of structures using non-destructive testing tools that failed to detect impermissible defects [11–13]. It was discovered that the root cause for the breakdown of these structures were specific zones with elevated mechanical stress. In these areas, substantial accumulation of damage takes place within the metal structure, due to constant and fluctuating mechanical loads. This, in turn, develops into microcracks. Microcracks develop into volumetric defects in the homogeneity of a material, which ultimately become the cause of structural failure. Therefore, to prevent accidents associated with building and structure collapses, it is necessary to identify areas of increased mechanical stress concentration in structures and monitor the condition of the metal structure in these areas to detect defects at the earliest stages of their development. However, traditional non-destructive testing methods do not allow for early diagnosis and are focused on detecting developed defects, which may not always be sufficient to ensure the reliability of the diagnosed objects. Thus, it can be concluded that the problem of developing new non-destructive methods and means of controlling the stress-strain state of metal structures, which would ensure guaranteed accuracy in determining the values of mechanical stresses, the ability to determine the distribution of mechanical stress fields in the control area, have high operational quality and sufficient versatility, is highly relevant.

The significance of this matter has catalyzed countless investigations in Russia and other countries, with the objective of developing methods and tools to monitor the stress-strain condition of metal structures and to identify damage at the metal structure level. As an outcome of these research efforts, a wide range of devices leveraging diverse physical principles have been invented. The most relevant devices are those whose principle of operation is based on magnetoelastic (coercitometric, magnetic anisotropy, and magnetic memory) and acoustoelastic effects. In Russia, GOSTs and other regulatory documents have been developed that regulate the using procedure for such devices [14–19]. Nonetheless, in practice, utilization of these methods presents a myriad of scientific and tech-

nical conundrums owing to the ambiguity and nonlinearity in the relationship between a metal's mechanical and its magnetic or acoustic properties. Other intricate factors such as the metal's structure, chemical composition, and the size of the structure being monitored, the coatings' thickness, its mechanical history, as well as the existence of micro and macro defects, all exert significant influences on the results.

Nanocoatings allow for a significant improvement in many operational characteristics of metal structures, but they create specific requirements for the non-destructive testing and diagnostics methods and tools used. The diversity in nanocoatings, differing in their chemical, mechanical, electrical, magnetic, and acoustic properties, and insulating the surface of primary metal structures, makes it impractical to use many traditional non-destructive testing and diagnostic methods for metal constructions. Based on the analysis of the current state of non-destructive testing and diagnostics of metal structures with nano- and microcoatings, the authors of the article [2] A.B. Rinkevich, Yu.V. Korkh, Ya.G. Smorodinsky conclude that "obtaining information about nano-sized heterogeneities in large objects such as pipelines, boilers, etc., is unnecessary and impractical." On the other hand, the ability to identify the moment when a nano-discontinuity transforms into a potentially dangerous for many industrial objects micro-discontinuity is necessary and promising for the further development of non-destructive testing methods. The idea of determining the initial stage of defect formation, detecting the predefect state of the material, is increasingly discussed at international and all-Russian conferences and described in many scientific articles. In light of this, our immediate task amplifies the necessity for comprehensive studies focused on exploring and formulating cutting-edge methodologies for the assessment of metallic structures employing nanopaints, identifying new informative control parameters based on the analysis of the effects of electromagnetic and acoustic wave reflection and scattering at the nano and micro levels of the main metal and coating structure, and changes in local acoustic and electro-physical properties of materials. The presence of micro and submicron-sized non-uniformities in the control object leads to changes in acoustic impedance and density of the medium, which causes effects of scattering, diffraction, and refraction of acoustic waves. The result of these effects manifestation is generating of micronehomoogeneities in the material structure, spatial and temporal higher harmonic components of the acoustic field, the parameters of which characterize the degree of heterogeneity of the environment. In areas of increased concentration of mechanical stresses in metal structures, non-uniformities of submicron and micron scales merge and form macrodefects, leading to the destruction of structures. Therefore, damage to the structure of the primary metal at the micro- and sub-

micron levels can be used to assess the residual resource and suitability of the structure for further operation.

A promising area for implementing control tools for metal structures with nanoparticle coatings is electromagnetic-acoustical transformation, which allows for non-contact and high-performance defect detection in metals and monitoring of the stress-strain state of structures. The practical application of electromagnetic-acoustical transformation was originally proposed in the USSR in 1933 by B. Ostroumov and L. Plotovskiy for exciting free elastic vibrations in metal rods. In 1935 S.Ya. Sokolov, the founder of ultrasonic non-destructive testing, received a patent for the EMA method of control, patent number 44376 of the USSR, "Method of Stimulation Mechanical Oscillations of Turbine Blades". R. Randall applied the EMA method to control the structure of metal in 1939. Afterwards, a multitude of works by both Russian and international authors have been published, which presented the results of experimental and theoretical studies on the nature of electromagnetic-acoustic (EMA) transformation and its application for non-destructive testing [20]. However, existing EMA diagnostic tools significantly lag behind traditional acoustic devices with contact piezoelectric transducers in sensitivity and accuracy due to the low efficiency of double reciprocal transformation of electromagnetic and acoustic waves. Over the past 10–15 years, domestic and foreign scientists have published numerous research works directed towards improving the sensitivity and informativeness of methods and means of control based on the use of EMA transformation. Uglov A.L. and his colleagues developed an EMA device for non-destructive testing of residual stresses using the echo method of control [21].

Muravyov V.V. and his students have developed a method of structurescopy for thermally treated steel rods based on the speed of propagation of Rayleigh waves [22], investigated the non-uniformity of acoustic anisotropy in steel products [23], and proposed a multiple-shadow method to improve sensitivity in the inspection of oil pipeline tubing [24]. Ducouso M. and Reverdy F. have developed an EMA method for real-time visualization of surface micro-cracks based on acoustic wave focusing [25]. Trushkevych O. and Edwards R.S. proposed the use of miniature EMA transducers to improve sensitivity to small defects [26]. Zhai G., Li Y., Qin Y., and Liu Y. developed a method for designing multi-frequency EMA transducers based on control of the parameters of spatial harmonic components [27]. Guo W., Yu Z., Chui H.C., and Chen X. have developed an EMA converter for remote monitoring of damages to lengthy objects [28]. A comprehensive literature review on research trends among national and international scholars pertaining to the enhancement of the EMA control method reveals a primary focus on the improvement of EMA converter designs for generation acoustic waves with predetermined

parameters within the control object. Additionally, a significant concentration of research was found on developing numerous methods for extracting and processing information encapsulated in the fluctuations of the acoustic wave parameters. However, the informative potential of the electromagnetic component of EMA conversion has not been fully explored.

The authors of this article, in works [29–32], proposed a new approach to improve the EMA monitoring method based on the use of a transfer function – a dynamic mathematical model in the operational form $W(p)$ – as an integral parameter characterizing the stress-strain state and damage of the equipment metal. Changes in all properties of the metal under the influence of static or variable loads affect its integral parameter. Unlike the transfer function, which is used in control theory as a mathematical model of linear and linearized objects, the coefficients and therefore the roots of the numerator and denominator polynomials of the integral parameter $W(p)$ change with changes in the stress-strain state and damage of the metal. Therefore, it can be used for identifying the technical condition of monitored structures. The integral parameter $W(p)$ itself is identified through the signal response of the EMA converter using the method of dynamic identification. The estimation of the stress-strain state and damage of equipment metal in the control zone is carried out by the graphoanalytical method on the complex plane using the coordinates of the roots of the characteristic polynomial of the integral parameter $W(p)$. The graphoanalytical method for evaluating the stress-strain state and damage of metal equipment is visual but has significant computational complexity and does not exclude the influence of human factors on the results of diagnosing the technical condition of objects. These drawbacks have necessitated the continuation of theoretical and experimental research in this direction, as the use of a dynamic mathematical model to identify the stress-strain state and damage of metal equipment is required to overcome these limitations.

The purpose of this work is to experimentally identify new informative parameters of EMA transformation for the formation of new indicators for identifying the stress-strain state and damage of metal of building structures.

METHODS AND MATERIALS

We have chosen for experimental studies steel grades St3sp and 09G2S widely used in building structures. Sixty standard samples (30 samples from each steel grade) were manufactured in accordance with GOST 1497-84 and GOST 25.502-79.

Research utilizing the uniaxial tensile scheme of samples were carried out in the metal laboratory of «Gazprom neftekhim Salavat», LLC with a Walter + Bai LF TTM-600 testing machine (Fig. 1).

Studies under cyclic loads were carried out in the laboratory for diagnostics of oil and gas equipment at the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education USPTU (Institute of Oil Refining and Petro-

chemistry) in Salavat using an installation (Fig. 2) manufactured under the patent No. 2262682.

In the experimental setup, corresponding modules of the EMA thickness gauges EM2210 and EM4000,



Fig. 1. Testing machine Walter + Bai



Fig. 2. Installation for testing cyclic load: a – general view; b – control of a metal sample with the EM2210 device



Fig. 3. EMA thickness gauge EM4000

which are mass-produced by Octanta, were used as a pulse current generator, an electromagnetic-acoustic transducer, a signal amplifier for the electromagnetic-acoustic transducer, and a matched filter. Using the EMA

transducer, acoustic waves are non-contactly excited in the volume of the metal specimen, and the secondary electromagnetic field above its surface is investigated. Metallographic analysis of the test results of steel samples was carried out using a metallurgical microscope. The computer program No. 2018617490 RF developed by the authors of this article was used for the analysis of the dynamic signal of the EMA transformation, its approximation, and identification of the transfer function of the steel sample (Fig. 2, Fig. 3).

The metrological support of experimental research has been developed in compliance with the current regulatory documents and passports of measuring equipment.

When studying metal samples under static load, a tension diagram was taken, on which control points O, A, B, D, R were marked where significant changes occur in the mechanical and hence, electrophysical and acoustic properties of the metal. These points include the initial unladen state of the metal σ_0 , proportional limit σ_p , elastic limit σ_{el} , yield strength σ_s , ultimate tensile strength (UTS) σ_{uts} , and stress directly prior to the sample's failure σ_{fs} (Fig. 4).

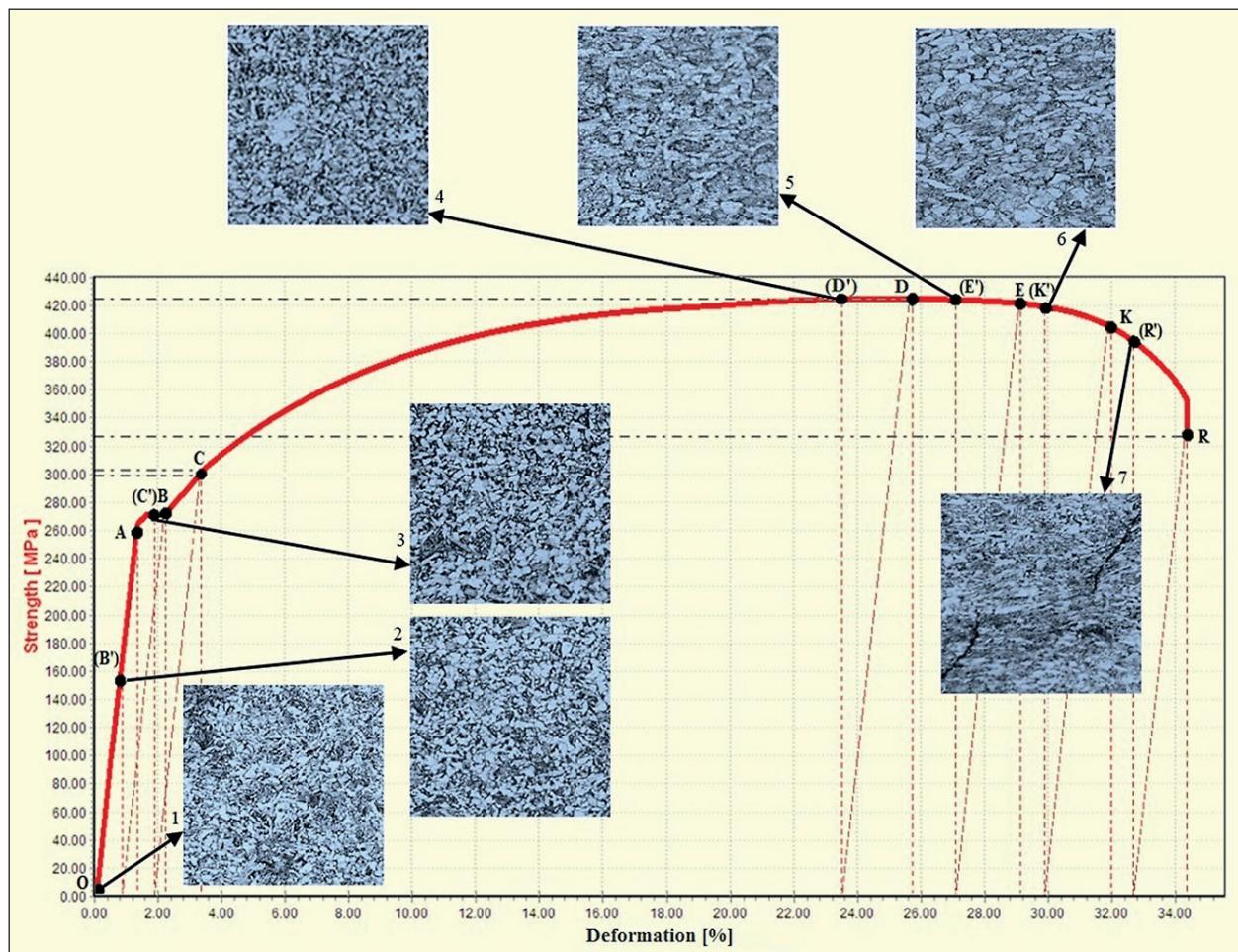


Fig. 4. Tension diagram and change in the microstructure of a sample made of St3sp steel at control points (DMIL M LED microscope, magnification x100)

A more detailed examination of changes in the metal structure of samples was conducted at the checkpoints with a high-resolution microscope and corresponding changes in electromagnetic acoustic transformation parameters. In order to obtain residual values of stress state and deformation of metal samples corresponding to their values at the control points, the samples were loaded to stress and deformation values exceeding those at the control point, taking into account the reversible deformation of the sample – points C, E, K.

During the cyclic load testing of samples (Fig. 2), the samples were loaded at a frequency that did not allow the sample to heat above 80°C (for 200 load cycles). The sample deformation was measured using the clock indicator ICH-10 indicator. After a specified number of cycles, the counter disabled the setup for conducting EMA measurements using a device at points marked on the surface of the sample. The tests were conducted until the samples were completely destroyed.

RESULTS

The tension diagram and corresponding microstructure changes of samples made of steel St3sp at control points O, A, B, D, and R are shown in Figure 4. The tension diagram also indicates the points at which the samples were loaded with consideration of reversible deformation of the samples – C, E, K.

Figures 5 and 6 show the probing and multiple reflected (bottom) signals of the EMA transformation interacting with the sample of steel St3sp under static and cyclic loads, respectively.

DISCUSSION

When metal undergoes changes in its stress-strain state and accumulates damage in its structure, a whole complex of interrelated changes in mechanical, acoustic, magnetic, and electrical properties occurs. Bashirov M.G., Bashirova E.M., and Khusnutdinova I.G. experimentally investigated changes in the magnetic, electrical, and acoustic properties of steel samples up to failure under static and cyclic loads, and proposed criteria for evaluating the limit state of metals [30].

In their theoretical study on the conditions for the propagation of acoustic waves stimulated by an Electromagnetic-acoustical (EMA) transformation in media with local micron-sized inhomogeneities, Bashirov M.G., Minlibaev M.R., and Safin E.M. demonstrated that these local inhomogeneities can effectively serve as sources of harmonic components within the acoustic field. Furthermore, they proved that the parameters of these harmonic components are dictated by the specifications of the inhomogeneities themselves [33].

The ideas and assumptions put forward in the aforementioned articles [29–33] were confirmed by the results of experimental studies obtained in this research, which vividly demonstrate that the change in the stress-strain state and structural damage of the metal specimens leads to a change in the shape, amplitude, and temporal parameters of the EMA signal, i.e., a change in the parameters of the spectrum of the harmonic components of the EMA signal (see Fig. 5 and Fig. 6). It should be noted that the EMA signal also contains harmonic components due to secondary temporal and spatial harmonics of the

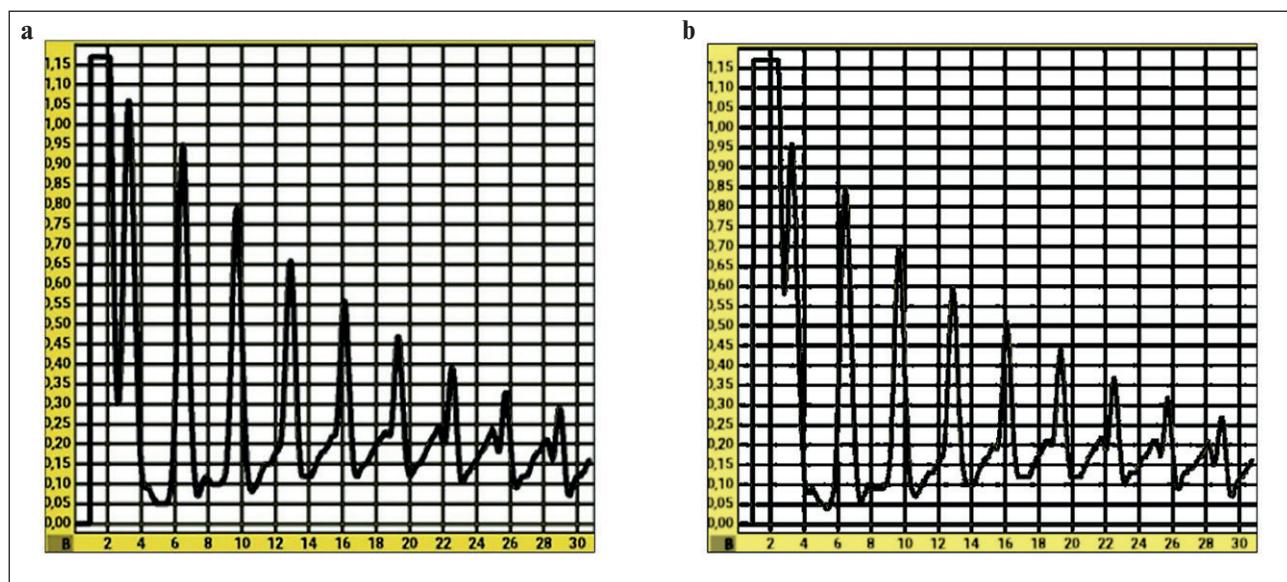


Fig. 5. Probing and multiple reflected signals of an EMA transformation at tension of a St3sp steel sample:
a – without load; b – at tensile stress 300 MPa (units of signal amplitude along the ordinate axis – volts, units of measurement of signal duration on the abscissa axis – microseconds)

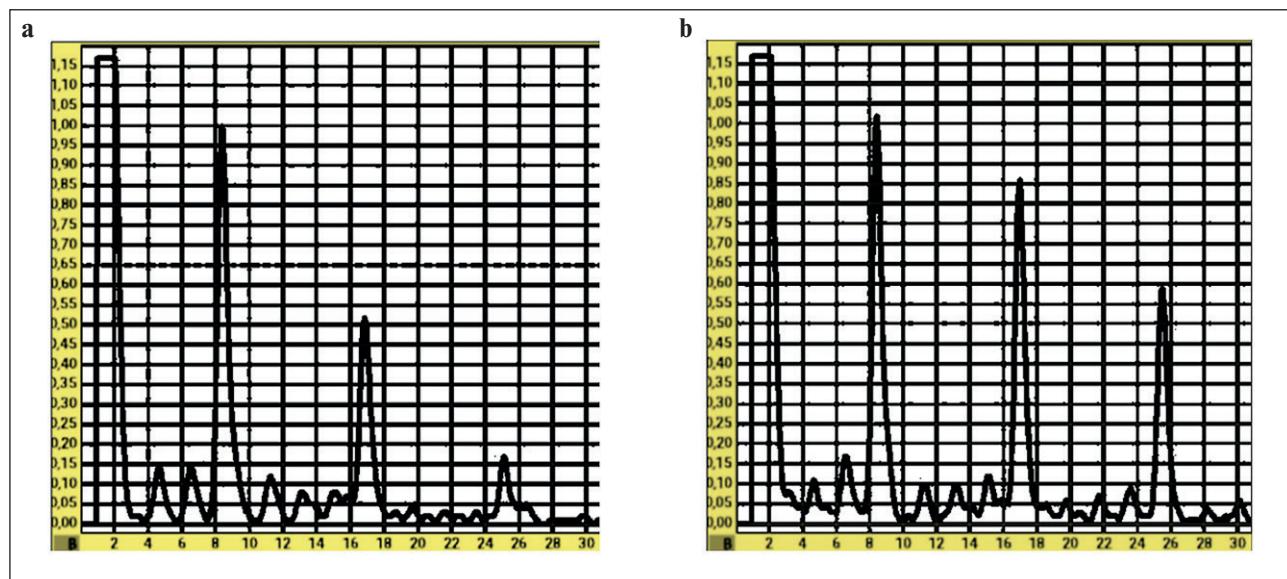


Fig. 6. Probing and multiple reflected signals of the EMA transformation during fatigue testing of a St3sp steel sample: a – EMA signal at the initial state of the sample 0; b – EMA signal after 2200 sample loading cycles (units of signal amplitude along the ordinate axis – volts, units of measurement of signal duration on the abscissa axis – microseconds)

electromagnetic field above the surface of the test object, which are not related to the acoustic field and depend on the thickness, electrical and magnetic properties, and structural damage of the material coating.

As previously noted, direct use of the transfer function to identify the stress-strain state and damage of metal structures is associated with certain difficulties. Therefore, it is proposed to use a frequency model obtained from the dynamic model of the control object by formally replacing the operator p with $j\omega$:

$$W(j\omega) = \frac{Y(j\omega)}{X(j\omega)} = K \frac{b_0 + b_1(j\omega) + \dots + b_m(j\omega)^m}{a_0 + a_1(j\omega) + \dots + a_n(j\omega)^n} = K \frac{B(j\omega)}{A(j\omega)},$$

where $Y(j\omega)$ and $X(j\omega)$ are the response and input signals of the EMA (electromechanical actuator) in frequency domain;

$B(j\omega)$ and $A(j\omega)$ are the numerator and denominator polynomials, and K – is the transfer coefficient;

a_i and b_i are the coefficients of the numerator and denominator polynomials.

The advantage of utilizing a frequency model is the possibility of using an efficient method of spectral analysis, simplifying the process of identification, and increasing its reliability with the help of an artificial neural network.

The frequency model's graphical representation on the complex plane is the amplitude-phase-frequency characteristic. If we consider the diagram of metal stretching, each point on this curve will correspond to its frequency model (frequency pattern), formed by the combination of harmonic components of the EMA transformation signal. Therefore, based on the values of the

parameters for the harmonic components of the signal, it is possible to solve the inverse problem – to identify the current stress-strain state of the metal sample. Figure 7 shows the amplitude-phase frequency characteristics of the St3sp steel sample in its initial, unloaded state, and under tensile stress of 318 MPa.

Figure 8 shows amplitude-phase-frequency characteristics of the sample of steel 09G2S without load and after 1400 load cycles.

The obtained results clearly demonstrate the changes in the parameters of the frequency models of samples with the variation of static and cyclic loads, and the possibility of applying frequency models for unambiguous identification of the level of stress-strain state and damage of tested steel samples.

Identification of the stress-strain state and damage of metal structures is carried out by analyzing the parameters of the harmonic components of the frequency model of the research object with an artificial neural network (Fig. 9).

As a data processing algorithm, a subtype of logistic regression – polynomial logistic regression – was chosen for an artificial neural network. This algorithm is a classification method that generalizes logistic regression to multiclass classification problems. This method is used to predict probabilities of different possible outcomes of a categorically distributed dependent variable given a set of independent variables. The principle of training the artificial neural network is supervised learning. The input data for the neural network consists of complex coordinates of characteristic harmonic frequencies –

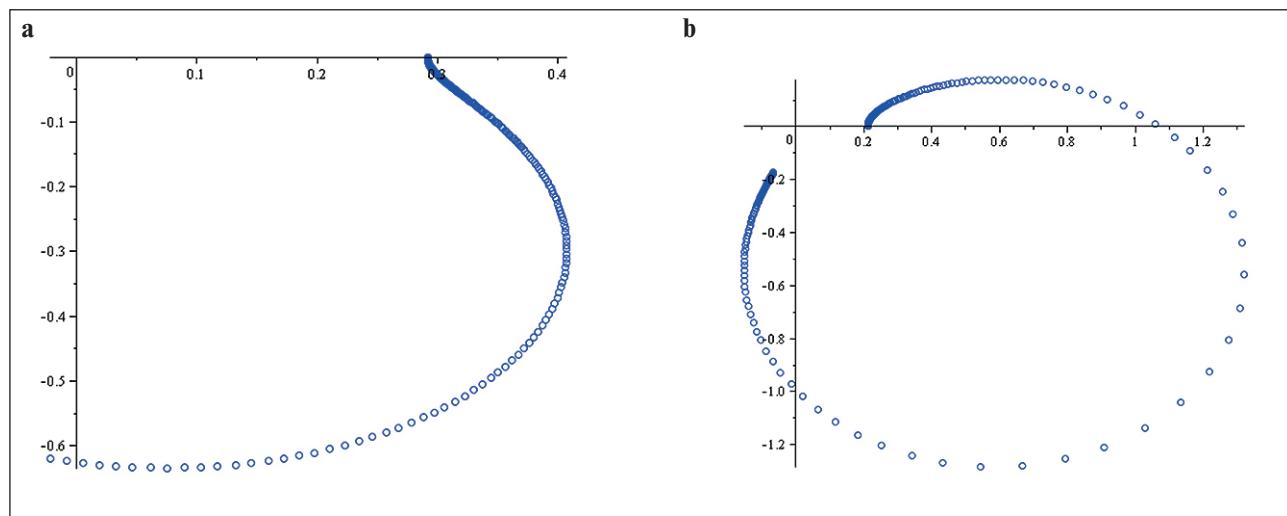


Fig. 7. Amplitude-phase frequency response of a St3sp steel sample under static load: a – tensile stress 0 MPa; b – tensile stress 318 MPa

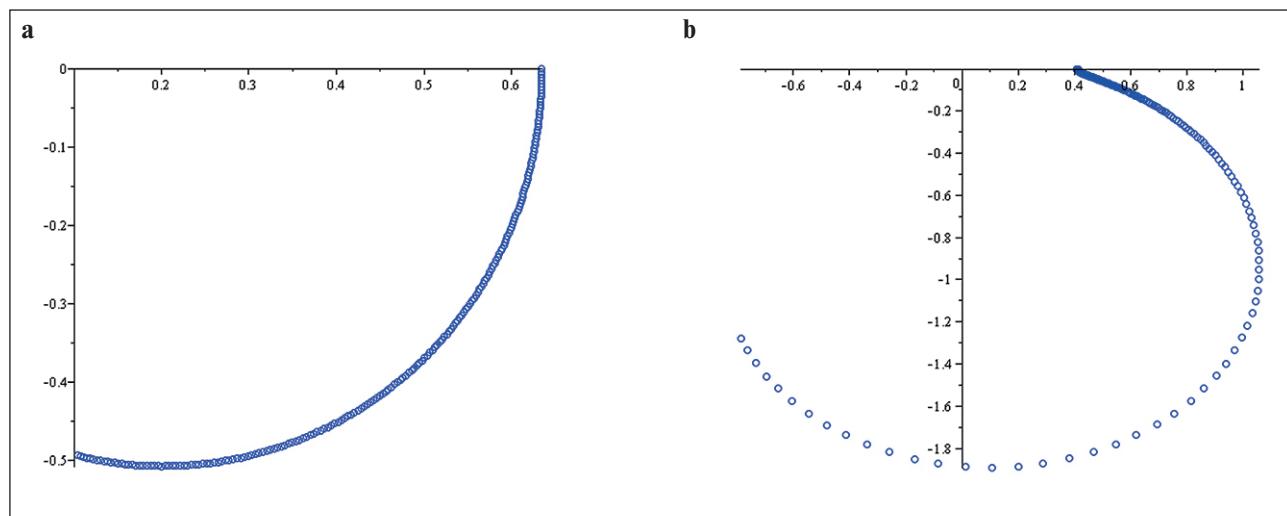


Fig. 8. Amplitude-phase-frequency response of the 09G2S steel sample under cyclic load: a – number of cycles – 0; b – 1400 load cycles

amplitudes and phases of the first 15 signal harmonics of an electromagnetic-acoustic transformation. The data sample is formatted in MS Excel for further uploading into the neural network for training. One row corresponds to one measurement, consisting of 30 values and a class label. The output of the neural network is the probability of belonging to one of 8 classes (states of stress and strain of metal according to the loading diagram), which are then converted into priority (the highest probability of belonging to a specific class).

CONCLUSIONS

In areas of increased mechanical stress concentration in metal structures of buildings and structures, hetero-

geneities of the metal structure on the micro- and sub-micron scale arise, which under the action of constant and variable loads develop into macrodefects leading to destruction. Early identification of the stress-strain state and damage of the metal structure allows preventing accidents of buildings and structures associated with the destruction of metal constructions. Nano-coatings applied to the metal structures of buildings, which have found substantial success in worldwide construction practices in recent years, greatly improve their operational characteristics. However, while doing so, they obstruct the application of standard methods and tools of non-destructive testing and diagnostics, which usually necessitate access to the main metallic construction's surface. To facilitate early diagnosis of modern metallic building

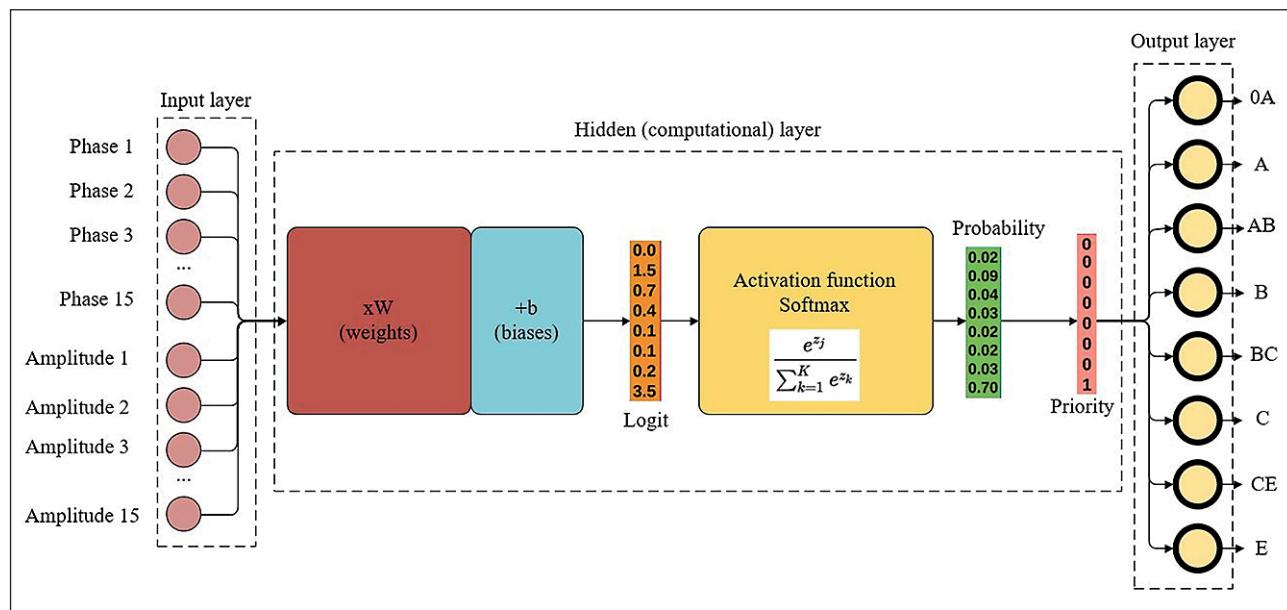


Fig. 9. Block diagram of an artificial neural network for identifying the stress-strain state and damage according to the frequency model of the studying object

structures, methodologies and tools are needed that permit contactless recognition of the stress-strain condition and deterioration of the essential metal structure through a nano-coating layer.

One of the promising directions for implementing methods and tools of non-destructive testing and diagnostics is the use of electromagnetic-acoustic transformation, whose informative potential is currently not fully explored.

As a result of the research, the use of a frequency model obtained based on spectral analysis of the electromagnetic-acoustic (EMA) transformation signal is proposed as an integral parameter for identifying the stress-strain state and damage of the metal equipment.

The use of an artificial neural network for analyzing frequency model parameters simplifies the process of identifying the stress-strain state and damage of metal structures and increases its reliability.

REFERENCES

1. Falikman V.R. Nanocoatings in modern construction. *Nanotechnologies in construction: scientific online journal*. 2021;13(1):5–11. <https://doi.10.15828/2075-8545-2021-13-1-5-11>
2. Rinkevich A.B., Korkh Y.V., Smorodinsky Y.G. Prospects for the use of non-destructive testing for the diagnosis of nano- and microstructured materials. *Defectoscopy*. 2010;(1):14–20.
3. Technical regulations on the safety of buildings and structures: Federal Law No. 384-FZ. Electronic fund of legal and regulatory technical documents. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/902192610>.
4. GOST 31937-2011. Buildings and constructions. Rules of inspection and monitoring of the technical condition: interstate standard. Approved and put into effect by Order of the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology dated December 27, 2012 N 1984-st: implementation date 2014-01-01. Moscow: Standartinform; 2014.
5. Accidents of buildings and structures on the territory of the Russian Federation in 1993–2002. *Bulletins of the Main Inspectorate of the State Architecture and Construction Supervision of Russia*.
6. Dmitrieva T.L., Kudrin V.G., Deordiev S.V. Ways to increase the efficiency of research into accidents of steel structures. *News of universities. Investments. Construction. Real Estate*. 2022;12(1):28–39. <https://doi.10.21285/2227-2917-2022-1-28-39>
7. Bayburin A.Kh., Stoyakin I.V. *Accidents of buildings and structures (lessons from construction accidents)*. Chelyabinsk: Cicero; 2019.

8. Eremin K.I. Systematization of scientific research in the field of integrated safety of construction sites. *Materials of the round table "Integrated safety in construction."* Available from: https://profi.erzrf.ru/upload/iblock/97d/Eremin-K.I._-Sistematisatsiya-nauchnykh-issledovanii_-v-oblasti-kompleksnoi_-bezopasnosti-v-stroitelstve.pdf.
9. Eremin K.I., Matveyushkin S.A. Features of examination and non-destructive testing of building metal structures. Prevention of accidents in buildings and structures. Available from: <https://prevdis.ru/osobennosti-ekspertizy-i-nerazrushayushhego-kontrolja-stroitelnyh-metallicheskikh-konstruktsij/>.
10. GOST R 56542-2015. Non-destructive testing. Classification of types and methods. Electronic fund of legal and regulatory documents. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/1200123257>.
11. Dubov A.A. Fundamental distinctive features of the method of magnetic memory of metals and testing devices in comparison with known magnetic methods of non-destructive testing. *Control. Diagnostics.* 2003;(12):27-29.
12. Yakubovsky R.Y., Bulanov I.A., Oliper I.A., Salakhov R.G., Kazakov A.A. Methods for examining metal, reinforced concrete and stone structures. *Young scientist.* 2015; 23 (103): 283-287. Available from: <https://moluch.ru/archive/103/23680>.
13. Arefiev Y.V., Bezlyudko G.Ya., Shalygo A.A. New in diagnostics of the technical condition of metal building structures. *Stroymetall.* 2014;(42):2-6.
14. GOST R 52330—2005. *Non-destructive testing.* Monitoring the stress-strain state of industrial and transport facilities. General requirements. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/1200039616>.
15. GOST R 53966—2010. *Non-destructive testing.* Monitoring the stress-strain state of structural materials. General requirements for the procedure for selecting methods. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/1200082717>.
16. MDS 53-2.2004. Diagnostics of steel structures. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/1200030802>.
17. GOST R 52731-2007. Non-destructive testing. Acoustic method for monitoring mechanical stress. General requirements. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/1200051032>.
18. GOST R ISO 24497-2-2009. *Non-destructive testing.* Metal magnetic memory method. Part 2. General requirements. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/1200075955>.
19. GOSTR 58599-2019. *Technical diagnostics.* Diagnostics of steel structures. Magnetic coercimetric method. General requirements. Available from: <https://docs.cntd.ru/document/1200168809/titles>.
20. Bashirov M.G., Bashirova E.M., Yusupova I.G., Dratsky V.O., Murtazina A.I., Kvachinsky S.A. Modeling and experimental study of the influence of mechanical stresses and metal damage of oil and gas equipment on the parameters of electromagnetic-acoustic conversion. *Oil Gas Bus.* 2023;21(1):183-194.
21. Uglov A.L., Khlybov A.A., Bychkov A.L., Kuvshinov M.O. On non-destructive testing of residual stresses in axi-symmetrically shaped parts made of steel 03N17K10V10MT. *Bull IzhSTU Named After MT Kalashnikov.* 2019;22(4):3-1.
22. Muravyov V.V., Budrin A.Y., Sintsov M.A. Structoscopy of heat-treated steel rods based on the speed of propagation of Rayleigh waves. *Intelligent Syst Prod.* 2020;18(2):37-20.
23. Volkova L.V., Muravyova O.V., Muravyov V.V. Unevenness of acoustic anisotropy of rolled steel plates. *Steel.* 2021;(5):36-41.
24. Muravyova O.V., Volkova L.V., Muravyov V.V., Sintsov M.A., Myshkin Y.V., Basharova A.F. Sensitivity of the electromagnetic-acoustic multiple shadow method using Rayleigh waves when inspecting oil pipes. *Defectoscopy.* 2020;(12):48-57.
25. Ducousoo M., Reverdy F. Real-time imaging of microcracks on metallic surface using total focusing method and plane wave imaging with Rayleigh waves. *NDT E Int.* 2020;116:102311. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2020.102311>
26. Trushkevych O., Edwards R.S. Characterisation of small defects using miniaturised EMAT system. *NDT E Int.* 2019;107:102140. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2019.102140>
27. Zhai G, Li Y, Qin Y, Liu Y. Design Method of Multiwavelength EMATs Based on Spatial Domain Harmonic Control. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control.* 2021;68(6):2259-2270. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2021.3055871>
28. Guo W., Yu Z., Chui H.C., Chen X. Development of DMPS-EMAT for Long-Distance Monitoring of Broken Rail. *Sensors (Basel).* 2023;23(12):5583. <https://doi.org/10.3390/s23125583>
29. Bashirov M.G., Khusnutdinova I.G. The use of electromagnetic-acoustic method for estimating the stress-strain state of the metallic elements of power equipment. *Key Eng Mater.* 2017; 743:463–467. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.743.463>
30. Bashirov M.G., Bashirova E.M., Khusnutdinova I.G. The dynamic identification of the technical condition of pipelines on the basis of the analysis of the temporal characteristics of electromagnetic-acoustic signal. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2019; 12042. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/511/1/012042>
31. Khusnutdinova I.G., Bashirov M.G., Bashirova E.M., Prakhov I.V. Device for non-contact monitoring of the stress-strain state and level of damage of metal structures. Russian Federation Patent N 2016150488. 2017.

32. Bashirov M.G., Bashirova E.M., Bashirov R.A., Khusnutdinova I.G. Assessment of the stress-strain state and damage of metal structures using the electromagnetic-acoustic method. Certificate of state registration of computer programs No. 2018617490.

33. Bashirov M.G., Minlibaev M.R., Safin E.M. Theoretical Analysis of Wave Electromagnetic-Acoustic Processes in a Medium During the Operation of an Electromagnetic-Acoustic Transducer. In: *Proc of International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon)*. 2020; 1–4. <http://doi.org/10.1109/FarEastCon50210.2020.9271089>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Mussa G. Bashirov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Electrical Equipment and Automation of Industrial Enterprises, Institute of Oil Refining and Petrochemistry, Ufa State Petroleum Technical University in Salavat, Russia, eapp@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7493-6803>

Elmira M. Bashirova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Electrical Equipment and Automation of Industrial Enterprises, Institute of Oil Refining and Petrochemistry, Ufa State Petroleum Technical University in Salavat, Russia, bashirova-elmira@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1505-9139>

Ilvina G. Yusupova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Electrical Equipment and Automation of Industrial Enterprises, Institute of Oil Refining and Petrochemistry, Ufa State Petroleum Technical University in Salavat, Russia, ilvina011@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5044-4596>

Damir Sh. Akchurin – postgraduate student, the scientific specialty 06.27.01 “Information, measuring and control systems”, Ufa State Petroleum Technical University, assistant of the department of “Electrical equipment and automation of industrial enterprises” of the Institute of Oil Refining and Petrochemistry of the Ufa State Petroleum Technical University in Salavat, Russia, akihiro177@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2174-8216>

Rinat T. Yulberdin – postgraduate student, scientific specialty 2.1.5 “Building materials and products”, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia, julberdin-rinat@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-4423-7634>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Mussa G. Bashirov – scientific guidance; development of research concept and methodology; analysis of research results; writing an article; drawing up final conclusions.

Elmira M. Bashirova – literature review; theoretical analysis for the correlation between the parameters of the harmonic spectrum in the EMA converter signal and the structural modifications and metal deterioration in building structures.

Ilvina G. Yusupova – conducting experimental studies; collection and systematization of experimental data; mathematical processing of results.

Damir Sh. Akchurin – development of an artificial neural network, processing and analysis of experimental data using machine learning methods.

Rinat T. Yulberdin – sample preparation, experimental setup and execution, graphical and tabular representation of research findings.

The authors declare no conflict of interest.

The article was submitted 04.09.2023; approved after reviewing 05.10.2023; accepted for publication 09.10.2023.

Научная статья

УДК 614.849

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-482-493>

CC BY 4.0

Идентификация напряженно-деформированного состояния и поврежденности структуры металла строительных конструкций с нанопокрытиями электромагнитно-акустическим методом

Мусса Гумерович Баширов* , Эльмира Муссаевна Баширова , Ильвина Гамировна Юсупова ,
Дамир Шамилевич Акчурин , Ринат Тавратович Юлбердин 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

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

АННОТАЦИЯ: **Введение.** Порядка 20 процентов аварий зданий и сооружений связаны с разрушением металлических конструкций. Нанопокрытия, нанесенные на металлические конструкции, на порядки повышают их эксплуатационные свойства, но в то же время затрудняют применение традиционных средств неразрушающего контроля, для которых необходимо обеспечить доступ к поверхности основного металла. Качество нанопокрытия контролируется при его формировании. Для предотвращения разрушения металлоконструкций необходимо выявлять неоднородности структуры основного металла микро- и субмикронных размеров, которые зарождаются в зонах повышенной концентрации механических напряжений и превращаются в макродефекты, приводящие к разрушению конструкций. Для этого необходимы методы и средства, позволяющие бесконтактно, через слой нанопокрытия, идентифицировать напряженно-деформированное состояние и поврежденность структуры основного металла. Перспективным для решения этой задачи является использование электромагнитно-акустического (ЭМА) преобразования. Существующие ЭМА средства не в полной мере используют весь потенциал ЭМА преобразования, имеют недостаточную чувствительность и информативность. **Методы и материалы.** Для экспериментальных исследований выбраны широко применяемые при изготовлении строительных конструкций стали. Проведены исследования взаимосвязи изменения структуры стандартных образцов металла и параметров сигнала ЭМА преобразователя при статических и циклических нагрузках.

Результаты. Получены диаграммы нагружения образцов металла, совмещенные фотографиями микроструктуры в контрольных точках, и их частотные модели, полученные путем спектрального анализа сигнала ЭМА преобразователя. **Обсуждение.** При изменении напряженно-деформированного состояния металла и накоплении повреждений в его структуре происходит целый комплекс взаимосвязанных изменений механических, акустических и электрофизических свойств, все эти изменения отражаются в изменении параметров частотной модели. **Выводы.** По результатам проведенных исследований предложено применение частотной модели в качестве интегрального параметра для идентификации напряженно-деформированного состояния и поврежденности металла оборудования. Использование искусственной нейронной сети для анализа параметров частотной модели позволяет упростить процесс идентификации напряженно-деформированного состояния и поврежденности металла конструкций и повысить ее достоверность.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: здания и сооружения, металлические строительные конструкции, нанотехнологии, напряженно-деформированное состояние, поврежденность структуры, электромагнитно-акустическое преобразование, спектральный анализ, искусственная нейронная сеть.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами», проект № 22-29-00327 – «Исследование взаимосвязанных изменений механических, электрофизических и акустических свойств металлов для реализации интеллектуальной электромагнитно-акустической системы идентификации напряженно-деформированного состояния и поврежденности нефтегазового оборудования».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Баширов М.Г., Баширова Э.М., Юсупова И.Г., Акчурин Д.Ш., Юлбердин Р.Т. Идентификация напряженно-деформированного состояния и поврежденности структуры металла строительных конструкций с нанопокрытиями электромагнитно-акустическим методом // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 482–493. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-482-493>. – EDN: SKFCPE.

© Баширов М.Г., Баширова Э.М., Юсупова И.Г., Акчурин Д.Ш., Юлбердин Р.Т., 2023

ВВЕДЕНИЕ

На металлические конструкции зданий и сооружений для защиты от коррозии, придания эстетического вида, защиты от атмосферных воздействий и вредных воздействий окружающей среды наносятся лакокрасочные покрытия. В последние годы для этих целей в мировой строительной практике начали активно использовать нанопокрытия — покрытия из полимеров, металлов, композитов и других материалов с толщиной высохшего слоя в диапазоне от 1 до 100 нм, которые придают различные свойства поверхностям конструкций — гидрофобные и олеофобные свойства, коррозионную стойкость, стойкость к истиранию и царапинам, твердость, прозрачность, пластичность и др. Защитные свойства покрытий, созданных на основе нанотехнологий, в десятки раз лучше, чем у обычных полимерных красок [1]. Для неразрушающего контроля и диагностики нанопокрытий металлических конструкций в процессе нанесения и при приеме в эксплуатацию разработаны и продолжают разрабатываться методы и средства, позволяющие выявлять нанонеоднородности [2]. Основной задачей обеспечения безопасной эксплуатации металлических конструкций зданий и сооружений с нанопокрытиями является своевременное выявление недопустимых дефектов основного металла этих конструкций применением современных методов и средств неразрушающего контроля и диагностики.

Мероприятия по организации безопасной эксплуатации зданий и сооружений регламентируются государственными нормативно-техническими и нормативно-правовыми документами, основными из которых являются документы [3, 4]. Несмотря на все принимаемые меры Главная инспекция Госархстроянадзора России в период с 1993 г. по 2002 г. на территории Российской Федерации официально зарегистрировала в среднем около 30 аварий зданий и сооружений в год [5] и привела анализ материалов по их расследованию. По 2003 году официальная статистика учета аварий зданий и сооружений и анализ материалов по их расследованию отсутствует, а начиная с 2004 года эти функции переданы Федеральной службе по экологическому, технологическому и атомному надзору. Однако отдельно результаты учета аварий зданий и сооружений и анализа их причин, как подтверждают авторы статьи [6] Дмитриева Т.Л., Кудрин В.Г. и Деордиеv С.В., не публикуются.

Байбурин А.Х. и Стоякин И.В. в работе [7] отмечают, что «доля аварий, связанных со стадией эксплуатации, с 1981 по 2003 год возросла с 11 до 35%, что связано с износом основных фондов страны в виде зданий и сооружений промышленности и инфраструктуры». Это указывает на необходимость

строгого соблюдения нормативов обследования и экспертизы промышленной безопасности зданий и сооружений, правил эксплуатационного контроля и надзора.

Ерёмин К.И. в работе [8] представил систематизированную информацию о научных исследованиях в области комплексной безопасности объектов строительства, он констатирует, что аварии зданий и сооружений происходили, происходят и возможны в обозримом будущем, они происходили и происходят повсеместно, независимо от стран, отрасли промышленности или сферы жизнедеятельности человека. Снижение аварий возможно за счет создания «технологий и методик технического диагностирования строительных конструкций, неразрушающего контроля и мониторинга в зонах, ответственных за разрушение объекта, методик интерпретации результатов технической диагностики, неразрушающего контроля и мониторинга показателями прочности, надежности, риска возникновения аварий, безопасности и защищенности зданий и сооружений».

Еремин К.И. и Матвеюшкин С.А. в работе [9] привели результаты анализа особенностей экспертизы и неразрушающего контроля строительных металлических конструкций, проанализировали основные причины аварий зданий и сооружений, определили, что 85% от общего количества зарегистрированных аварий приходится на эксплуатируемые здания и сооружения. Причинами этих аварий являются нарушения правил технической эксплуатации и отсутствие должного контроля за их техническим состоянием. Выявлены ошибки экспертных организаций при оценке состояния объектов, которые могли быть связаны не только с низкой квалификацией отдельных специалистов, но и с отсутствием необходимых приборов неразрушающего контроля и диагностики в привязке к строительным конструкциям и условиям их эксплуатации. Охарактеризовали особенности эксплуатации и конструктивные особенности металлических конструкций зданий и сооружений, которые необходимо учитывать при выборе методов и средств неразрушающего контроля и диагностики, такие, как подверженность переменным нагрузкам (от 40 до 120 циклов/сутки), крупные габариты, изготовление из элементов разных толщин и марок сталей, отличающихся механическими и физико-химическими свойствами. Организация неразрушающего контроля и диагностирования усложняется тем, что конструкции часто находятся под слоем грязи, производственной пыли, имеют несколько слоев старой краски или значительно подвержены коррозии, значения температуры конструкций могут изменяться в широком диапазоне — от минус 60 до плюс 300°C, возможен нагрев и до плюс 600°C, при этом возможны температурные перепады как

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

по отдельным зонам конструкций, так и во времени. Отсутствие прямого доступа к поверхности часто усложняет или делает невозможным процесс контроля отдельных элементов или зон конструкций. Перечисленные условия повышают требования к уровню организации диагностического обследования строительных конструкций и, соответственно, к приборам неразрушающего контроля и диагностики. Отмечается, что в реальных условиях не всегда существующие приборы применимы для контроля металлических конструкций зданий и сооружений из-за неприспособленности к условиям их эксплуатации и конструктивным особенностям.

Проанализировав конструктивные особенности и особенности эксплуатации металлических конструкций зданий и сооружений, авторы работы [9] сформулировали основные требования к средствам неразрушающего контроля и диагностики, применение которых способствовало бы снижению аварий. Учитывая современные тенденции приборостроения, авторы считают, что стационарные системы должны быть беспроводными, иметь стационарно устанавливаемые датчики длительного использования с многоканальной передачей измерительной информации в центр диагностического контроля. Мобильные приборы должны иметь габариты и вес, позволяющие работать в стесненных условиях и на высоте, в условиях производственной запыленности и слабой освещенности. Приборы должны давать возможность производить контроль объектов с минимально подготовленной или даже неподготовленной поверхностью при диапазоне температур для контактных частей прибора от минус 60 до плюс 300–600°C, иметь возможность накопления или беспроводной передачи информации для дальнейшей обработки на персональном компьютере.

В настоящее время в России серийно выпускается весь спектр средств неразрушающего контроля и диагностики, реализующих на высоком уровне все виды и методы контроля в соответствии с ГОСТ Р 56542-2015 [10], позволяющие выявлять все недопустимые, согласно нормативным документам, дефекты металла в процессе изготовления, монтажа и эксплуатации стальных конструкций, в том числе со сварными соединениями. Но, как показала мировая практика расследования аварий, связанных с разрушением металлических конструкций зданий и сооружений, выявлено много случаев, когда аварии происходили после плановых обследований конструкций средствами неразрушающего контроля, при которых недопустимые дефекты не были обнаружены [11–13]. Как оказалось, причиной разрушения конструкций явились локальные зоны с повышенной концентрацией механических напряжений, в которых под действием постоянных и переменных механических нагрузок

в структуре металла происходит интенсивное накопление повреждений, которые трансформируются в микротрещины. Микротрещины развиваются в объемные дефекты сплошности материала, которые становятся причиной разрушения конструкций. Поэтому для предотвращения возникновения аварийных ситуаций, связанных с разрушением зданий и сооружений, необходимо выявлять зоны повышенной концентрации механических напряжений конструкций и контролировать в этих зонах состояние структуры металла для выявления дефектов на самых ранних стадиях их развития. Традиционные же методы неразрушающего контроля не позволяют осуществлять раннюю диагностику и направлены на поиск развитых дефектов, что не всегда достаточно для обеспечения надежности диагностируемых объектов. Отсюда можно сделать вывод, что проблема разработки новых неразрушающих методов и средств контроля напряженно-деформированного состояния металлических конструкций, которые бы обеспечивали гарантированную погрешность определения значений механических напряжений, возможность определения распределения полей механических напряжений в зоне контроля, имели высокие эксплуатационные качества и достаточную универсальность, является весьма актуальной.

Актуальность проблемы стимулировала многочисленные исследования как в России, так и за рубежом, направленные на создание методов и средств контроля напряженно-деформированного состояния металлоконструкций и на выявление повреждений на уровне структуры металла. В результате этих исследований создано большое количество приборов, основанных на различных физических принципах. Наиболее удачными оказались приборы, принцип действия которых основан на магнитоупругом (коэрцитиметрический, магнитной анизотропии и магнитной памяти) и акустоупругом эффектах. В России разработаны ГОСТы и другие нормативные документы, регламентирующие порядок применения этих приборов [14–19]. Однако при использовании их на практике возникает много научно-технических проблем, обусловленных неоднозначностью и нелинейностью связи между механическими и магнитными или акустическими свойствами металлов, влиянием на результаты структуры и химического состава металла, размеров контролируемой конструкции, толщины покрытий, механической предыстории, наличия микро и макродефектов.

Нанопокрытия позволяют на порядки повысить многие эксплуатационные качества металлических конструкций, но в то же время создают особые требования к применяемым методам и средствам неразрушающего контроля и диагностики. Многообразие различных видов нанопокрытий, отличающихся хи-

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

мическими, механическими, электрическими, магнитными и акустическими свойствами изолирующих поверхность основного металла конструкций, делает невозможным применение многих традиционных методов неразрушающего контроля и диагностики металлоконструкций. Авторы статьи [2] А.Б. Ринкевич, Ю.В. Корх, Я.Г. Смородинский на основе анализа современного состояния неразрушающего контроля и диагностики металлических конструкций сnano- и микропокрытиями делают вывод, что «Получение информации о наноразмерных неоднородностях в больших объектах, таких, как трубопроводы, котлы и т. д., является избыточным и нецелесообразным. С другой стороны, уметь фиксировать момент, когда из нанонесплошности образуется уже потенциально опасная для многих производственных объектов микронесплошность, необходимо и перспективно для дальнейшего развития методик неразрушающего контроля. Идея определения начальной стадии образования дефекта, обнаружение преддефектного состояния материала все чаще и чаще обсуждается на зарубежных и всероссийских конференциях, описывается во многих научных статьях». Логическим продолжением выводов этих авторов является необходимость проведения исследований, направленных на разработку новых подходов к диагностике металлических конструкций с нанопокрытиями, выявление новых информативных параметров контроля, основанных на анализе эффектов отражения и рассеяния электромагнитных и акустических волн на nano- и микроуровнях структуры основного металла и покрытия, изменения локальных акустических и электрофизических свойств материалов. Наличие в объекте контроля неоднородностей микро- и субмикронных размеров приводит к изменению акустического импеданса, плотности среды, что вызывает эффекты рассеяния, дифракции и рефракции акустических волн. Результатом проявления этих эффектов является генерирование микронеоднородностями структуры материала пространственных и временных высших гармонических составляющих акустического поля, параметры которых характеризуют степень гетерогенности среды. В зонах повышенной концентрации механических напряжений металлоконструкций несплошности субмикронных и микронных масштабов сливаются и образовывают макродефекты, приводящие к разрушению конструкций. Поэтому поврежденности структуры основного металла микро- и субмикронных уровней могут быть использованы для оценки остаточного ресурса и пригодности конструкции к дальнейшей эксплуатации.

Перспективным направлением для реализации средств контроля металлических конструкций с нанопокрытием является использование электромагнитно-акустического преобразования, позволяю-

щего бесконтактно с высокой производительностью выявлять дефекты металлов и контролировать напряженно-деформированное состояние конструкций. Практическое использование электромагнитно-акустического преобразования впервые было предложено в СССР в 1933 году Б. Остроумовым и Л. Плотовским для возбуждения свободных упругих колебаний в металлических стержнях. В 1935 году С.Я. Соколов, основатель ультразвукового неразрушающего метода контроля, получил авторское свидетельство на ЭМА метод контроля А.С. № 44376 СССР «Способ возбуждения механических колебаний турбинных лопаток». Уже в 1939 г. Р. Рэндал применил ЭМА метод для контроля структуры металла. После этого отечественными и зарубежными авторами было опубликовано множество работ, в которых приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований природы ЭМА преобразования и применения его для неразрушающего контроля [20]. Но существующие ЭМА средства диагностики из-за низкой эффективности двойного взаимного преобразования электромагнитных и акустических волн существенно уступают традиционным акустическим средствам с контактными пьезоэлектрическими преобразователями в чувствительности и точности. За последние 10–15 лет отечественными и зарубежными учеными опубликовано много работ с результатами исследований, направленных на повышение чувствительности и информативности методов и средств контроля, основанных на использовании ЭМА преобразования. Углов А.Л. с коллегами разработали ЭМА устройство для неразрушающего контроля остаточных напряжений эхо-методом контроля [21]. Муравьев В.В. с учениками разработали метод структуроскопии термически обработанных стальных прутков по скорости распространения рэлеевских волн [22], исследовали неравномерность акустической анизотропии стального проката [23], предложили метод многократной тени для повышения чувствительности при контроле труб нефтяного сортамента [24]. Дюкуссо М. и Реверди Ф. разработали ЭМА метод визуализация поверхностных микротрещин в режиме реального времени, основанный на фокусировке акустической волны [25]. Трушкевич О. и Эдвардс Р.С. предложили для повышения чувствительности к мелким дефектам использовать миниатюрные ЭМА преобразователи [26]. Чжай Джи, Ли И., Цинь Юй и Лю И. разработали метод проектирования многочастотных ЭМА преобразователей, основанный на управлении параметрами пространственных гармонических составляющих [27]. Го В., Ю З., Чуй Х.К. и Чен Х. разработали ЭМА преобразователь для дистанционного мониторинга повреждений протяженных объектов [28]. Литературный обзор основных направлений исследований

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

отечественных и зарубежных ученых по совершенствованию ЭМА метода контроля показывает, что они в основном были направлены на совершенствование конструкции ЭМА преобразователей для генерирования в объекте контроля акустических волн с заданными параметрами и разработку различных способов выделения и обработки информации, содержащейся в изменении параметров акустических волн. При этом информативный потенциал электромагнитной составляющей ЭМА преобразования был исследован недостаточно полно.

Авторы данной статьи в работах [29–32] предложили новый подход к совершенствованию ЭМА метода контроля, основанный на использовании в качестве интегрального параметра, характеризующего напряженно-деформированное состояние и поврежденность металла оборудования, передаточную функцию – динамическую математическую модель в оперативной форме $W(p)$. Изменения всех свойств металла под действием статических или переменных нагрузок оказывают влияние на его интегральный параметр. В отличие от передаточной функции, которая используется в теории автоматического управления в качестве математической модели линейных и линеаризованных объектов, коэффициенты, и, соответственно, корни многочленов числителя и знаменателя интегрального параметра $W(p)$ изменяются при изменении напряженно-деформированного состояния и поврежденности металла, и поэтому он может быть использован для идентификации технического состояния контролируемых конструкций. Сам интегральный параметр $W(p)$ идентифицируется по сигналу отклика ЭМА преобразователя применением метода динамической идентификации. Оценка напряженно-деформированного состояния и поврежденности металла оборудования в зоне контроля осуществляется графоаналитическим мето-

дом на комплексной плоскости с использованием координат корней характеристического полинома интегрального параметра $W(p)$. Графоаналитический метод оценки напряженно-деформированного состояния и поврежденности металла оборудования является наглядным, но обладает значительной трудоемкостью и не исключает влияния человеческого фактора на результаты оценки технического состояния объектов диагностирования. Указанные недостатки использования динамической математической модели для идентификации напряженно-деформированного состояния и поврежденности металла оборудования обусловили необходимость продолжения теоретических и экспериментальных исследований в этом направлении.

Целью данной работы является экспериментальное выявление новых информативных параметров ЭМА преобразования для формирования новых показателей для идентификации напряженно-деформированного состояния и поврежденности металла строительных конструкций.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для экспериментальных исследований были выбраны широко применяемые при изготовлении строительных конструкций стали марок Ст3сп и 09Г2С и изготовлены 60 стандартных образцов (по 30 образцов из каждой марки стали) по ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 25.502-79.

Исследования по схеме одноосного растяжения образцов проводились в лаборатории металлов ООО «Газпром нефтехим Салават» с использованием испытательной машины Walter + Bai LF TTM-600 (рис. 1).

Исследования при циклических нагрузках проводились в лаборатории диагностики нефтегазового



Рис. 1. Испытательная машина Walter + Bai

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

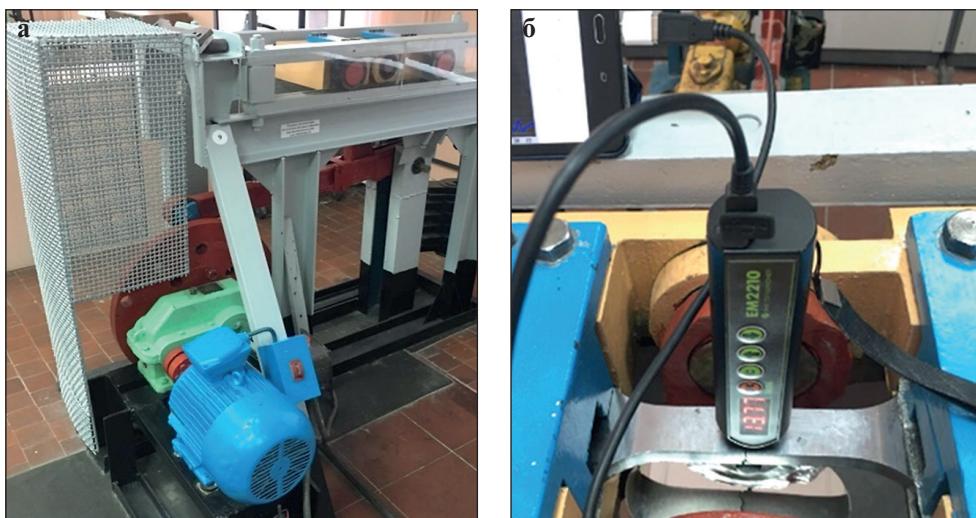


Рис. 2. Установка для испытаний на циклическую нагрузку: а – общий вид; б – контроль образца металла прибором EM2210

оборудования Института нефтепереработки и нефтехимии ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Салавате с использованием установки (рис. 2), изготовленной по патенту на изобретение № 2262682.

В составе экспериментальной установки в качестве генератора импульсов тока, электромагнитно-акустического преобразователя, усилителя сигнала электромагнитно-акустического преобразователя и согласованного фильтра были использованы соответствующие модули серийно выпускаемых компанией «Октанта» ЭМА толщиномеров EM2210 и EM4000 (рис. 2, рис. 3). С помощью ЭМА преобразователя бесконтактно возбуждаются акустические волны в объеме образца металла и исследуется вторичное электромагнитное поле над его поверхностью. Металлографический анализ результатов испытаний образцов стали осуществлялся с использованием металлургического микроскопа. Для анализа динамического сигнала ЭМА преобразователя, его аппроксимации и идентификации передаточной функции образца стали использовалась разработан-

ная авторами данной статьи компьютерная программа № 2018617490 РФ [32].

Метрологическое обеспечение экспериментальных исследований разработано в соответствии с действующими нормативными документами и паспортами средств измерений.

При исследовании образцов металла при статической нагрузке снималась диаграмма растяжения и на ней отмечались контрольные точки О, А, В, Д, Р, в которых существенно меняются механические и, соответственно, электрофизические и акустические свойства металла, это: исходное ненагруженное состояние металла σ_0 ; предел пропорциональности $\sigma_{\text{пп}}$; предел упругости $\sigma_{\text{уп}}$; предел текучести σ_t ; предел временного сопротивления (прочности) σ_b ; напряжение непосредственно перед разрушением образца σ_p (рис. 4).

В контрольных точках проводилось более подробное исследование изменений структуры металла образцов с использованием микроскопа с большим увеличением и соответствующих изменений параметров электромагнитно-акустического преобразования. Для получения остаточных значений напряженного состояния и деформации образцов металла, соответствующих их значениям в контрольных точках, образцы нагружались до значений напряжения и деформации, превышающих их значения в контрольной точке с учетом обратимой деформации образца – точки С, Е, К.

При проведении испытаний образцов на циклическую нагрузку (рис. 2) образцы нагружались с частотой, не допускающей нагрев образца выше 80°C (по 200 циклов нагрузки). Деформация образца измерялась индикатором ИЧ-10. Через заданное число циклов счетчик отключал установку для проведения измерений ЭМА прибором в точках, отмеченных на поверхности образца. Испытания проводились до полного разрушения образцов.



Рис. 3. ЭМА толщиномер EM4000

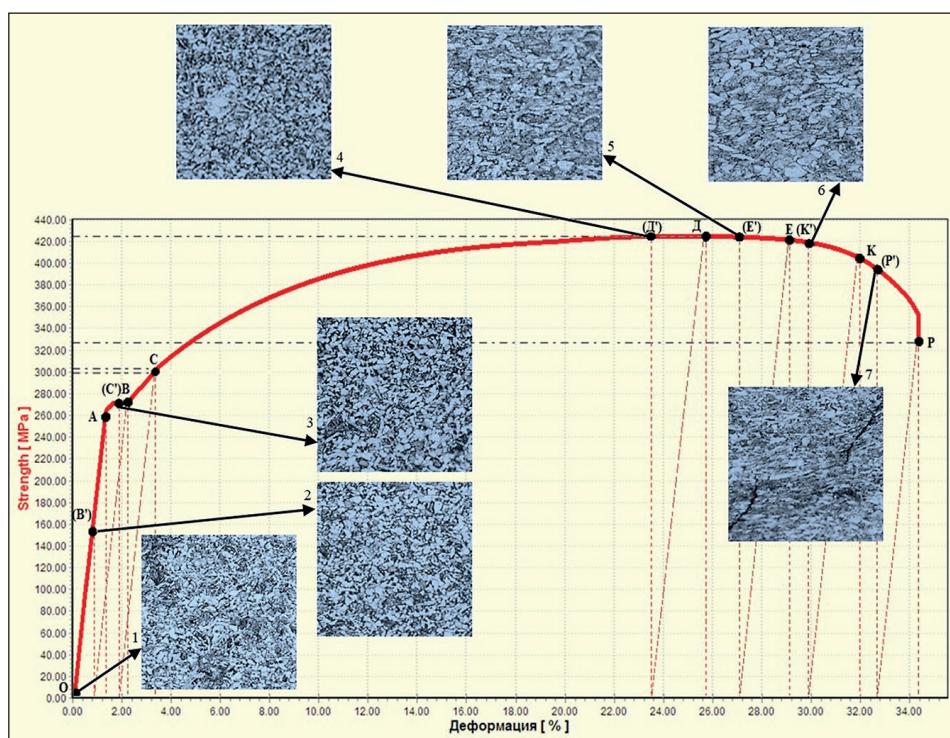


Рис. 4. Диаграмма растяжения и изменение микроструктуры образца из стали Ст3сп в контрольных точках (микроскоп DMIL M LED, увеличение x100)

РЕЗУЛЬТАТЫ

Диаграмма растяжения и соответствующие изменения микроструктуры образцов из стали Ст3сп в контрольных точках О, А, В, Д, Р изображены на рис. 4. На диаграмме растяжения указаны также точки, до которых образцы нагружались с учетом обратимой деформации образцов – С, Е, К,

На рис. 5 и рис. 6 изображены зондирующий и многократно отраженные (донные) сигналы ЭМА преобразователя, взаимодействующего с образцом стали Ст3сп при статических и циклических нагрузках соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ

При изменении напряженно-деформированного состояния металла и накоплении повреждений в его структуре происходит целый комплекс взаимосвязанных изменений механических, акустических, магнитных и электрических свойств. Баширов М.Г., Баширова Э.М. и Хуснутдинова И.Г. экспериментально исследовали изменение магнитных, электрических и акустических свойств образцов стали при доведении их до разрушения при статических и циклических нагрузках, предложили критерии для оценки предельного состояния металлов [30].

Баширов М.Г., Минлибаев М.Р. и Сафин Э.М. на основе теоретического исследования условий распространения акустических волн, возбужденных ЭМА преобразователем, в средах, имеющих

локальные неоднородности микронного масштаба, показали, что локальные неоднородности можно рассматривать как источники гармонических составляющих акустического поля, параметры которых определяются параметрами этих неоднородностей, в результате на выходе ЭМА преобразователя формируется сигнал, содержащий гармонические составляющие с определенными параметрами [33].

Идеи и предположения, выдвинутые в перечисленных выше работах [29–33], были подтверждены результатами экспериментальных исследований, полученными в данной работе, которые наглядно демонстрируют, что с изменением напряженно-деформированного состояния и поврежденности структуры образцов металла происходит изменение формы, амплитуды и временных параметров сигнала ЭМА преобразователя, т.е. происходит изменение параметров спектра гармонических составляющих сигнала ЭМА преобразователя (рис. 5 и рис. 6). Надо отметить, что в сигнале ЭМА преобразователя содержится еще гармонические составляющие, обусловленные вторичными временными и пространственными гармониками электромагнитного поля над поверхностью объекта контроля, которые не связаны с акустическим полем и зависят от толщины, электрических, магнитных свойств и поврежденности структуры материала нанопокрытия.

Как отмечалось ранее, непосредственное использование передаточной функции для идентификации напряженно-деформированного состояния и поврежденности структуры металла связано с опре-

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

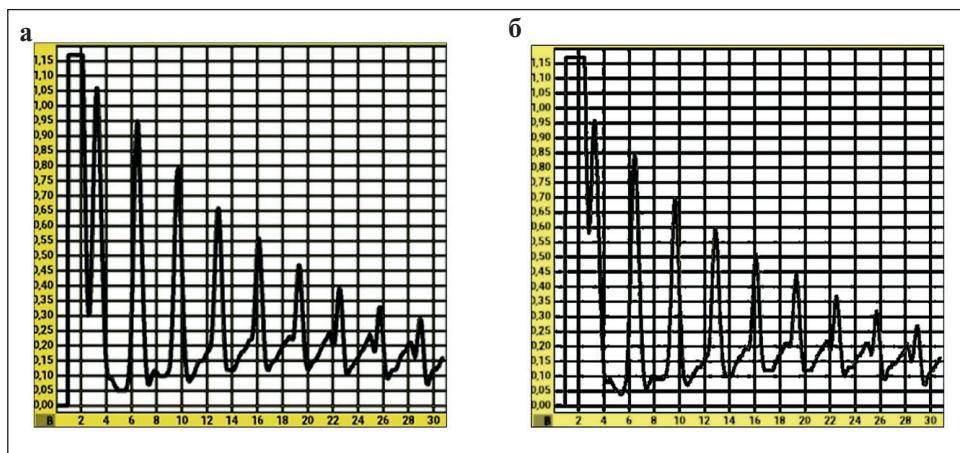


Рис. 5. Зондирующий и многократно отраженные сигналы ЭМА преобразователя при растяжении образца стали Ст3сп: а – без нагрузки; б – при напряжении растяжения 300 МПа (единицы измерения амплитуды сигнала по оси ординат – вольты, единицы измерения длительности сигнала по оси абсцисс – мкс)

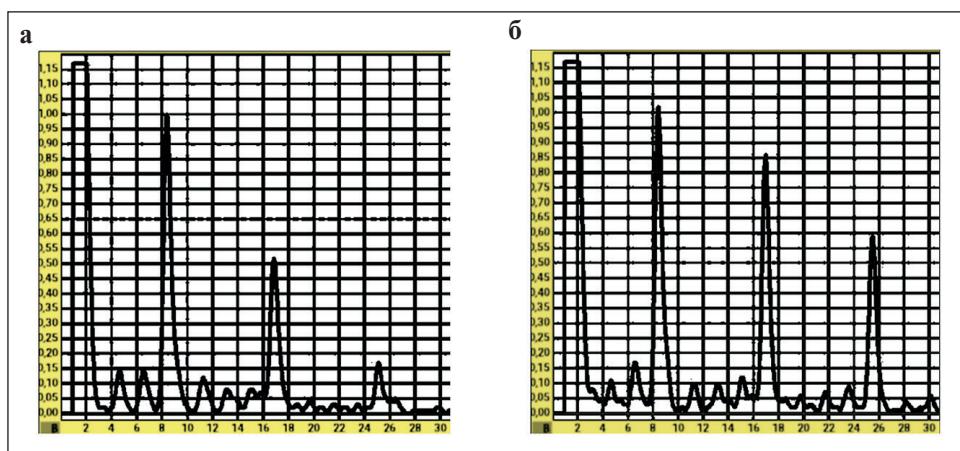


Рис. 6. Зондирующий и многократно отраженные сигналы ЭМА преобразователя при испытании на усталость образца из стали Ст3сп: а – ЭМА сигнал при исходном состоянии образца 0; б – ЭМА сигнал после 2200 циклов нагружения образца (единицы измерения амплитуды сигнала по оси ординат – вольты, единицы измерения длительности сигнала по оси абсцисс – мкс)

деленными трудностями, поэтому предлагается использовать для этой цели частотную модель, получаемую из динамической модели объекта контроля путем формальной замены оператора p на $j\omega$:

$$W(j\omega) = \frac{Y(j\omega)}{X(j\omega)} = K \frac{b_0 + b_1(j\omega) + \dots + b_m(j\omega)^m}{a_0 + a_1(j\omega) + \dots + a_n(j\omega)^n} = K \frac{B(j\omega)}{A(j\omega)},$$

где $Y(j\omega)$ и $X(j\omega)$ – сигналы отклика и воздействия ЭМА преобразователя в частотной форме;

$B(j\omega)$ и $A(j\omega)$ – полиномы числителя и знаменателя, K – коэффициент передачи;

a_i , b_i – коэффициенты полиномов числителя и знаменателя.

Преимуществом применения частотной модели является возможность применения эффективного метода спектрального анализа, возможность упро-

стить процесс идентификации и повысить ее достоверность с помощью искусственной нейронной сети.

Графическим изображением частотной модели на комплексной плоскости является амплитудно-фазовая частотная характеристика. Если рассматривать диаграмму растяжения металла, то каждой точке этой кривой будет соответствовать своя частотная модель (частотный образ), формируемая совокупностью гармонических составляющих сигнала ЭМА преобразователя, поэтому по значениям параметров гармонических составляющих сигнала можно решить обратную задачу – идентифицировать текущее напряженно-деформированное состояние образца металла. На рис. 7 представлены амплитудно-фазовые частотные характеристики образца стали Ст3сп

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

в исходном, ненагруженном, состоянии и при напряжении растяжения 318 МПа.

На рис. 8 изображены амплитудно-фазовые частотные характеристики образца стали 09Г2С при отсутствии нагрузки и после 1400 циклов нагрузки.

Полученные результаты наглядно свидетельствуют об изменении параметров частотных моделей образцов с изменением статической и циклической нагрузок и возможности применения частотных моделей для однозначной идентификации уровня напряженно-деформированного состояния и поврежденности испытуемых образцов стали.

Идентификация напряженно-деформированного состояния и поврежденности структуры металла осуществляется путем анализа параметров гармонических составляющих частотной модели объекта исследования искусственной нейронной сетью (рис. 9).

В качестве алгоритма обработки данных искусственной нейронной сетью выбран подтип логисти-

ческой регрессии – полиномиальная логистическая регрессия. Данный алгоритм представляет собой метод классификации, который обобщает логистическую регрессию на многоклассовые задачи. Этот метод используется для прогнозирования вероятностей различных возможных результатов категориально распределенной зависимой переменной при заданном наборе независимых переменных. Принцип обучения искусственной нейронной сети – обучение с учителем. Входными данными для нейронной сети служат комплексные координаты характерных гармоник частотной модели – амплитуды и фазы первых 15 гармоник сигнала электромагнитно-акустического преобразователя. Выборка данных формируется в формате MS Excel для дальнейшей загрузки в нейронную сеть для ее обучения. Одна строка соответствует одному измерению, состоит из 30 значений и метки класса. Выходом нейронной сети является вероятность принадлежности к одному

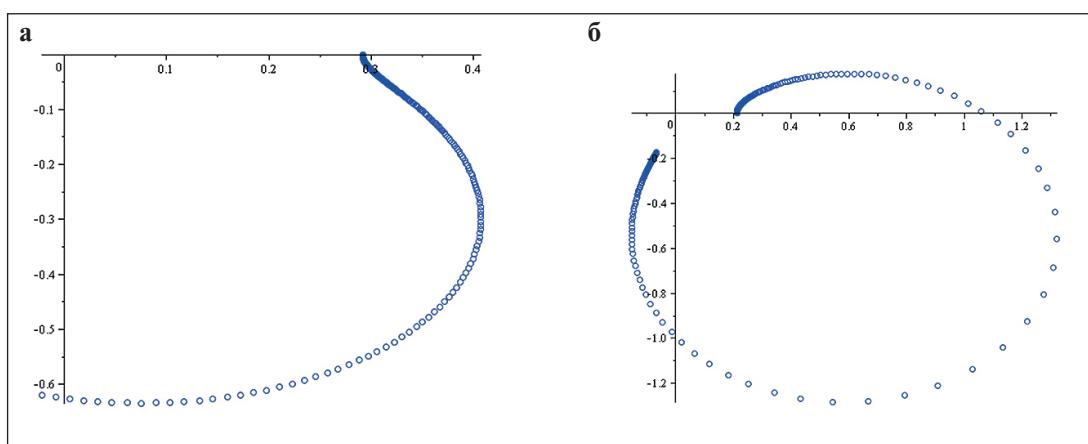


Рис. 7. Амплитудно-фазовая частотная характеристика образца стали Ст3сп при статической нагрузке: а – напряжение растяжения 0 МПа; б – напряжение растяжения 318 МПа

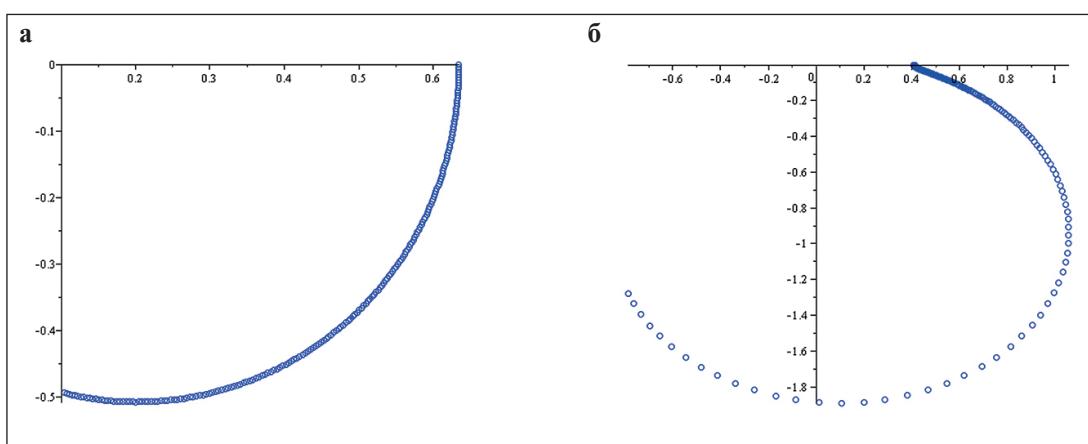


Рис. 8. Амплитудно-фазовая частотная характеристика образца стали 09Г2С при циклической нагрузке:
а – количество циклов – 0; б – 1400 циклов нагрузки

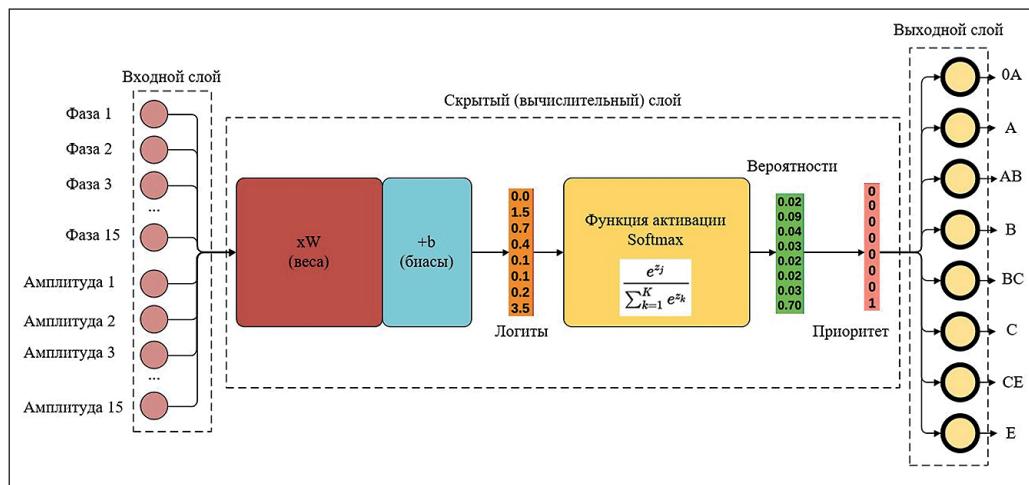


Рис. 9. Структурная схема искусственной нейронной сети для идентификации напряженно-деформированного состояния и поврежденности по частотной модели объекта исследования

из 8 классов (состояний напряженно-деформированного состояния металла согласно диаграмме нагрузки), которые, в свою очередь, преобразуются в приоритет (наибольшая вероятность принадлежности к конкретному классу).

ВЫВОДЫ

В зонах повышенной концентрации механических напряжений металлических конструкций зданий и сооружений зарождаются неоднородности структуры металла микро- и субмикронных размеров, которые под действием постоянных и переменных нагрузок интенсивно развиваются в макродефекты, приводящие к разрушению. Ранняя идентификация напряженно-деформированного состояния и поврежденности структуры металла позволяет предотвратить аварии зданий и сооружений, связанные с разрушением металлических конструкций. Нанопокрытия строительных металлических конструкций, которые начали успешно применяться в мировой строительной практике в последние годы, на порядки повышают их эксплуатационные свойства, но в то же время затрудняют применение традиционных методов и средств неразрушающего контроля и диагностики, для которых, как прави-

ло, необходимо обеспечить доступ к поверхности основного металла конструкции. Для обеспечения ранней диагностики современных строительных металлических конструкций необходимы методы и средства, позволяющие бесконтактно, через слой нанопокрытия, идентифицировать напряженно-деформированное состояние и поврежденность структуры основного металла.

Одним из перспективных направлений реализации таких методов и средств неразрушающего контроля и диагностики является использование электромагнитно-акустического преобразования, информативный потенциал которого на сегодняшний день исследован недостаточно полно.

В результате проведенных исследований в этом направлении предложено применение частотной модели, получаемой на основе спектрального анализа сигнала ЭМА преобразователя, в качестве интегрального параметра для идентификации напряженно-деформированного состояния и поврежденности металла оборудования.

Использование искусственной нейронной сети для анализа параметров частотной модели позволяет упростить процесс идентификации напряженно-деформированного состояния и поврежденности металла конструкций и повысить ее достоверность.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Фаликман В.Р. Нанопокрытия в современном строительстве // Нанотехнологии в строительстве. Том 13. № 1. 2021. С. 5–11. URL: <https://doi.10.15828/2075-8545-2021-13-1-5-11>
2. Ринкевич А.Б., Корх Ю.В., Смородинский Я.Г. Перспективы применения неразрушающего контроля для диагностикиnano- и микроструктурных материалов // Дефектоскопия. № 1. 2010. С. 14–20.
3. Технический регламент о безопасности зданий и сооружений: Федеральный закон № 384-ФЗ // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/902192610> (дата обращения: 30.08.2023).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

4. ГОСТ 31937-2011. Здания и сооружения. Правила обследования и мониторинга технического состояния = Buildings and constructions. Rules of inspection and monitoring of the technical condition: межгосударственный стандарт: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2012 г. № 1984-ст: дата введения 2014-01-01. Москва: Стандартинформ, 2014.

5. Аварии зданий и сооружений на территории Российской Федерации в 1993–2002 гг. // Бюллетени Главной инспекции Госархстроянадзора России.

6. Дмитриева Т. Л., Кудрин В. Г., Деордьев С. В. Пути повышения эффективности исследований по авариям сооружений из стали // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2022. Т. 12. № 1. С. 28–39. <https://doi.org/10.21285/2227-2917-2022-1-28-39>

7. Байбурин А.Х., Стоякин И.В. Аварии зданий и сооружений (уроки строительных аварий). Челябинск: Цицеро, 2019, 124 с.

8. Ерёмин К.И. Систематизация научных исследований в области комплексной безопасности объектов строительства // Материалы круглого стола «Комплексная безопасность в строительстве». URL: https://profi.erzrf.ru/upload/iblock/97d/Eremin-K.I._-Sistematisatsiya-nauchnykh-issledovanii_-v-oblasti-kompleksnoi_-bezopasnosti-v-stroitelstve.pdf (дата обращения: 30.08.2023).

9. Ерёмин К.И., Матвеюшкин С.А. Особенности экспертизы и неразрушающего контроля строительных металлических конструкций // Предотвращение аварий зданий и сооружений. Электронный журнал. III квартал. URL: <https://prevdis.ru/osobennosti-ekspertizy-i-nerazrushayushhego-kontrolja-stroitelnyh-metallicheskikh-konstruktsij/> (дата обращения: 30.08.2023).

10. ГОСТ Р 56542-2015. Контроль неразрушающий. Классификация видов и методов // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200123257> (дата обращения: 30.08.2023).

11. Дубов А. А. Принципиальные отличительные признаки метода магнитной памяти металлов и приборов контроля в сравнении с известными магнитными методами неразрушающего контроля // Контроль. Диагностика. 2003. № 12. С. 27–29.

12. Якубовский Р.Ю., Буланов И.А., Олипер И.А., Салахов Р.Г., Казаков А.А. Методы обследования металлических, железобетонных и каменных конструкций // Молодой ученый. 2015. № 23 (103). С. 283–287. URL: <https://moluch.ru/archive/103/23680/> (дата обращения: 24.08.2023).

13. Арефьев Ю.В., Безлюдко Г.Я., Шалыго А.А. Новое в диагностике технического состояния металлических строительных конструкций // СТРОЙМЕТАЛЛ. № 42. 2014. С. 2–6.

14. ГОСТ Р 52330–2005. Национальный стандарт Российской Федерации. Контроль неразрушающий. Контроль напряженно-деформированного состояния объектов промышленности и транспорта. Общие требования // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200039616> (дата обращения: 30.08.2023).

15. ГОСТ Р 53966–2010. Национальный стандарт Российской Федерации. Контроль неразрушающий. Контроль напряженно-деформированного состояния материала конструкций. Общие требования к порядку выбора методов // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200082717> (дата обращения: 30.08.2023).

16. МДС 53-2.2004 Диагностирование стальных конструкций: Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200030802> (дата обращения: 30.08.2023).

17. ГОСТ Р 52731-2007. Контроль неразрушающий. Акустический метод контроля механических напряжений. Общие требования // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200051032> (дата обращения: 30.08.2023).

18. ГОСТ Р ИСО 24497-2-2009. Контроль неразрушающий. Метод магнитной памяти металла. Часть 2. Общие требования // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200075955> (дата обращения: 30.08.2023).

19. ГОСТР 58599-2019. Техническая диагностика. Диагностика стальных конструкций. Магнитный коэрцитиметрический метод. Общие требования // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200168809/titles> (дата обращения: 30.08.2023).

20. Баширов М.Г., Баширова Э.М., Юсупова И.Г., Драцкий В.О., Муртазина А.И., Квачинский С.А. Моделирование и экспериментальное исследование влияния механических напряжений и поврежденности металла нефтегазового оборудования на параметры электромагнитно-акустического преобразования // Нефтегазовое дело. 2023. Т. 21. № 1. С. 183–194.

21. Углов А.Л., Хлыбов А.А., Бычков А.Л., Кувшинов М.О. О неразрушающем контроле остаточных напряжений в деталях осесимметричной формы из стали 03Н17К10В10МТ // Вестник ИжГТУ имени М.Т. Калашникова. 2019. Т. 22. № 4. С. 3–1.

22. Муравьев В. В., Будрин А.Ю., Синцов М.А. Структуроскопия термически обработанных стальных прутков по скорости распространения рэлеевских волн // Интеллектуальные системы в производстве. 2020. Т. 18. № 2. С. 37–20.

23. Волкова Л.В., Муравьева О.В., Муравьев В.В. Неравномерность акустической анизотропии толстолистового стального проката // Сталь. 2021. № 5. С. 36–41.

24. Муравьева О.В., Волкова Л.В., Муравьев В.В., Синцов М.А., Мышкин Ю.В., Башарова А.Ф. Чувствительность электромагнитно-акустического метода многократной тени с использованием рэлеевских волн при контроле труб нефтяного сортамента // Дефектоскопия. 2020. № 12. С. 48–57.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

25. Ducoussو M., Reverdy F. Real-time imaging of microcracks on metallic surface using total focusing method and plane wave imaging with Rayleigh waves. *NDT E Int.* 2020;116:102311. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2020.102311>
26. Trushkeych O., Edwards R.S. Characterisation of small defects using miniaturised EMAT system. *NDT E Int.* 2019;107:102140. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2019.102140>
27. Zhai G, Li Y, Qin Y, Liu Y. Design Method of Multiwavelength EMATs Based on Spatial Domain Harmonic Control. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control.* 2021;68(6):2259-2270. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2021.3055871>
28. Guo W, Yu Z, Chui H.C., Chen X. Development of DMPS-EMAT for Long-Distance Monitoring of Broken Rail. *Sensors (Basel).* 2023;23(12):5583. <https://doi.org/10.3390/s23125583>
29. Bashirov M.G., Khusnutdinova I.G. The use of electromagnetic-acoustic method for estimating the stress-strain state of the metallic elements of power equipment. *Key Eng Mater.* 2017; 743:463–467. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.743.463>
30. Bashirov M.G., Bashirova E.M., Khusnutdinova I.G. The dynamic identification of the technical condition of pipelines on the basis of the analysis of the temporal characteristics of electromagnetic-acoustic signal. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2019; 12042. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/511/1/012042>
31. Патент № 169803 Российской Федерации, МПК G01N 29/00 (2006.01). Устройство для бесконтактного контроля напряженно-деформированного состояния и уровня поврежденности металлических конструкций № 2016150488 / И.Г. Хуснутдинова, М.Г. Баширов, Э.М. Баширова, И.В. Прахов. Заявл. 21.12.2016. опубл. 03.04.2017.
32. Баширов М.Г., Баширова Э.М., Баширов Р.А., Хуснутдинова И.Г. Оценка напряженно-деформированного состояния и поврежденности металлических конструкций электромагнитно-акустическим методом // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018617490.
33. Bashirov M.G., Minlibaev M.R., Safin E.M. Theoretical Analysis of Wave Electromagnetic-Acoustic Processes in a Medium During the Operation of an Electromagnetic-Acoustic Transducer. In: *Proc of International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon).* 2020; 1-4. <https://doi.org/10.1109/FarEastCon50210.2020.9271089>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Баширов Мусса Гумерович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Электрооборудование и автоматика промышленных предприятий» Института нефтепереработки и нефтехимии Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салавате, Россия, eapp@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7493-6803>

Баширова Эльмира Муссаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Электрооборудование и автоматика промышленных предприятий» Института нефтепереработки и нефтехимии Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салавате, Россия, bashirova-elmira@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1505-9139>

Юсупова Ильвина Гамировна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Электрооборудование и автоматика промышленных предприятий» Института нефтепереработки и нефтехимии Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салавате, Россия, ilvina011@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5044-4596>

Акчурин Дамир Шамилевич – аспирант по научной специальности 27.06.01 «Информационно-измерительные и управляющие системы», Уфимский государственный нефтяной технический университет, ассистент кафедры «Электрооборудование и автоматика промышленных предприятий» Института нефтепереработки и нефтехимии Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салавате, Россия, akihiro17@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2174-8216>

Юлбердин Ринат Тавратович – аспирант по научной специальности 2.1.5 «Строительные материалы и изделия», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, julberdin-rinat@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-4423-7634>

ВКЛАД АВТОРОВ:

Баширов М.Г. – научное руководство; разработка концепции и методологии исследования; анализ результатов исследования; написание статьи; составление итоговых выводов.

Баширова Э.М. – литературный обзор; теоретический анализ взаимосвязи параметров спектра гармоник сигнала ЭМА преобразователя с изменениями в структуре и поврежденностью металла строительных конструкций.

Юсупова И.Г. – проведение экспериментальных исследований; сбор и систематизация экспериментальных данных; математическая обработка результатов.

Акчурин Д.Ш. – разработка искусственной нейронной сети, обработка и анализ экспериментальных данных с применением методов машинного обучения.

Юлбердин Р.Т. – подготовка образцов, подготовка и проведение экспериментальной части исследований; графическое и табличное представление результатов исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 04.09.2023; одобрена после рецензирования 05.10.2023; принята к публикации 09.10.2023.

Modeling the Kinetics of Cement Composite Processes Modified with Calcium-Containing Additives

Lilia V. Ilina¹ , Svetlana V. Samchenko² , Mikhail A. Rakov^{1*} , Dmitry A. Zorin² 

¹ Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia

² National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: westcoast89@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. Rock wastes from dust collection systems can be used as mineral additives for making artificial conglomerates based on mineral binders. At the same time, the size of waste particles allows them to be used without additional grinding. Such materials may include fine powders of calcium-containing rocks such as limestone, wollastonite, diopside. Waste rock from dust collection systems can be used as mineral additives for manufacturing artificial conglomerates based on mineral binders. The particle size of the waste allows their utilization without additional grinding. Such materials can include finely dispersed powders of calcium-containing rocks, such as limestone, wollastonite, and diopside. **Methods and materials.** We used Portland cement CEM II/A-W 32.5F was used as a binder in the study. The selection of additives was determined through a comparative analysis of their thermodynamic properties with those analogous to clinker minerals. Standard research methods were used to study cement composites, as well as mercury porometry, X-ray phase analysis and electron microscopy. **Results.** The addition of calcium-containing additives makes it possible to strengthen the structure of cement materials. The greatest increase in strength during the initial hardening period can be achieved by adding 2% of limestone. In the late period of strength gain (in 14 days), the greatest hardening of the stone was obtained with the addition of 9% wollastonite or 7% diopside. **Discussion.** The results of cement stone diffractogram of the control composition and with the use of additives are given. With the addition of additives, there is a decrease in the intensity of calcium hydroxide reflexes and an increase in the intensity of calcium hydrosilicates reflexes. The study of the macrostructure revealed a significant difference in the structure of the stone. The porosity analysis showed that when calcium-containing additives are added into the system, the total pore volume decreases, the number of small pores increases (size 0.003–1.2 μm). **Conclusion.** The increase in strength up to 48% is due to the close chemical composition and thermodynamic characteristics of the binder and calcium-containing additives. Wollastonite, due to its fibrous structure, creates micro-reinforcement of the system, and diopside, in its turn, having the highest hardness and elastic modulus of the presented additives, leads to the greatest hardening of the stone.

KEYWORDS: cement composites, calcium-containing additives, strength characteristics, porosity.

ACKNOWLEDGMENTS: The study was carried out with the financial support of NRU MGSU in the framework of 2023 contest for basic and applied researches (R&D) by scientific teams of member organizations and strategic partners of the Construction and Architecture Industry Consortium (contract No. NSUACE/K-23 dated 30.06.2023) for the implementation of the NRU MGSU Development Program for 2021–2030 as part of the Strategic Academic Leadership Program “Priority-2030”.

FOR CITATION: Ilina L.V., Samchenko S.V., Rakov M.A., Zorin D.A. Modeling the Kinetics of Cement Composite Processes Modified with Calcium-Containing Additives. *Nanotechnologies in construction*. 2023; 15(5): 494–503. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-494-503>. – EDN: WVIFWH.

INTRODUCTION

Obtaining fast-hardening high-strength cement composites is the most important task in the development of materials science. In case fillers from dense and coherent rocks are used in construction composites based on mineral binders', the strength of which is several times higher than their strength, then the

matrix of the binder is responsible for the strength of the composite. At the same time, the phase composition and structure of crystalline hydrates in the hydrated binder and artificial composite do not differ significantly [1–5]. The use of fine mineral wastes from mining and mining processing facilities as additives can increase the strength of artificial composites by strengthening the matrix of the hydrated mineral binder. At the same time, the addition

of these wastes can reduce the consumption of expensive mineral binder [6–12].

Dogmatic documents require finding rational ways to use waste from mining and mining processing facilities in construction in the Russian Federation. The statements of the Innovative Development Strategy of the Russian Federation for the period up to 2030 (approved by Order of the Government of the Russian Federation dated 08.12.2011 No. 2227-p (amended by 18.10.2018)), the Strategy for the Development of Building Materials Industry for the Period up to 2020 and the Future further until 2030 (approved by Order of the Government of the Russian Federation dated 10.05.2016 N 868-p) are aimed at expanding the use of waste in materials science. Thus, the expediency of fine man-made or natural raw materials utilization in the manufacture of artificial composites based on mineral binders is due to the task of improving their quality and to the utilization requirement of multi-tonnage waste from mining processing facilities [13]. In the Russian Federation, over 3500 thousand tons of such wastes are generated every year. At the same time, the building materials industry currently processes only 4% of the annual volume of these wastes. [14–17].

Fine rock wastes from dust collection systems can be used as mineral additives to make artificial stone materials based on mineral binders. At the same time, the size of the powders of these wastes allows them to be used without additional grinding. Such powders can include finely dispersed powders of calcium-containing rocks such as limestone, wollastonite, diopside [4, 18–20]. Fine mineral powders of rocks can participate in the process of crystalline hydrates formation and the structure of artificial stones on a cement basis. The interaction of mineral powder particles with hydrated matrix of cement occurs mainly along the plane of their contact. When selecting mineral wastes of rocks, it is necessary to pay attention to the type of their chemical bond and the proximity of their energy indicators (entropy and enthalpy of formation) with clinker minerals [8, 9, 18, 21, 22]. Russian scientists believe [8, 9, 21, 22] that calcium-containing wastes can be the most effective of those fine rock wastes that can be used to improve the properties of cement systems. At the same time there is necessary energy compatibility between finely dispersed powders of rocks (mineral additives) and hydrate innovations of cement.

Since the greatest hardening of the cement matrix can be achieved with the smallest porosity between the particles of the additive and the binder, a number of scientists indicate the need to control the dimension of their grains [8, 23, 24].

Thus, the objective of the work is to study the degree of influence of calcium-containing mineral additives on the kinetics of hardening and increasing the strength of the cement matrix, and to establish the factors affecting this process.

METHODS AND MATERIALS

Portland cement CEM II/A-SH 32,5F Iskitimcement JSC (Iskitim, Novosibirsk Region), manufactured in accordance with GOST 31108-2020, was used as a binder in the work. The main characteristics of the binder are shown in Table 1.

The additives used in the work were selected based on the comparison of their thermodynamic characteristics with similar characteristics of clinker minerals (Table 2).

The comparison of thermodynamic characteristics (enthalpy and entropy of formations) showed their close values (differences of no more than 9%).

Calcium-containing additives were used in the work that is the powders of natural stone materials, which are man-made products: diopside, wollastonite and limestone. The chemical composition of these additives is shown in Table 3.

Table 4 shows the hardness of the test additives on the Mohs scale.

Clinker hardness is quite high and is 6–7 on the Mohs scale. However, the hardness of hydrate neoplasms is much lower and, as a rule, does not exceed 3.5–4.0.

Thus, the choice of calcium-containing additives (wollastonite, diopside, limestone) adopted in the study is determined by the proximity of their thermodynamic characteristics and chemical composition with clinker minerals, and, therefore, the possibility of these additives to act as supports for crystallization of hydrated new-growths.

In addition, the choice of mineral additives is due to their hardness, and therefore, the modulus of elasticity. If the modulus of elasticity of mineral additives and hydrated cement differs, then, when external forces act on the system, the stresses will redistribute towards the component with the largest modulus of elasticity.

In this case, the additives that have a fibrous structure will micro-strengthen the cement matrix of artificial composites.

Calcium-containing additives were added to portland cement in an amount of 2 to 11% weight. The mixture was stirred dry. Standard density cement dough was prepared from the resulting modified binder and the samples were then formed. Water under the requirements of GOST 23732 was used to cure the modified binder during experimental studies.

The strength characteristics of the cement system were determined on cubes with a 20 mm rib. Five batches of samples were manufactured, which gained strength under steam curing conditions and under standard conditions. Curing mode: 4 hours – preliminary curing at a temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$; 3 hours – temperature rise to 80°C , 8 hours – curing at this temperature; 3 hours – temperature decrease. Under standard conditions (temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$, humidity – not less than

Table 1
Portland Cement Specification

No.	Indicator	Required value	Actual value
Chemical composition			
1	Content SiO ₂ , %	not rated	22.64
2	Content Al ₂ O ₃ , %	not rated	6.24
3	Content Fe ₂ O ₃ , %	not rated	3.48
4	Content CaO, %	not rated	59.50
5	Content MgO, %	not rated	2.89
6	Content of potassium and sodium oxides in terms of Na ₂ O (Na ₂ O+0.658K ₂ O)	not rated	0.84
7	Insoluble residue content, %	not rated	0.47
8	Content SO ₃ , %	not more 3.5	2.59
9	Content Cl ⁻ , %	not more 0.10	0.02
Estimated mineralogical composition of clinker			
10	Content C ₃ S, %	not rated	67.0
11	Content C ₂ S, %	not rated	11.0
12	Total content C ₃ S и C ₂ S, %	not less 67.0	78.0
13	Content C ₃ A, %	not rated	6.4
14	Content C ₄ AF, %	not rated	12.0
15	Content MgO, %	not more 5.0	1.57
Physical characteristics			
16	Fineness, %	not rated	8.1
17	Specific surface area, m ² /kg	not rated	304
18	Initial set, min Final set, min	not early 75 not rated	192 235
19	Soundness	not more 10	0.4
20	Water-need, %	not rated	25
Strength characteristics			
21	Bending strength, MPa, age: – at 2 days – at 28 days	not rated not rated	3.8 7.5
22	Compressive strength, MPa, when hardening: – under curing – under normal conditions 2 days – under normal conditions 28 days	more 30.0 not less 10.0 from 42.5 to 62.5	31.4 17.2 43.6

Table 2
Specific thermodynamic characteristics of compounds

Compound description	Enthalpy of formation (ΔH°_{298}), kJ/g	Entropy of formation (S°_{298}), J/(g · K)
Tricalcium silicate (3CaO • SiO ₂)	−12.83	0.74
Dicalcium silicate (β-2CaO • SiO ₂)	−13.40	0.74
Tricalcium aluminate (3CaO • Al ₂ O ₃)	−13.29	0.76
Diopside (CaO • MgO • 2SiO ₂)	−14.80	0.66
Wollastonite (CaO • SiO ₂)	−14.10	0.71
Limestone (CaCO ₃)	−12.06	0.88

Table 3

Chemical composition of calcium-containing additives (according to the manufacturer)

Additives	Chemical composition, % mac.							
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	TiO ₂	Loss on ignition
Diopside	26.23	53.44	17.91	0.19	0.08	0.12	0.11	1.90
Wollastonite	34.72	53.43	0.30	3.06	2.34	—	—	6.24
Limestone	54.7	0.5	0.5	0.2	0.1	—	—	40.4

Table 4

Hardness of compounds

Compound	Mohs' hardness
CaO • MgO • 2SiO ₂ (diopside)	6.5
CaO • SiO ₂ (wollastonite)	5.0
CaCO ₃ (limestone)	3.0

95%), the samples were tested at the ages of 1, 3, 7 and 28 days, respectively.

X-ray diffraction pattern of hydrated portland cement of the control composition and with calcium-containing additives were taken on a D8 Advance powder diffractometer (Bruker AXS, Germany).

The microstructure of the cement stone was studied with the use of Hitachi TM 1000 Hitachi Science Systems Ltd scanning electron microscope. The degree of increase of the microscope is from 20 to 10 000.

The structural characteristics of the hydrated stone were examined with the use of automated mercury porometer (porosimeter) AutoPore IV 9520 from Micromeritics (USA).

RESULTS

The results of the calcium-containing additives impact on the strength characteristics of the modified cement stone are shown in Figures 1, 2.

DISCUSSION

The analysis of the obtained experimental data shows that the addition of even a small amount (2%) of the studied calcium-containing additives (wollastonite, diopside, limestone) leads to a significant hardening of the modified cement.

The obtained experimental dependencies on the effect of the type and amount of calcium-containing additives on the kinetics processes of cement composites show that during the initial period of strength gain the greatest strengthening of the material can be achieved by adding limestone. The addition of 2% crushed limestone

strengthens the cement stone hardened for 1–3 days up to 20%. In the late periods of strength gain (7–28 days), the greatest hardening of the stone was obtained when wollastonite and diopside were added. The optimal amount of wollastonite from the point of view of strengthening effect was 9%, diopside – 7%. Modification of Portland cement with 9% wollastonite increases the strength to 27.5%. The addition of 7% diopside results in more hardening (up to 48%). The addition of calcium-containing additives in excess of the optimum amount results in the strength decrease of the modified cement stone.

The strengthening effect when wollastonite and diopside are added is associated with the redistribution of stresses in the cement stone under the external forces, which is due to their greater hardness and a greater modulus of elasticity than the hydrated stone.

The hardness of limestone is lower than that of hydrated cement. That is, the effect of the additive is due to other reasons. The addition of limestone is revealed in the process of hydration of the binder by forming a contact zone between the additive particles and the hydrated cement. To do this, X-ray phase analysis of cement stone of a non-filler composition and composition with the addition of limestone was carried out, and their microstructure was also studied.

The diffractograms of cement stone with the most characteristic interplane distances of hydrate phases are shown in Figures 3–4.

The diffractograms of the hydrated stone of the control and limestone modified composition confirmed its impact on the process of crystalline hydrates formation. When modifying cement stone with limestone, the intensity of calcium hydroxide reflexes decreases ($d = 0.493; 0.262; 0.192; 0.179; 0.169; 0.148 \text{ nm}$), and the intensity of calcium hydrosilicates reflexes increases ($d = 0.310; 0.302; 0.288; 0.277; 0.260 \text{ nm}$). In addition, calcium hydrocarboaluminate reflexes were found in the diffractograms of the modified stone ($d = 0.302; 0.288; 0.277; 0.227 \text{ nm}$) and calcium hydrocarbosilicate ($d = 0.349; 0.311; 0.288; 0.262; 0.228 \text{ nm}$).

To identify further the strengthening factors of hydrated stone, both the macro and microstructure of cement stone, both non-additive and additive were studied during

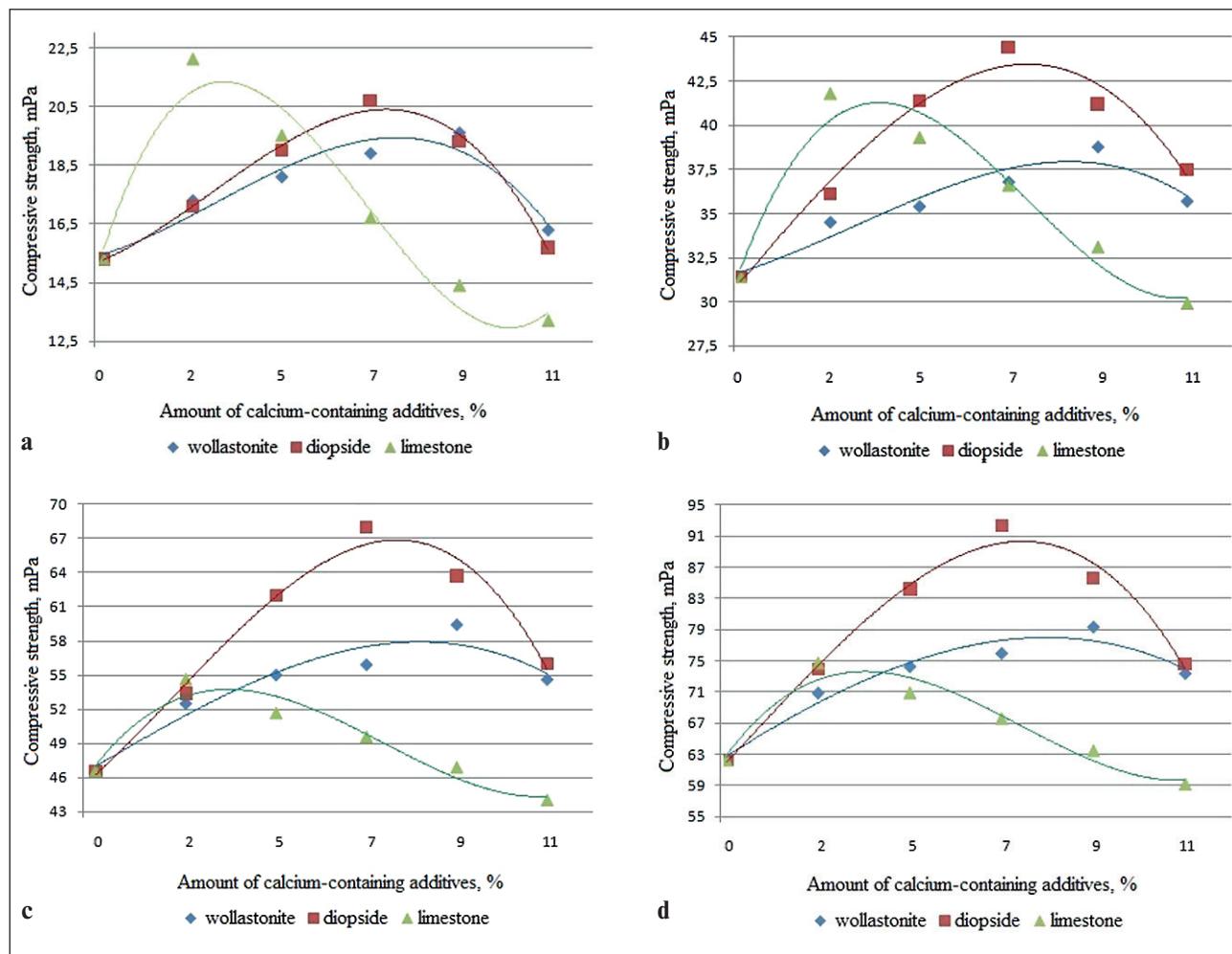


Fig. 1. Change of cement stone strength at addition of calcium-containing additives. Hardening under regular conditions within the duration of: a) 1 day; b) 3 days; c) 7 days; d) 28 days

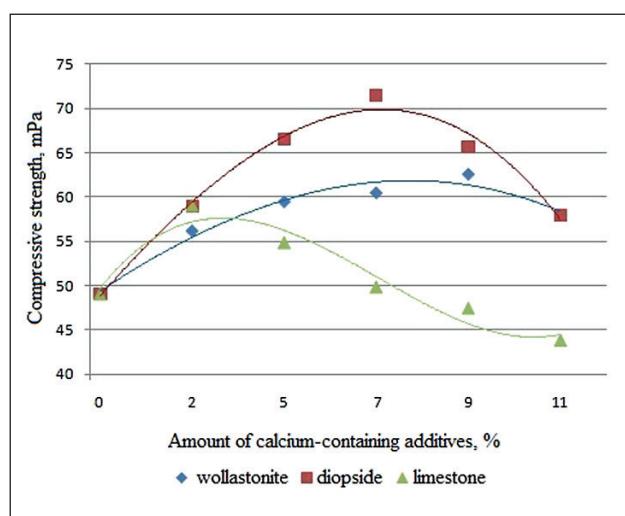


Fig. 2. Change of cement stone strength at addition of calcium-containing additives. Hardening under steam curing

the addition of dispersed additives. The macrostructure was evaluated by the nature and pore size of the formed samples. The results are shown in Tables 5 and 6.

The structure of cement stone without additives is porous, it contains a large number of large pores (up to 50 microns in size). Crystalline hydrates are mainly highly basic hydroxilicates with a pore size of 10–15 μm and large ettringite crystals.

The structure of the stone with the additive is denser, homogeneous and finely crystalline. The pore sizes of the modified stone are significantly smaller ($0.15 \mu\text{m}$ or less).

The analysis of the structure porosity showed that when calcium-containing additives are added into the system, the total pore volume decreases, the pore content increases by a size of 0.003–1.2 μm . In this case, the structure of the pores themselves changes, the characteristic length of the pores increases markedly and the tortuosity of the pores significantly decreases. The main part of the pore volume (more than 95%)

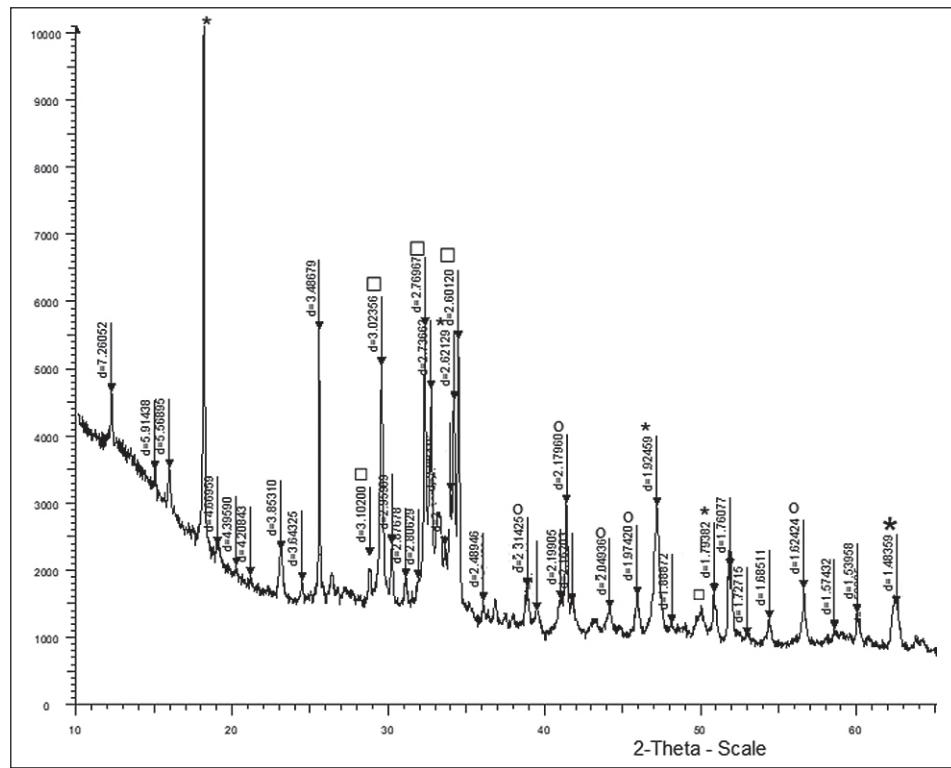


Fig. 3. Diffractogram of cement stone of plain composition:
 $* - \text{Ca}(\text{OH})_2$; $\square - \text{C-S-H}$; $\circ - \text{C-A-H}$; $\bullet - \text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

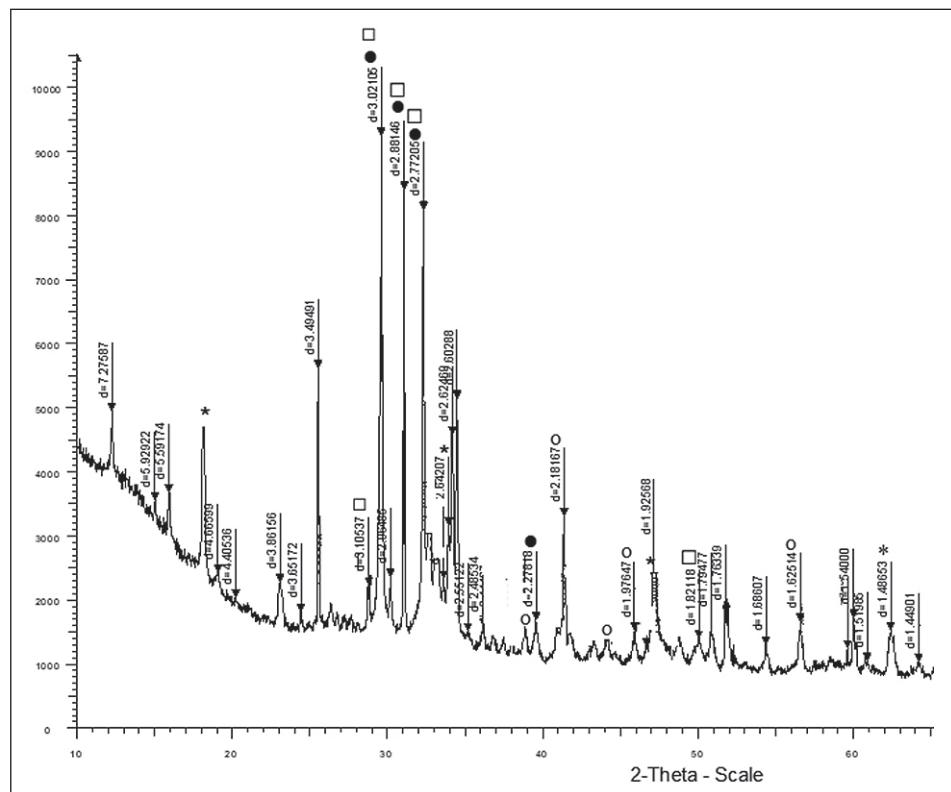


Fig. 4. Diffractogram of cement stone containing limestone:
 * – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; □ – $\text{C}-\text{S}-\text{H}$; ○ – $\text{C}-\text{A}-\text{H}$; • – $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

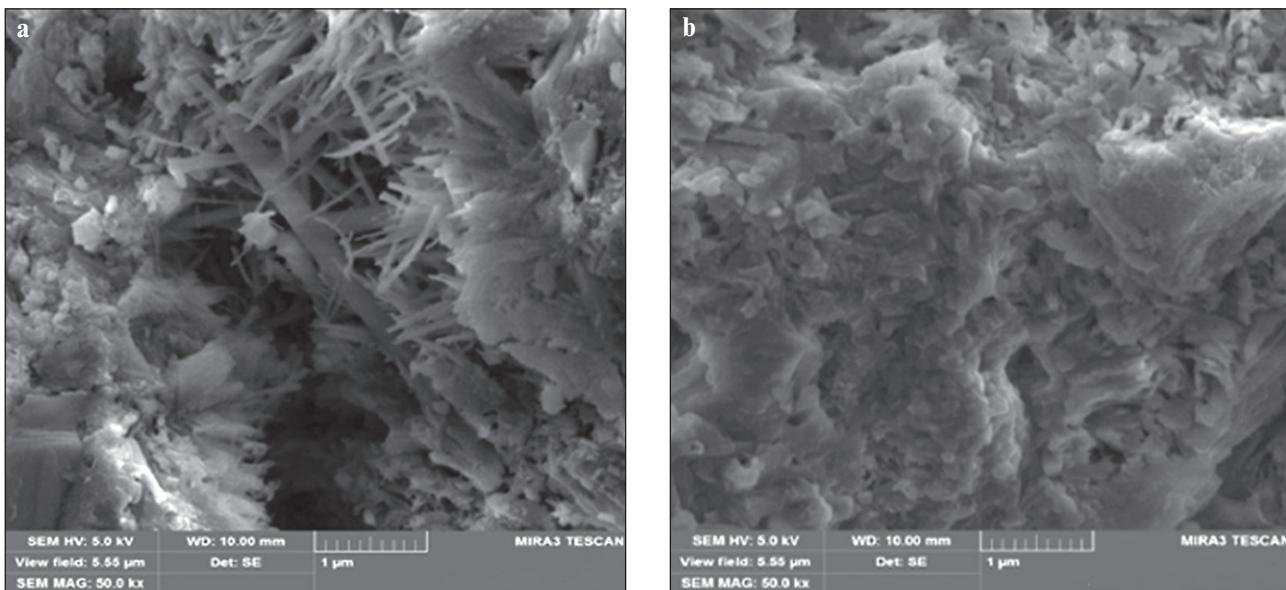


Fig. 5. The structure of cement stone hardened for 7 days with an increase of 10,000 times:
a – cement stone of plain composition; b – cement stone with limestone addition

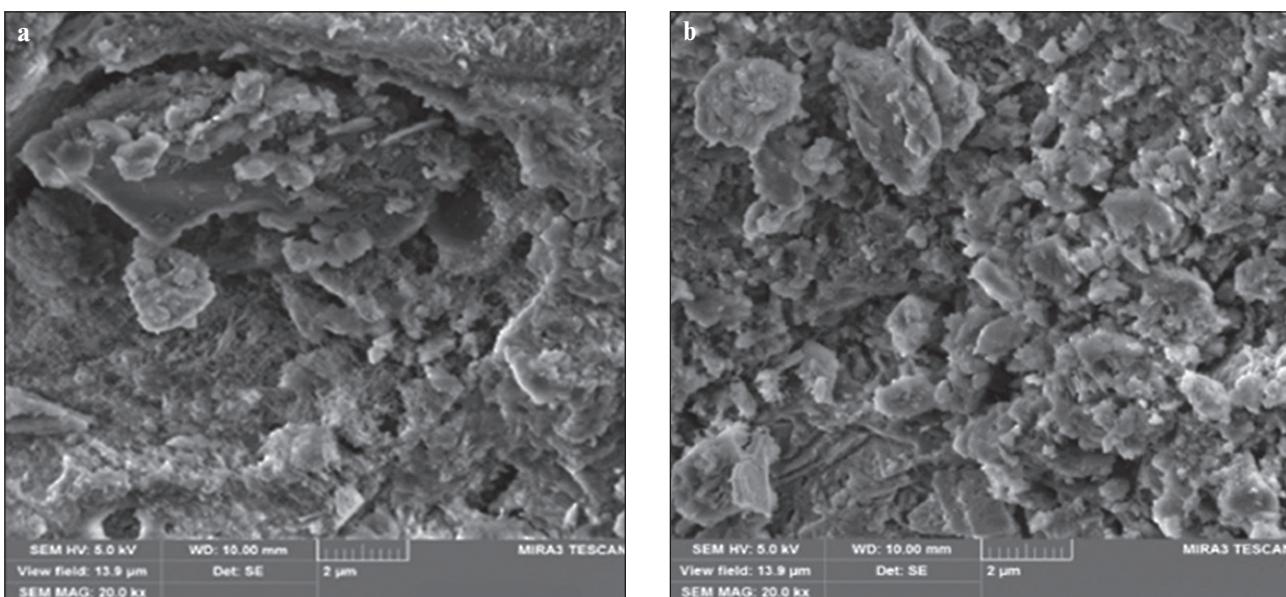


Fig. 6. The structure of the cement stone hardened for 28 days with an increase of 10,000 times:
a – cement stone of plain composition; b – cement stone with limestone addition

falls on pores smaller than $0.15 \mu\text{m}$. The water in such pores will be in a membranous state, which in turn can lead to an increase in frost resistance of modified cement composites.

Since the modified cement composite has a characteristic pore length that increases and decreases the pore tortuosity, more favorable conditions are created when part of the water is moved to the nearest air inclusions. During the freezing of the liquid, the pressure will not increase inside the concrete.

CONCLUSION

Thus, the following conclusions can be drawn:

1. The increase in stone strength by 20–48% with the addition of the studied calcium-containing additives (limestone, wollastonite, diopside) is due to the proximity of their thermodynamic characteristics and chemical composition with clinker minerals.

2. The greater strengthening effect of diopside addition (up to 48%) is due to the greater hardness and modulus

Table 5
Characteristics of porous structure of hydrated stone

Average pore diameter, μm	Characteristics of porous structure of hydrated stone depending on binder composition							
	Portland cement		Portland cement with 9% wollastonite weight		Portland cement with 7% diopside weight		Portland cement with 1% limestone weight	
	pore volume, ml/g	pore area, m^2/g	pore volume, ml/g	pore area, m^2/g	pore volume, ml/g	pore area, m^2/g	pore volume, ml/g	pore area, m^2/g
73.1–361.0	0.1275	0.003	0.0919	0.002	0.0903	0.002	0.1108	0.003
15.4–73.1	0.0146	0.003	0.0115	0.002	0.0131	0.002	0.0162	0.003
1.2–15.4	0.0164	0.033	0.016	0.029	0.0138	0.026	0.0165	0.031
0.05–1.2	0.036	0.741	0.041	0.944	0.043	0.958	0.039	0.872
0.05–0.15	0.031	4.281	0.035	4.806	0.037	4.824	0.033	4.232
0.003–0.05	0.088	22.456	0.101	24.939	0.105	25.012	0.090	21.865
Total	0.3128	27.517	0.2968	30.722	0.3026	30.824	0.3051	27.006

Table 6
Cement porosity characteristics (summarized data)

Characteristics	Binder composition			
	Portland cement	Portland cement with 1% limestone weight	Portland cement with 9% wollastonite weight	Portland cement with 7% diopside weight
Total pore volume, ml/g	0.3128	0.3051	0.2968	0.3026
Pore volume with diameter less than 0.15–1.2 μm , %	16.4	18.4	19.9	20.3
Pore volume with diameter less than 0.003–0.15 μm . %	32.9	34.6	39.9	41.0
Average pore diameter. μm	0.0571	0.0485	0.0450	0.0407
Characteristic pore length. μm	1.681	6.892	7.634	7.673
Pore tortuosity. rel. units	183.28	33.356	28.498	28.279

of diopside elasticity compared to wollastonite and limestone. The strength at the addition of which increases by 20–27%.

3. Wollastonite having a fibrous structure results in greater hardening of the stone compared to limestone by stone micro-reinforcing.

REFERENCES

1. Akhverdieva TA, Jafarov R. Influence of finely ground mineral additives on concrete properties. Construction materials. 2019;(3):73-6. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-768-3-73-76>
2. Vernigorova VN, Sadenko SM. On non-stationary physical and chemical processes occurring in a concrete mixture. Construction materials. 2017;(1-2):86-9.
3. Nguyen DVK, Bazhenov YuM, Alexandrova OV. Effect of quartz powder and mineral additives on the properties of high-strength concrete. Bulletin of MGSU. 2019;14(1 (124)):102-17. <https://doi.org/10.25686/2542-114X.2020.3.7>
4. Hafizova EN, Panchenko YuF, Panchenko DA. The use of rock crushing process waste in the development of cement concrete compositions. Bulletin of the Siberian State Automobile and Road University. 2021;18(6 (82)):790-9. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-790-799>
5. Samchenko SV. Formation and genesis of cement stone structure: monograph. Moscow: Moscow State University of Civil Engineering, IPR Media, EBS DIA; 2016. URL: <http://www.iprbookshop.ru/49874.html>

6. Rakhimov RZ. Construction complex, ecology and mineral binders. Proceedings of higher educational institutions. Construction. 2022;(2 (758)):5-15. <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2022-758-2-5-15>
7. Berra M, Mangialardi T, Carassiti F, Paolini AE. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. Construction and Building Materials. 2012;35:666-75. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.132
8. Ilina LV, Mukhina IN, Semenova MM. Hardening cement conglomerates by mining industries waste. Solid State Phenomena. 2021;(316):1061-6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.1061>
9. Ilina L, Mukhina I, Teplov A. Modeling of Cement Activity Increase by Dispersed Mineral. AIP Publishing. Advanced Materials in Technology and Construction. 2016; 1698(070001). DOI: 10.1063/1.4937871
10. Stefanidou M, Papayianni I. Influence of nano-SiO₂ on the cement pastes. Composites Part B: Engineering. 2012;43(6):2706-10. DOI:10.1016/j.compositesb.2011.12.015
11. Nadeem A., Memon S.A., Lo T.Y. Mechanical performance, durability, qualitative and quantitative analysis of microstructure of fly ash and Metakaolin concrete at elevated temperatures. Construction and Building Materials. 2013;38:338-47. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.042>
12. Kozlova I.V. Experience in the use of nanoscale particles in the production of building materials. Technique and technology of silicates. 2021;28(3):81-7. Available from: https://tsilicates.ru/2021_tts3
13. Ministry of Natural Resources of Russia. State Report “On the State and Environmental Protection of the Russian Federation in 2018”. NIA-Nature. Corporate author. 2019;847.
14. Ilina L., Mukhina I. Dry Building Mixture with Complex Dispersed Mineral Additives. AOP IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020;953:012036. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/953/1/012036>
15. Lesovik V.S., Fedyuk R.S., Liseitsev Y.L., Panarin I.I., Voronov V.V. Influence of composition on properties and structure of modified cement composites. Construction materials. 2022;(9):39-49. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-806-9-39-49>
16. Kharchenko A.I., Alekseev V.A., Kharchenko I.Y., Bazhenov D.A. Structure and properties from fine-grained concretes based on composite binders. Bulletin of MGSU. 2019;14(3):322-31. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2019.3.322-331>
17. Khozin V.G., Tsyananova E.A. The role of the construction industry in the implementation of the federal project “Closed cycle economics”. Expert: theory and practice. 2023;1(20):147-159. https://doi.org/10.51608/26867818_2023_1_147
18. Volodchenko A.A., Zagorodnyuk L.H., Prosolova E.O., Akhmed A.A., Kulik N.V. The problem of rational nature management. Bulletin of Belgorod State Technological University named after VG Shukhov. 2014;(6):7-10.
19. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A. Complex additives based on secondary resources for modifying cement compositions. Proceedings of Tomsk Polytechnic University. Georesource engineering. 2023;334(1):136-44. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/1/4045>
20. Trofimov B.Y., Mahmudov A.M. The structure and properties of hardened cement paste with modifiers. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020;962:022011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/962/2/022011>
21. Shahova L.D., Chernositova E.S., Schelokova L.S., Uhaneva N.G. Influence of technological additives on the characteristics of cement powders. In: Digital Technologies in Construction Engineering. Selected Papers. Lecture Notes in Civil Engineering. 2022. p. 259-65. https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_33
22. Kozlova V.K., Wolf A.V., Manoha A.M., Kishitsky A.A. The role of carbonate additives in the processes of hydration and hardening of composite portland cement. Polzunovsky almanac. 2021;(1):74-6.
23. Ilina L., Kudyakov A., Rakov M. Aerated dry mix concrete for remote northern territories. Magazine of Civil Engineering. 2022;(5):11310. <https://doi.org/10.34910/MCE.113.10>
24. Samchenko S.V., Kapriev S.S., Dykin I.V. Optimization of the structure and properties of powder-activated concrete by using portland cement of various dispersity. Technique and technology of silicates. 2022;29(1):64-74. Available from: https://tsilicates.ru/2022_tts1

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Lilia V. Ilina – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Construction Materials, Standardization and Certification, Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia, nsklika@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-8520-4453>

Svetlana V. Samchenko – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Construction Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, samchenko@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3523-593X>

Mikhail A. Rakov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Construction Materials, Standardization and Certification, Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia, westcoast89@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9032-8138>

Dmitry A. Zorin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Construction Materials Science, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia, kafSM@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5464-2314>

CONTRIBUTIONS OF THE AUTHOR

Lilia V. Ilina – scientific guidance, concept development and development of the research methodology; processing and analysis of experimental data; systematization of experimental data; drawing up final conclusions; literature review.

Svetlana V. Samchenko – participation in the development of a scientific concept; processing and analysis of experimental data; finalization of the text.

Mikhail A. Rakov – conducting the experimental part; graphical and tabular representation of the study results; processing and analysis of experimental data using machine learning methods.

Dmitry A. Zorin – concept development and development of the research methodology.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 02.09.2023; approved after reviewing 04.10.2023; accepted for publication 09.10.2023.

Дискуссионная статья

УДК 691.32

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-494-503>

CC BY 4.0

Моделирование процессов кинетики цементных композитов, модифицированных кальций-содержащими добавками

Лилия Владимировна Ильина¹ , Светлана Васильевна Самченко² , Михаил Андреевич Раков^{1*} ,
Дмитрий Александрович Зорин² 

¹ Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), Новосибирск, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: westcoast89@mail.ru

АННОТАЦИЯ: **Введение.** Отходы горных пород из систем пылеулавливания могут использоваться в качестве минеральных добавок для изготовления искусственных конгломератов на основе минеральных вяжущих. При этом размерность частиц отходов позволяет их применять без дополнительного измельчения. К таким материалам могут относиться тонкодисперсные порошки кальций-содержащих горных пород, таких как известняк, волластонит, диопсид. **Методы и материалы.** В качестве вяжущего вещества в работе применялся портландцемент ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б. Выбор используемых в работе добавок производился на основе сравнения их термодинамических характеристик с аналогичными характеристиками клинкерных минералов. Для исследования цементных композитов применялись стандартные методы исследования, а также ртутная порометрия, рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия. **Результаты.** Введение кальций-содержащих добавок позволяет упрочнить структуру цементных материалов. Наибольшее повышение прочности в начальный период твердения можно достичь добавлением 2% известняка. В поздние сроки набора прочности (после 14 суток) наибольшее упрочнение камня получено при введении 9% волластонита или 7% диопсида. **Обсуждение.** Приведены результаты дифрактограмм цементного камня контрольного состава и с использованием добавок. При введении добавок наблюдается снижение интенсивности рефлексов гидроксида кальция и увеличение интенсивности рефлексов гидросиликатов кальция. Изучение макроструктуры выявило существенное различие в структуре камня. Анализ пористости показал, что при введении в систему кальций-содержащих добавок общий объем пор уменьшается, возрастает количество мелких пор (размером 0,003–1,2 мкм). **Заключение.** Увеличение прочности до 48% обусловлено близким химическим составом и термодинамическими характеристиками вяжущего вещества и кальций-содержащих добавок. Волластонит за счет волокнистой структуры создает микроармирование системы, а диопсид, в свою очередь, обладая самой высокой твердостью и модулем упругости из представленных добавок, приводит к наибольшему упрочнению камня.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементные композиты, кальций-содержащие добавки, прочностные характеристики, пористость.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2023 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов и стратегических партнеров Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (договор № НГАСУ/К-23 от 30.06.2023) в целях исполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Ильина Л.В., Самченко С.В., Раков М.А., Зорин Д.А. Моделирование процессов кинетики цементных композитов, модифицированных кальций-содержащими добавками // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15, № 5. С. 494–503. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-5-494-503>. – EDN: WVIFWH.

ВВЕДЕНИЕ

Получение быстротвердеющих высокопрочных цементных композитов является важнейшей за-

дачей в области развития строительного материаловедения. Если в строительных композитах на основе минеральных вяжущих используются заполнители из плотных и прочных горных пород, прочность ко-

© Ильина Л.В., Самченко С.В., Раков М.А., Зорин Д.А., 2023

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

торых выше их прочности в несколько раз, то тогда за прочность композита отвечает матрица вяжущего вещества. При этом фазовый состав и структура кристаллогидратов в гидратированном вяжущем и искусственном композите отличаются не существенно [1–5]. Применение тонкодисперсных минеральных отходов горнодобывающих и горноперерабатывающих производств в качестве добавок может повысить прочность искусственных композитов путем упрочнения матрицы гидратированного минерального вяжущего. Вместе с тем, введение данных отходов может снизить расход дорогостоящего минерального вяжущего [6–12].

Догматические документы требуют нахождения рациональных путей использования отходов горнодобывающих и горноперерабатывающих производств в строительстве в Российской Федерации. Положения Стратегии инновационного развития Российской Федерации на период до 2030 г. (утверженные распоряжением Правительства Российской Федерации от 08.12.2011 № 2227-р (ред. от 18.10.2018)), Стратегии развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года (утверженные распоряжением Правительства Российской Федерации от 10.05.2016 г. № 868-р) нацеливают на расширение использования отходов в строительном материаловедении. Таким образом, целесообразность утилизации тонкодисперсного техногенного или природного сырья при изготовлении искусственных композитов на основе минеральных вяжущих обусловлена как задачей повышения их качества, так и требованием утилизации многотоннажных отходов горноперерабатывающих производств [13]. Только в РФ каждый год образуется свыше 3500 тысяч тонн таких отходов. Вместе с тем промышленность строительных материалов в настоящее время перерабатывает только 4% годового объема данных отходов [14–17].

Тонкодисперсные отходы горных пород из систем пылеулавливания могут применяться в качестве минеральных добавок для изготовления искусственных каменных материалов на основе минеральных вяжущих. При этом размерность порошков данных отходов позволяет их использовать без дополнительного измельчения. К таким порошкам могут относиться тонкодисперсные порошки кальций-содержащих горных пород, таких как известняк, волластонит, диопсид [4, 18–20]. Тонкодисперсные минеральные порошки горных пород могут участвовать в процессе образования кристаллогидратов и структуры искусственных камней на цементной основе. Взаимодействие частиц минеральных порошков с гидратированной матрицей цемента возникает преимущественно по плоскости их контакта. При выборе минеральных отходов горных пород необходимо

обращать внимание на тип химической связи в них и на близость их энергетических показателей (энтропии и энталпии образования) с клинкерными минералами [8, 9, 18, 21, 22]. Российские ученые считают [8, 9, 21, 22], что из тонкодисперсных отходов горных пород, которые могут быть задействованы для улучшения свойств цементных систем, наиболее эффективными могут выступать кальций-содержащие отходы. При этом между тонкодисперсными порошками горных пород (минеральными добавками) и гидратными новообразованиями цемента имеется необходимая энергетическая совместимость.

Так как наибольшего упрочнения цементной матрицы можно достичь при наименьшей пустотности между частицами добавки и вяжущего, то ряд ученых указывает на необходимость контроля размерности их зерен [8, 23, 24].

Таким образом, целью работы является изучение степени влияния кальций-содержащих минеральных добавок на кинетику твердения и повышение прочности цементной матрицы и установление факторов, влияющих на данный процесс.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве вяжущего вещества в работе применялся портландцемент ЦЕМ II/A-Ш 32,5Б АО «Искитимцемент» (г. Искитим, Новосибирская область), выпускаемый по ГОСТ 31108-2020. Основные характеристики вяжущего приведены в табл. 1. Выбор добавок, применяемых в работе, производился на основе сравнения их термодинамических характеристик с аналогичными характеристиками клинкерных минералов (табл. 2).

Сравнение термодинамических характеристик (энталпии и энтропии образований) показало их близкие значения (различия не более 9%).

В работе применялись кальций-содержащие добавки – порошки природных каменных материалов, являющиеся техногенными продуктами: диопсид, волластонит и известняк. Химический состав указанных добавок приведен в табл. 3.

В табл. 4 приведена твердость исследуемых добавок по шкале Мооса.

Твердость клинкера достаточно высока и составляет 6–7 по шкале Мооса. Однако твердость гидратных новообразований значительно ниже и, как правило, не превышает 3,5–4,0.

Таким образом, выбор принятых в исследовании кальций-содержащих добавок (волластонит, диопсид, известняк) определен близостью их термодинамических характеристик и химического состава с минералами клинкера и, следовательно, возможностью данных добавок выступать подложками для кристаллизации гидратных новообразований.

Таблица 1
Техническая характеристика портландцемента

№ п/п	Наименование показателя	Требуемое значение	Фактическое значение
Химический состав			
1	Содержание SiO_2 , %	не нормируется	22,64
2	Содержание Al_2O_3 , %	не нормируется	6,24
3	Содержание Fe_2O_3 , %	не нормируется	3,48
4	Содержание CaO , %	не нормируется	59,50
5	Содержание MgO , %	не нормируется	2,89
6	Содержание оксидов калия и натрия в пересчете на Na_2O ($\text{Na}_2\text{O} + 0,658\text{K}_2\text{O}$)	не нормируется	0,84
7	Содержание нерастворимого остатка, %	не нормируется	0,47
8	Содержание SO_3 , %	не более 3,5	2,59
9	Содержание Cl^- , %	не более 0,10	0,02
Расчетный минералогический состав клинкера			
10	Содержание C_3S , %	не нормируется	67,0
11	Содержание C_2S , %	не нормируется	11,0
12	Суммарное содержание C_3S и C_2S , %	не менее 67,0	78,0
13	Содержание C_3A , %	не нормируется	6,4
14	Содержание C_4AF , %	не нормируется	12,0
15	Содержание MgO , %	не более 5,0	1,57
Физические характеристики			
16	Тонкость помола, %	не нормируется	8,1
17	Площадь удельной поверхности, $\text{m}^2/\text{кг}$	не нормируется	304
18	Начало схватывания, мин Конец схватывания, мин	не ранее 75 не нормируется	192 235
19	Равномерность изменения объема	не более 10	0,4
20	Водопотребность, %	не нормируется	25
Прочностные характеристики			
21	Предел прочности на изгиб, МПа, в возрасте: – 2 суток – 28 суток	не нормируется не нормируется	3,8 7,5
22	Предел прочности на сжатие, МПа, при твердении: – в условиях ТВО – в нормальных условиях 2 суток – в нормальных условиях 28 суток	более 30,0 не менее 10,0 от 42,5 до 62,5	31,4 17,2 43,6

Кроме того, выбор минеральных добавок обусловлен их твердостью, а следовательно, и модулем упругости. Если модуль упругости минеральных добавок и гидратированного цемента отличаются, то при действии на систему внешних усилий в ней будет происходить перераспределение напряжений в сторону компонента с наибольшим модулем упругости.

При этом добавки, обладающие волокнистой структурой, будут осуществлять микроподкрепление цементной матрицы искусственных композитов.

Кальций-содержащие добавки вводились в портландцемент в количестве от 2 до 11 мас. %. Смесь перемешивали в сухом состоянии. Из полученного модифицированного вяжущего готовили цементное тесто стандартной густоты и затем формовали образ-

Таблица 2
Удельные термодинамические характеристики соединений

Наименование соединения	Энталпия образования (ΔH°_{298}), кДж/г	Энтропия образования (S°_{298}), Дж/(г · К)
Трехкальциевый силикат ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	−12,83	0,74
Двухкальциевый силикат ($\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	−13,40	0,74
Трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	−13,29	0,76
Диопсид ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)	−14,80	0,66
Волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)	−14,10	0,71
Известняк (CaCO_3)	−12,06	0,88

Таблица 3
Химический состав кальций-содержащих добавок (по данным производителя)

Наименование добавок	Химический состав, % мас.							
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	TiO ₂	п.п.п
Диопсид	26,23	53,44	17,91	0,19	0,08	0,12	0,11	1,90
Волластонит	34,72	53,43	0,30	3,06	2,34	—	—	6,24
Известняк	54,7	0,5	0,5	0,2	0,1	—	—	40,4

Таблица 4
Твердость соединений

Наименование соединений	Твердость по шкале Мооса
CaO · MgO · 2SiO ₂ (диопсид)	6,5
CaO · SiO ₂ (волластонит)	5,0
CaCO ₃ (известняк)	3,0

цы. Для затворения модифицированного вяжущего при проведении экспериментальных исследований использовалась вода, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732.

Прочностные характеристики цементной системы определялись на образцах-кубиках с ребром 20 мм. Изготавливались пять серий образцов, которые набирали прочность в условиях ТВО и в стандартных условиях. Режим проведения ТВО: 4 часа – предварительная выдержка при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$; 3 часа – подъем температуры до 80°C , 8 часов – выдержка при данной температуре; 3 часа – снижение температуры. В стандартных условиях (температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$, влажность – не менее 95%) образцы испытывались в возрасте 1, 3, 7 и 28 суток соответственно.

Рентгенограммы гидратированного портландцемента контрольного состава и с кальций-содержащими добавками снимались на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия).

С помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 Hitachi Science Systems Ltd изучалась микроструктура цементного камня. Степень увеличения микроскопа от 20 до 10 000.

На автоматизированном ртутном поромере (порозиметре) AutoPore IV 9520 фирмы Micromeritics (США) исследовались структурные характеристики гидратированного камня.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты влияния кальций-содержащих добавок на прочностные характеристики модифицированного цементного камня представлены на рис. 1, 2.

ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что добавление даже небольшого количества (2%) исследуемых кальций-содержащих добавок (волластонита, диопсида, известняка) приводит к существенному упрочнению модифицированного цемента.

Полученные экспериментальные зависимости по влиянию вида и количества кальций-содержащих добавок на процессы кинетики цементных композитов показывают, что в начальный период набора прочности наибольшего упрочнения материала можно достичь добавлением известняка. Добавление 2% измельченного известняка упрочняет цементный ка-

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

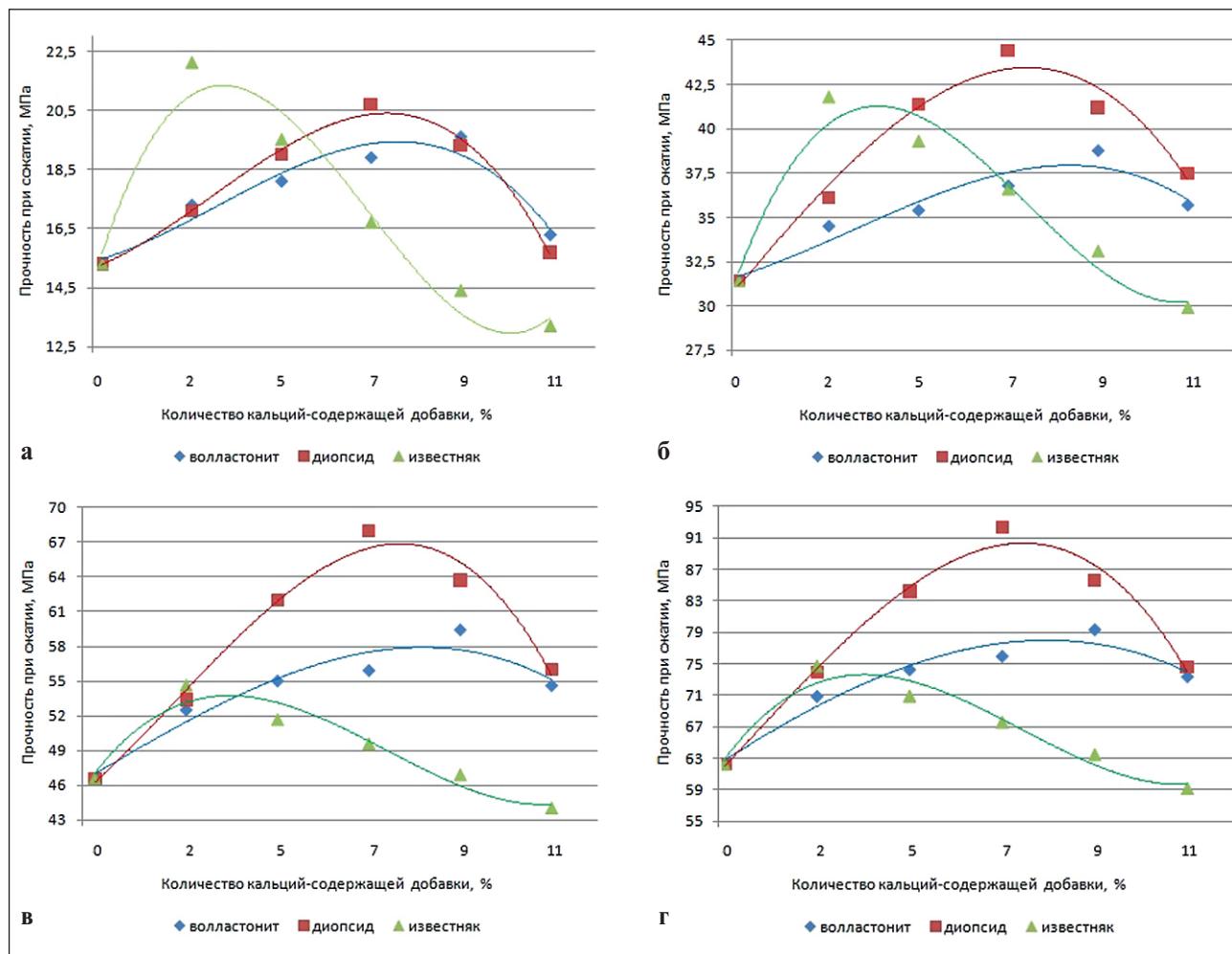


Рис. 1. Изменение прочности цементного камня при введении кальций-содержащих добавок.
Твердение в нормальных условиях в течение: а) 1 суток; б) 3 суток; в) 7 суток; г) 28 суток

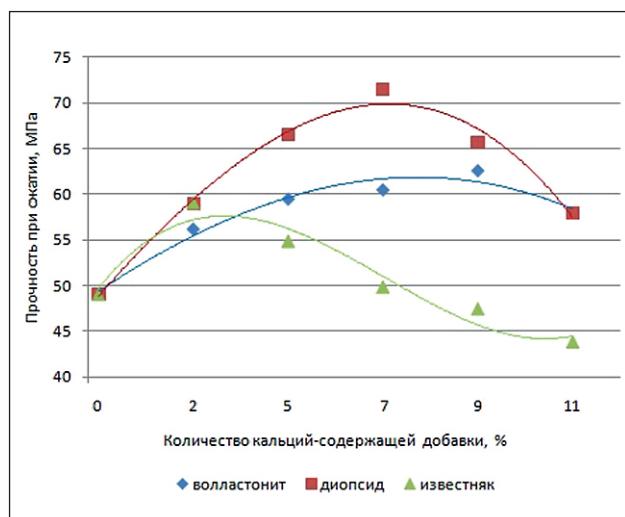


Рис. 2. Изменение прочности цементного камня при введении кальций-содержащих добавок. Твердение в условиях ТВО

мень, твердевший в течение 1–3 суток до 20%. В последние сроки набора прочности (7–28 суток) наибольшее упрочнение камня получено при введении волластонита и диопсида. При этом оптимальное количество с точки зрения упрочняющего эффекта волластонита составляло 9%, диопсида – 7%. Модифицирование портландцемента 9% волластонита приводит к увеличению прочности до 27,5%. Добавление 7% диопсида приводит к большему упрочнению (до 48%). Введение кальций-содержащих добавок сверх оптимального количества приводит к снижению прочности модифицированного цементного камня.

Упрочняющий эффект при введении волластонита и диопсида связан с перераспределением напряжений в цементном камне при действии на него внешних усилий, что обусловлено их большей твердостью и большим модулем упругости, чем гидратированного камня.

Твердость известняка ниже, чем у гидратированного цемента. То есть при этом действие добавки

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

обусловлено другими причинами. Добавление известняка проявляется в процессе гидратации вяжущего путем формирования контактной зоны между частицами добавки и гидратированным цементом. Для этого был проведен рентгенофазовый анализ цементного камня бездобавочного состава и состава с введением известняка, также была исследована их микроструктура.

Дифрактограммы цементного камня с наиболее характерными межплоскостными расстояниями гидратных фаз приведены на рис. 3–4.

Дифрактограммы гидратированного камня контрольного и модифицированного известняком состава подтвердили его влияние на процесс образования кристаллогидратов. При модификации цементного камня известняком снижается интенсивность рефлексов гидроксида кальция ($d = 0,493$; $0,262$; $0,192$; $0,179$; $0,169$; $0,148$ нм) и увеличивается интенсивность рефлексов гидросиликатов кальция ($d = 0,310$; $0,302$; $0,288$; $0,277$; $0,260$ нм). Кроме этого, на дифрактограммах модифицированного камня обнаружены рефлексы гидрокарбоалюмината кальция ($d = 0,302$; $0,288$; $0,277$; $0,227$ нм) и гидрокарбосиликата кальция ($d = 0,349$; $0,311$; $0,288$; $0,262$; $0,228$ нм).

Для дальнейшего выявления факторов, упрочняющих гидратированный камень при введении дисперсных добавок, изучалась как макро-, так и микроструктура цементного камня как бездобавочного состава, так и с добавкой. Макроструктура оценивалась характером и размером пор в сформированных образцах. Результаты представлены в табл. 5 и 6.

Структура цементного камня без добавок пористая, содержит большое количество крупных пор (размерами до 50 мкм). Кристаллогидраты представлены в основном высокососновными гидросиликатами с размером пор 10–15 мкм и крупными кристаллами этtringита.

Структура камня с добавкой более плотная, однородная и мелкокристаллическая. Размеры пор у модифицированного камня значительно меньше (0,15 мкм и менее).

Анализ пористости структуры показал, что при введении в систему кальций-содержащих добавок общий объем пор уменьшается, увеличивается содержание пор размером 0,003–1,2 мкм. При этом изменяется структура самих пор, характеристическая длина пор заметно возрастает и существенно понижается извилистость пор. Основная доля объема пор (более 95%) приходится на поры размером

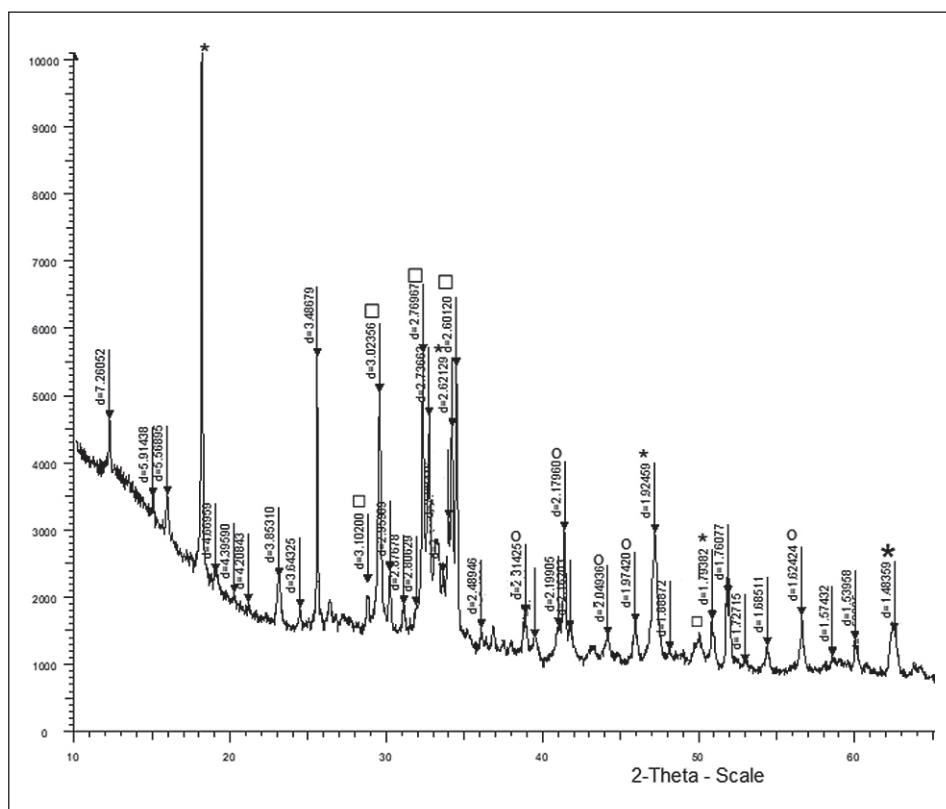


Рис. 3. Дифрактограмма цементного камня бездобавочного состава:
* – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; □ – $\text{C}-\text{S}-\text{H}$; ○ – $\text{C}-\text{A}-\text{H}$; • – $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

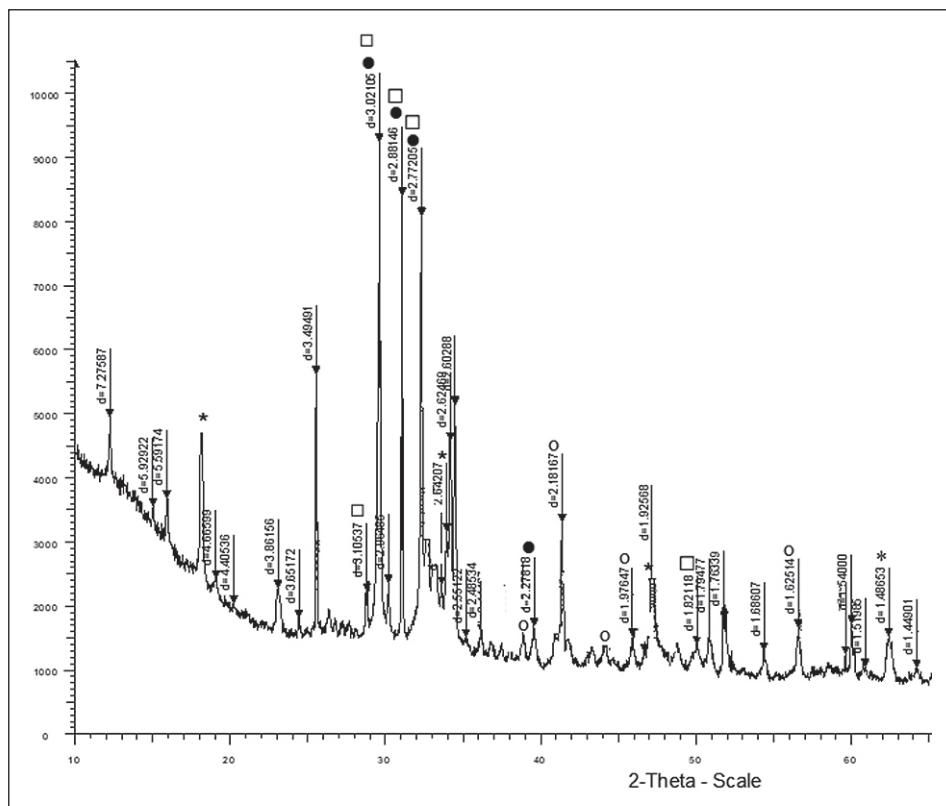


Рис. 4. Дифрактограмма цементного камня, содержащего известняк:
* – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; □ – $\text{C}-\text{S}-\text{H}$; ○ – $\text{C}-\text{A}-\text{H}$; ● – $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

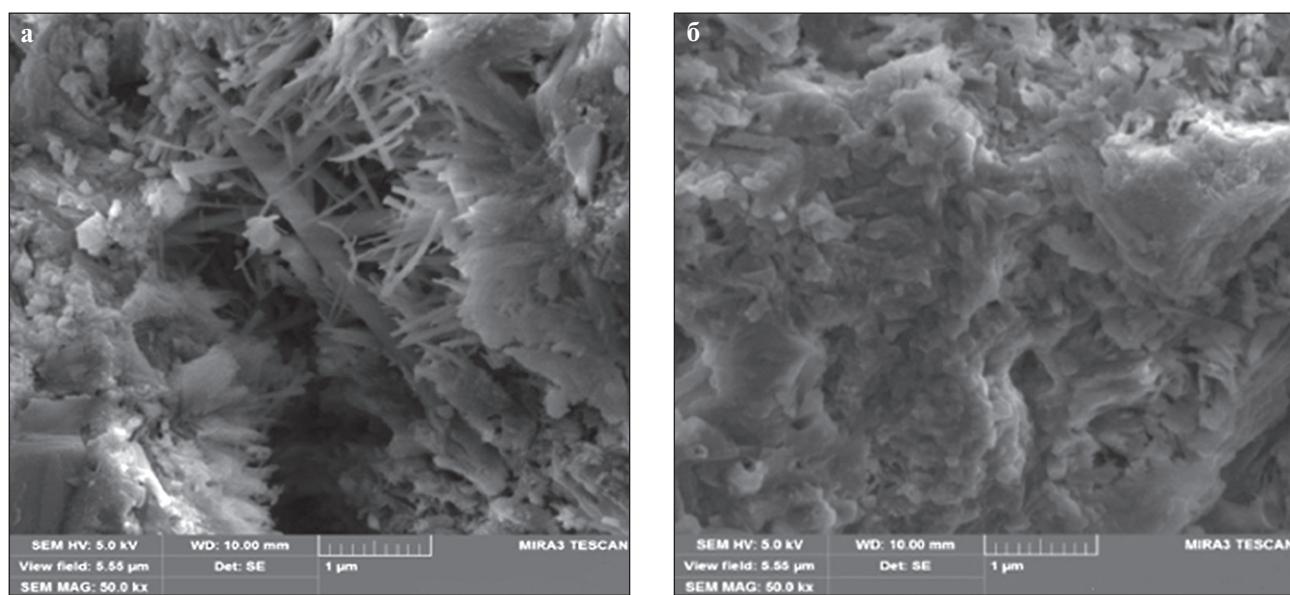


Рис. 5. Структура цементного камня, твердевшего в течение 7 суток с увеличением в 10 000 раз: а – цементный камень без добавочного состава; б – цементный камень с добавлением известняка

менее 0,15 мкм. Вода в таких порах будет находиться в пленочном состоянии, что, в свою очередь, может привести к увеличению морозостойкости модифицированных цементных композитов.

Так как у модифицированного цементного композита характеристическая длина пор увеличивается и уменьшается извилистость пор, то создаются более благоприятствующие условия при перемещении

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

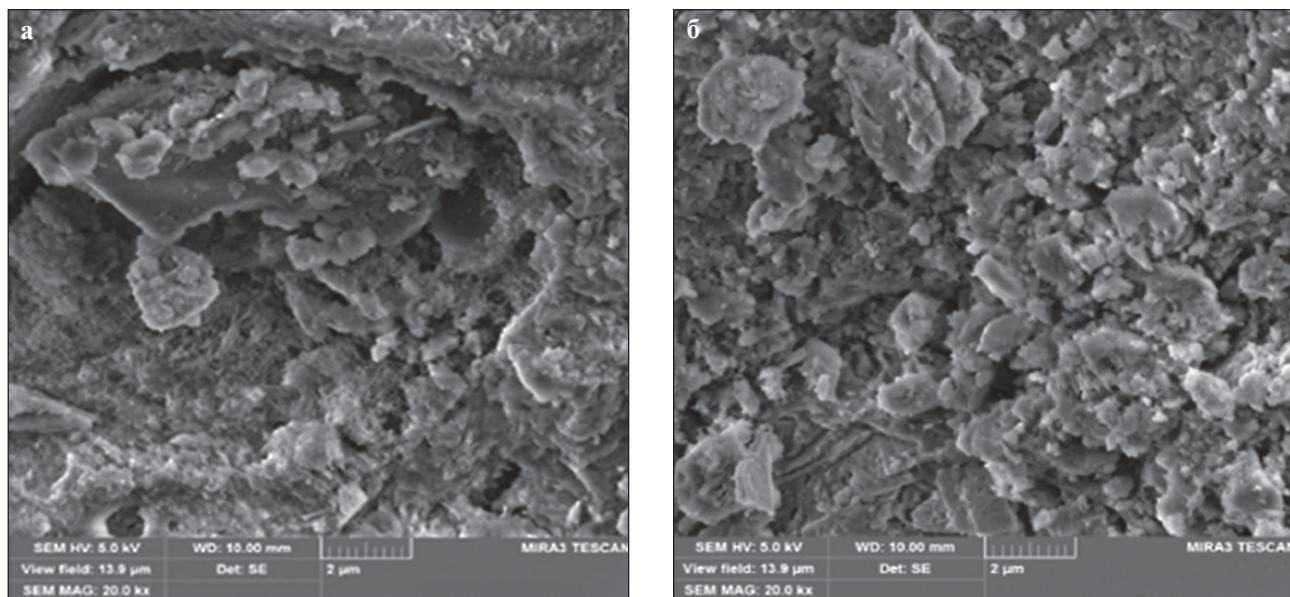


Рис. 6. Структура цементного камня, твердевшего в течение 28 суток с увеличением в 10 000 раз: а – цементный камень бездобавочного состава; б – цементный камень с добавлением известняка

Таблица 5
Характеристики пористой структуры гидратированного камня

Средний диаметр пор, мкм	Характеристики пористой структуры гидратированного камня в зависимости от состава вяжущего							
	портландцемент		портландцемент с 9% мас. волластонит		портландцемент с 7% мас. диопсид		портландцемент с 1% мас. известняка	
	объем пор, мл/г	площадь пор, м ² /г	объем пор, мл/г	площадь пор, м ² /г	объем пор, мл/г	площадь пор, м ² /г	объем пор, мл/г	площадь пор, м ² /г
73,1–361,0	0,1275	0,003	0,0919	0,002	0,0903	0,002	0,1108	0,003
15,4–73,1	0,0146	0,003	0,0115	0,002	0,0131	0,002	0,0162	0,003
1,2–15,4	0,0164	0,033	0,016	0,029	0,0138	0,026	0,0165	0,031
0,05–1,2	0,036	0,741	0,041	0,944	0,043	0,958	0,039	0,872
0,05–0,15	0,031	4,281	0,035	4,806	0,037	4,824	0,033	4,232
0,003–0,05	0,088	22,456	0,101	24,939	0,105	25,012	0,090	21,865
Итого	0,3128	27,517	0,2968	30,722	0,3026	30,824	0,3051	27,006

Таблица 6
Характеристики пористости цементного камня (обобщенные данные)

Характеристики	Состав вяжущего вещества			
	Портландцемент	Портландцемент с 1% мас. известняка	Портландцемент с 9% мас. волластонита	Портландцемент с 7% мас. диопсида
Суммарный объем пор, мл/г	0,3128	0,3051	0,2968	0,3026
Объем пор диаметром менее 0,15–1,2 мкм, %	16,4	18,4	19,9	20,3
Объем пор диаметром менее 0,003–0,15 мкм, %	32,9	34,6	39,9	41,0
Средний диаметр пор, мкм	0,0571	0,0485	0,0450	0,0407
Характеристическая длина пор, мкм	1,681	6,892	7,634	7,673
Извилистость пор, отн. ед.	183,28	33,356	28,498	28,279

части воды в ближайшие воздушные включения. Во время замерзания жидкости давление возрастать внутри бетона не будет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Повышение прочности камня на 20–48% при введении исследуемых кальций-содержащих добавок (известняка, волластонита, диопсида) обусловлено

близостью их термодинамических характеристик и химического состава с клинкерными минералами.

2. Большой упрочняющий эффект при добавлении диопсида (до 48%) объясняется большей твердостью и большим модулем упругости диопсида по сравнению с волластонитом и известняком, прочность при введении которых увеличивается на 20–27%.

3. Волластонит, имеющий волокнистую структуру, приводит к большему упрочнению камня по сравнению с известняком за счет микроармирования камня.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ахвердиева Т.А., Джагаров Р. Влияние тонкомолотых минеральных добавок на свойства бетона // Строительные материалы. 2019. № 3. С. 73–76. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-768-3-73-76>
2. Вернигорова В.Н., Саденко С.М. О нестационарности физико-химических процессов, протекающих в бетонной смеси // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 86–89.
3. Нгуен Д.В.К., Баженов Ю.М., Александрова О.В. Влияние кварцевого порошка и минеральных добавок на свойства высокопрочных бетонов // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. № 1 (124). С. 102–117. <https://doi.org/10.25686/2542-114X.2020.3.7>
4. Хафизова Э.Н., Панченко Ю.Ф., Панченко Д.А. Применение технологических отходов дробления горных пород при разработке составов цементных бетонов // Вестник Сибирского государственного автомобильно-дорожного университета. 2021. Т. 18. № 6 (82). С. 790–799. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2021-18-6-790-799>
5. Самченко С. В. Формирование и генезис структуры цементного камня: монография / С. В. Самченко. М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ. 2016. 284 с. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/49874.html>
6. Рахимов Р.З. Строительный комплекс, экология и минеральные вяжущие вещества // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2022. № 2 (758). С. 5–15. <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2022-758-2-5-15>
7. Berra M, Mangialardi T, Carassiti F, Paolini AE. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. Construction and Building Materials. 2012;35:666-75. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.132>
8. Ilina LV, Mukhina IN, Semenova MM. Hardening cement conglomerates by mining industries waste. Solid State Phenomena. 2021;(316):1061-6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.316.1061>
9. Ilina L, Mukhina I, Teplov A. Modeling of Cement Activity Increase by Dispersed Mineral. AIP Publishing. Advanced Materials in Technology and Construction. 2016; 1698(070001). <https://doi.org/10.1063/1.4937871>
10. Stefanidou M, Papayianni I. Influence of nano-SiO₂ on the cement pastes. Composites Part B: Engineering. 2012;43(6):2706-10. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.12.015>
11. Nadeem A., Memon S.A., Lo T.Y. Mechanical performance, durability, qualitative and quantitative analysis of microstructure of fly ash and Metakaolin concrete at elevated temperatures. Construction and Building Materials. 2013;38:338–47. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.042>
12. Козлова И.В. Опыт применения наноразмерных частиц в производстве строительных материалов // Техника и технология силикатов. 2021. Т. 28. № 3. С. 81–87. https://tsilicates.ru/2021_tts3
13. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». М.: Минприроды России; НИА-Природа. 2019. 847 с.
14. Ilina L., Mukhina I. Dry Building Mixture with Complex Dispersed Mineral Additives. AOP IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020;953:012036. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/953/1/012036>
15. Лесовик В.С., Федюк Р.С., Лисейцев Ю.Л., Панарин И.И., Воронов В.В. Влияние состава на свойства и строение модифицированных цементных композитов // Строительные материалы. 2022. № 9. С. 39–49. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-806-9-39-49>

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

16. Харченко А.И., Алексеев В.А., Харченко И.Я., Баженов Д.А. Структура и свойства с мелкозернистых бетонов на основе композиционных вяжущих // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. Вып. 3. С. 322–331. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2019.3.322-331>
17. Хозин В.Г., Цыганова Е.А. Роль строительной индустрии в реализации федерального проекта «Экономика замкнутого цикла» // Эксперт: теория и практика. 2023. № 1 (20). С. 147–159. https://doi.org/10.51608/26867818_2023_1_147
18. Володченко А.А., Загороднюк Л.Х., Просолова Е.О., Ахмед А.А., Кулик Н.В. Проблема рационального природопользования // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 6. С. 7–10.
19. Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А. Комплексные добавки на основе вторичных ресурсов для модификации цементных композиций // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334. № 1. С. 136–144. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/1/4045>
20. Trofimov B.Y., Mahmudov A.M. The structure and properties of hardened cement paste with modifiers. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020;962:022011. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/962/2/022011>
21. Shahova L.D., Chernositova E.S., Schelokova L.S., Uhaneva N.G. Influence of technological additives on the characteristics of cement powders. In: Digital Technologies in Construction Engineering. Selected Papers. Lecture Notes in Civil Engineering. 2022. p. 259–65. https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_33
22. Козлова В.К., Вольф А.В., Маноха А.М., Кишицкий А.А. Роль карбонатных добавок в процессах гидратации и твердения композиционных портландцементов // Ползуновский альманах. 2021. № 1. С. 74–76.
23. Ilina L., Kudyakov A., Rakov M. Aerated dry mix concrete for remote northern territories. Magazine of Civil Engineering. 2022;(5):11310. <https://doi.org/10.34910/MCE.113.10>
24. Самченко С.В., Каприлов С.С., Дыкин И.В. Оптимизация структуры и свойств порошково-активированного бетона путем применения портландцементов различной дисперсности // Техника и технология силикатов. 2022. Т. 29. № 1. С. 64–74. https://tsilicates.ru/2022_tts1

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ильина Лилия Владимировна – доктор технических наук, профессор кафедры Строительных материалов, стандартизации и сертификации, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), Новосибирск, Россия, nsklika@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8520-4453>

Самченко Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, samchenko@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3523-593X>

Раков Михаил Андреевич – кандидат технических наук, доцент кафедры Строительных материалов, стандартизации и сертификации, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), Новосибирск, Россия, westcoast89@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9032-8138>

Зорин Дмитрий Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры Строительного материаловедения, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, kafSM@mgsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5464-2314>

ВКЛАД АВТОРОВ

Ильина Л.В. – научное руководство, разработка концепции и развитие методологии исследования, обработка и анализ экспериментальных данных, систематизация экспериментальных данных, составление итоговых выводов, литературный обзор.

Самченко С.В. – участие в разработке научной концепции работы, обработка и анализ экспериментальных данных, доработка текста.

Раков М.А. – проведение экспериментальной части, графическое и табличное представление результатов исследования, обработка и анализ экспериментальных данных с применением методов машинного обучения.

Зорин Д.А. – разработка концепции и развитие методологии исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 02.09.2023; одобрена после рецензирования 04.10.2023; принята к публикации 09.10.2023.

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-plagiarism 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 future 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, co-operation 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 actives, 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 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 самолично 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 Авторов.
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 редколлегией 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, редколлегии, 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 редколлегии 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 редколлегии 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 воспроизведимости

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 воспроизведимости 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 редакции, организуя немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Замещивания и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы [Антиплагиат](#). В случае обнаружения многочисленных замещений 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, путем 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 устраниению 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: xxxxxxxxxxxx

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: Sinitzin 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 blurred 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 from (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 высыпает 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) сммотрите 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 наноиндустрии
- 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 наноиндустрии.

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 нанопокрытием; 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 (**Introduction, Methods and Materials, Results, Discussion, Conclusion**), 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: Sinitsin 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 “е-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: xxxxxxxxxxxx

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 – укладываются 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 ссылка 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 (ссылка 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 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 большему 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 представлены другим лицам и организациям.